



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118657** (13) **C2**

(51) МПК (2018.01)

C07F 7/04 (2006.01)**C07F 7/18** (2006.01)**C08K 5/544** (2006.01)**C08L 7/00****C08L 21/00**МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2015 03730	(72) Винахідник(и): Петерле Торстен (DE), Кек Юліа (DE), Ерхардт Заша (DE), Блуме Анке (DE), Рьобен Карен (DE)
(22) Дата подання заявки: 20.04.2015	(73) Власник(и): ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.02.2019	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 14165345.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2012/130885 A1 EP 2 508 559 A1
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 22.04.2014	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 26.10.2015, Бюл.№ 20	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2019, Бюл.№ 4	

(54) ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ АЗОКАРБОНІЛОМ СИЛАНИ**(57) Реферат:**

У заявці описані функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули (I) $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH-C(O)-N=N-R^4$. Їх одержують способом, при здійсненні якого на першій стадії гідрозин формули $H_2N-NH-R^4$ піддають взаємодії з ізоціанатосиланом загальної формули $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NCO$ і на другій стадії одержаний на першій стадії продукт окислюють окислювачем або на першій стадії гідрозин формули $H_2N-NH-R^4$ піддають взаємодії з ацилгалогенідом загальної формули $Cl-C(O)-O-R^5$, на другій стадії одержаний на першій стадії продукт окислюють окислювачем і на третій стадії одержаний на другій стадії продукт піддають взаємодії з аміносиланом загальної формули $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH_2$. Такі силани можуть використовуватися для виготовлення формованих виробів.

UA 118657 C2

Даний винахід належить до функціоналізованих азокарбонілом силанів, їхньому одержанню і їхньому застосуванню.

В DE 102010003387.1 описаний спосіб одержання кремнієвмісних азодикарбамідів взаємодією сполук формули $R^3-X^1-C(O)-N=N-C(O)-X^1-R^4$ зі сполуками формули $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH_2$.

З DE 2704506 відомі сполуки загальної формули $Y-X-CO-N=N-CO-X^1-Z$ і їхнє застосування в гумових сумішах з наповнювачем.

Крім цього, з US 2009/0234066 A1 відомі сполуки загальної формули $A-CO-N=N-CO-Z-G$, які разом із сірковмісними силанами використовуються в ізопреновому каучуку.

З US 2009/0186961 A1 відомі сполуки загальної формули $A-CO-N=N-CO-Z-G$, які разом з апретами використовуються в ізопреновому каучуку.

В US 2009/0216000 і US 2011/282040 описані способи одержання кремнієвмісних сполук, що містять структурний фрагмент $-CO-N=N-CO-$.

Крім цього, в DE 2434426 описаний 1,2,4-триазолін-3,5-діон.

В EP 2508559 описані гумові суміші, що містять певний каучук, оксидний наповнювач і азодикарбамід формули $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH-C(O)-N=N-C(O)-NH-R^1-Si(R^1)_{3-a}(R^2)_a$.

В EP 2552925 описаний спосіб одержання кремнієвмісних азодикарбамідів.

Недолік відомих гумових сумішей, що містять силани, полягає в їхньому незадовільному опорі роздиру.

В основу дійсного винаходу було покладене завдання запропонувати силан, що при його включенні до складу гумової суміші забезпечував би поліпшення її характеристик опору роздиру.

Об'єктом даного винаходу є функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I $(R^1)_3(R^2)_aSi-R^1-NH-C(O)-N=N-R^4$, (I)

де

R^1 у кожному випадку незалежно позначає заміщені або незаміщені алкільні групи з C_1-C_{18} , переважно з C_1-C_{10} , особливо переважно з C_1-C_6 , найбільше переважно з C_1 , циклоалкільні групи з C_5-C_{18} , переважно з C_6 , або арильні групи з C_6-C_{18} , переважно феніл,

R^2 у кожному випадку незалежно позначає $-OH$, заміщену або незаміщену алкоксигрупу з C_1-C_{18} , переважно CH_3-O- , C_2H_5-O- , C_3H_7-O- , $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ або $C_{18}H_{37}-O-$, особливо переважно C_2H_5-O- , циклоалкоксигрупу з $C_{50}-C_{18}$ або групу простого алкілового поліефіру $O(CH_2-CH_2-O)_n-R^3$ або $O(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-R^3$, де n у середньому становить від 1 до 18, а R^3 у кожному випадку незалежно являє собою розгалужений або нерозгалужений, насичений або ненасичений одновалентний вуглеводневий ланцюг з C_1-C_{32} ,

R^1 позначає розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/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_1-C_7 , що необов'язково може бути заміщена $F-$, $Cl-$, $Br-$, $I-$, CN або $HS-$,

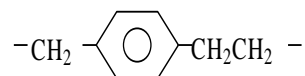
а позначає число 1, 2 або 3,

R^4 позначає заміщений або незаміщений арил, переважно феніл, галогензаміщений феніл, наприклад хлорфеніл, бромфеніл або йодфеніл, толіл, алкоксифеніл, наприклад метоксифеніл, о-, м- або п-нітрофеніл, або заміщений або незаміщений алкіл, переважно метил, етил, пропіл, бутіл, ізобутіл, трет-бутіл, нітротетил, нітроетил, нітропропіл, нітробутіл або нітроізобутіл.

У кращому варіанті R^2 може являти собою етоксигрупу, а індекс a позначає 3.

У більш кращому варіанті R^4 може являти собою феніл, п-нітрофеніл або трет-бутіл.

У кращому варіанті R^1 може являти собою $-H_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(C_2H_5)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$,



$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

або $-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-$.

Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I у кращому варіанті можуть являти собою $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2-NH-CO-N=N$ -феніл, $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_2-NH-CO-N=N$ -феніл, $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-NH-CO-N=N$ -феніл, $(CH_3O)_3Si-CH_2-NH-CO-N=N$ -феніл, $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_2-$

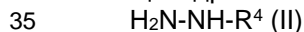
NH-CO-N=N-феніл, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH-CO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})-\text{CH}_2-\text{NHCO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})-(\text{CH}_2)_2\text{NH-CO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})-(\text{CH}_2)_3\text{NH-CO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2-\text{CH}_2-\text{NH-CO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2-(\text{CH}_2)_2\text{NH-CO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2-(\text{CH}_2)_3\text{NH-CO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-феніл}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})-\text{CH}_2\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2-\text{CH}_2\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-(п-нітрофеніл)}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-H-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-C}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-C}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{-NH-CO-N=N-C}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-CO-N=N-C}(\text{CH}_3)_3$ або $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-N=N-C}(\text{CH}_3)_3$.

Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I можуть являти собою суміш із функціоналізованими азокарбонілом силанами загальної формули I і додатково олігомерами, одержуваними шляхом гідролізу або конденсації функціоналізованих азокарбонілом силанів загальної формули I.

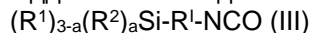
Об'єктом винаходу є також перший спосіб одержання пропонованих у винаході функціоналізованих азокарбонілом силанів загальної формули I



що відрізняється тим, що на першій стадії гідразин формули II



піддають взаємодії з ізоціанатосиланом загальної формули III



і на другій стадії одержаний на першій стадії продукт окислюють окислювачем, при цьому R^1 , R^2 , R^4 , R^1 і а мають зазначені вище значення.

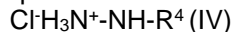
Першу стадію першого способу можна здійснювати в атмосфері інертного газу, наприклад азоту або аргону.

Першу стадію першого способу можна здійснювати при температурі в межах від -50 до 50 °C, переважно від -10 до 25 °C, особливо переважно від 0 до 15 °C.

Першу стадію першого способу можна здійснювати протягом 5-500 хв, переважно 60-300 хв.

Першу стадію першого способу можна здійснювати в розчиннику, наприклад дихлорметані, етилацетаті, пентані або воді, або під час відсутності розчинника.

На першій стадії першого способу для утворення гідразину формули II in situ можна використати HCl-сіль гідразину формули IV



разом з основою, наприклад піридином або NaOH.

Другу стадію першого способу можна здійснювати в атмосфері інертного газу, наприклад азоту або аргону.

Другу стадію першого способу можна здійснювати при температурі в межах від -50 до 50 °C, переважно від -10 до 25 °C, особливо переважно від 0 до 25 °C.

Другу стадію першого способу можна здійснювати протягом 5-300 хв, переважно 60-210 хв.

Другу стадію першого способу можна здійснювати в розчиннику, наприклад дихлорметані, етилацетаті, пентані або воді, або під час відсутності розчинника.

Як окислювач на другій стадії першого способу можна використати NaOCl, бром, N-бромсукцинімід, надюстову кислоту, 1,3-дибром-5,5-диметилгідантоїн або (мета)періодат тетрабутиламоній.

Окислення на другій стадії першого способу можна здійснювати в присутності основи, наприклад карбонату натрію, піридину або імідазолу, або в присутності буферного розчину.

Об'єктом винаходу є також другий спосіб одержання пропонованих у винаході функціоналізованих азокарбонілом силанів загальної формули I

5 $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^I-NH-C(O)-N=N-R^4$, (I)

що відрізняється тим, що на першій стадії гідразин формули II

$H_2N-NH-R^4$ (II)

піддають взаємодії з ацилгалогенідом загальної формули V

$Cl-C(O)-O-R^5$, (V)

10 на другій стадії одержаний на першій стадії продукт окислюють окислювачем і на третій стадії одержаний на другій стадії продукт піддають взаємодії з аміносиланом загальної формули (VI)

$(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^I-NH_2$, (VI)

15 при цьому R^1 , R^2 , R^4 , R^I і a мають зазначені вище значення, а R^5 позначає арил або C_{1-30} алкіл, переважно CH_3 , CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$ або $CH(CH_3)_2$.

Першу стадію другого способу можна здійснювати в атмосфері інертного газу, наприклад азоту або аргону.

Першу стадію другого способу можна здійснювати при температурі в межах від -50 до 50 °C, переважно від -10 до 25 °C, особливо переважно від -5 до 15 °C.

20 Першу стадію другого способу можна здійснювати протягом 5-300 хв, переважно 30-180 хв.

Першу стадію другого способу можна здійснювати в розчиннику, наприклад ацетонітрилі, дихлорметані, етилацетаті, пентані або воді, або під час відсутності розчинника.

Першу стадію другого способу можна здійснювати в присутності основи, наприклад піридину, імідазолу або карбонату натрію.

25 На першій стадії другого способу для утворення гідразину формули II *in situ* можна використати HCl-сіль гідразину формули IV

$Cl-H_3N^+-NH-R^4$ (IV)

разом з основою, наприклад піридином або NaOH.

30 Другу стадію другого способу можна здійснювати в атмосфері інертного газу, наприклад азоту або аргону.

Другу стадію другого способу можна здійснювати при температурі в межах від -25 до 50 °C, переважно від -10 до 25 °C, особливо переважно від 0 до 20 °C.

Другу стадію другого способу можна здійснювати протягом 5-300 хв, переважно 60-210 хв.

35 Другу стадію другого способу можна здійснювати в розчиннику, наприклад дихлорметані, пентані, етилацетаті, етанолі, оцтовій кислоті або воді, або під час відсутності розчинника.

Як окислювач на другій стадії другого способу можна використати бром, N-бромсукцинімід, надोцтову кислоту, пероксимонсульфат калію, NaOCl, 1,3-дибром-5,5-диметилгідантоїн або (мета)періодат тетрабутиламонію.

40 Окислення на другій стадії другого способу можна здійснювати в присутності основи, переважно карбонату натрію, піридину або імідазолу.

Третю стадію другого способу можна здійснювати в атмосфері інертного газу, наприклад азоту або аргону.

Третю стадію другого способу можна здійснювати при температурі в межах від -25 до 50 °C, переважно від -10 до 25 °C, особливо переважно від -5 до 15 °C.

45 Третю стадію другого способу можна здійснювати протягом 5-300 хв, переважно 30-200 хв.

Третю стадію другого способу можна здійснювати в розчиннику, наприклад ацетонітрилі, дихлорметані, етилацетаті, пентані або воді, або під час відсутності розчинника.

Об'єктом винаходу є також гумові суміші, що відрізняються тим, що вони містять

50 (А) щонайменше один каучук, вибраний із групи, що включає співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ), співполімер етилену із пропіленом (СКЕП), хлоропреновий каучук (ХК), хлорполіетилен (ХП), хлорований співполімер ізобутену й ізопрену (хлорбутилкаучук) (СКІІХ), хлорсульфований поліетилен (ХСПЕ), співполімер етилену з вінілацетатом (ЕАМ), співполімер алкілакрилату (СAA), поліефіроуретан зі складноефірними групами (AU), поліефіроуретан із простими ефірними групами (EU), бромований співполімер ізобутену й ізопрену (бромбутилкаучук) (СКІІБ), поліхлортрифторетилен (CFM), співполімер ізобутену й ізопрену (бутилкаучук, СКІІ), ізобутеновий каучук (ІМ), поліізопрен (СКІ), термопластичний поліефіроуретан зі складноефірними групами (YAU), термопластичний поліефіроуретан із простими ефірними групами (YEU), кремнійорганічний каучук з метильними групами в полімерному ланцюзі (MQ), гідрований бутадієн-нітрильний каучук (СКНГ), бутадієн-нітрильний каучук (СКН) і карбоксилатний бутадієн-нітрильний каучук (СКНК), переважно

співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ),

(Б) щонайменше один оксидний наповнювач і

(В) щонайменше один функціоналізований азокарбонілом силан загальної формули I

$(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH-C(O)-N=N-R^4$, (I)

5 де R^1 , R^2 , R^4 , R^1 і a мають зазначені вище значення.

Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I можна додавати в процес змішання в чистому вигляді або ж можна додавати у вигляді абсорбованому на інертному органічному або неорганічному носії або в попередньо прореагованому з органічним або неорганічним носієм вигляді. Як приклад кращих носіїв можна назвати осадовий або колоїдний діоксид кремнію, воски, термопласти, природні або синтетичні силікати, природні або синтетичні оксиди, такі як оксид алюмінію, або технічний вуглець різних типів. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I можна також додавати в процес змішання в попередньо прореагованому із застосовуваним оксидним наповнювачем у вигляді.

15 Як приклад кращих восків можна назвати воски з температурою плавлення, інтервалом температур плавлення або інтервалом температур розм'якшення від 50 до 200 °C, переважно від 70 до 180 °C, особливо переважно від 90 до 150 °C, найбільш переважно від 100 до 120 °C. Застосовувані воски можуть являти собою олефінові воски. Застосовувані воски можуть містити насичені й ненасичені вуглеводневі ланцюги. Застосовувані воски можуть містити полімери або олігомери, переважно бутадієн-стирольний каучук емульсійної полімеризації (Е-СКК) і/або бутадієн-стирольний каучук, одержаний полімеризацією в розчині (Р-СКК). Застосовувані воски можуть містити алкани з довгим ланцюгом і/або карбонові кислоти з довгим ланцюгом. Застосовувані воски можуть містити співполімер етилену з вінілацетатом і/або полівінілові спирти.

25 Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I можна додавати в процес змішування у вигляді фізичної суміші з органічною речовиною або у вигляді фізичної суміші із сумішшю органічних речовин. Така органічна речовина може являти собою або така суміш органічних речовин може містити полімери або олігомери. Подібні полімери або олігомери можуть являти собою гетероатомвмісні полімери або олігомери, наприклад співполімер етилену з вініловим спиртом і/або полівінілові спирти.

30 У пропонованих у винаходах гумових сумішах можна використати наступні оксидні наповнювачі:

– аморфний діоксид кремнію, одержуваний, наприклад, шляхом осадження розчинів силікатів (осадовий діоксид кремнію) або шляхом полум'яного гідролізу галогенідів кремнію (колоїдний діоксид кремнію). Питома поверхня аморфного діоксиду кремнію (питома поверхня, обумовлена методом Брунауера-Еммета-Теллера по адсорбції азоту (БЕТ-поверхня)) може становити від 5 до 1000 м²/г, переважно від 20 до 400 м²/г, а розмір його первинних часток може становити від 10 до 400 нм. Діоксид кремнію при необхідності може бути також представлений у вигляді змішаного оксиду з іншими оксидами металів, такими як оксиди Al, оксиди Mg, оксиди Ca, оксиди Ba, оксиди Zn і оксиди титану;

40 - синтетичні силікати, такі як силікат алюмінію або силікати лужноземельних металів, такі як силікат магнію або силікат кальцію. БЕТ-поверхня синтетичних силікатів може становити від 20 до 400 м²/г, а діаметр їхніх первинних часток може становити від 10 до 400 нм;

- синтетичні або природні оксиди алюмінію й синтетичні або природні гідроксиди алюмінію;

- природні силікати, такі як каолін і діоксид кремнію інших типів, що зустрічаються в природі;

45 - скловолокно й скловолокнисті продукти (скловолокнисті мати, складжуги) або скляні мікрокульки.

У деяких випадках може виявитися кращим використати аморфний діоксид кремнію, одержаний осадженням розчинів силікатів (осадовий діоксид кремнію) з БЕТ-поверхнею від 20 до 400 м²/г. Кількості, у яких можна використати аморфний діоксид кремнію, становлять від 5 до 50 мас. частин у кожному випадку в перерахуванні на 100 частин каучуку.

Зазначені вище наповнювачі можна використати індивідуально або в суміші. В одному з особливо кращих варіантів гумові суміші можуть містити оксидні наповнювачі в кількості від 10 до 150 мас. частин, при необхідності разом з технічним вуглецем у кількості від 0 до 100 мас. частин, а також функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I у кількості від 1 до 20 мас. частин, у кожному випадку в перерахуванні на 100 мас. частин каучуку.

До числа додаткових наповнювачів, які можна використати в пропонованих у винаході гумових сумішах, відносяться технічний вуглець (сажа) різних сортів, такий як полум'яна сажа, груба сажа, газова сажа або термічна сажа, або синтетичні або природні карбонати кальцію, такі як саджений карбонат кальцію. БЕТ-поверхня технічного вуглецю подібних сортів може становити від 20 до 200 м²/г. При необхідності технічний вуглець може також містити

гетероатоми, такі як Si.

Кращим матеріалом для приготування пропонованих у винаході гумових сумішей є співполімер етилену із пропіленом (СКЕП) і дієновим мономером (СКЕПТ), де співполімер може містити третій мономер (потрійний етилен-пропіленовий співполімер). Пропоновані у винаході гумові суміші додатково можуть містити натуральний каучук або синтетичні каучуки. Кращі для застосування в цих цілях синтетичні каучуки описані, наприклад, в W. Hofmann у довіднику Kautschuktechnologie, з Genter Verlag, Stuttgart, 1980. До них відносяться, зокрема, полібутадієн (СКД), поліізопрен (СКІ), співполімери стиrolу й бутадієну (СКС), наприклад бутадієн-стирольний каучук емульсійної полімеризації (Е-СКС) або бутадієн-стирольний каучук, одержуваний полімеризацією в розчині (Р-СКС), із вмістом стиrolу від 1 до 60 мас. %, переважно від 2 до 50 мас. %, особливо переважно від 10 до 40 мас. %, найбільше переважно від 15 до 35 мас. %, хлоропрен (ХП), співполімери ізобутилену й ізопрену (СКІІ), співполімери бутадієну й акрилонітрилу (СКН) із вмістом акрилонітрилу від 5 до 60 мас. %, переважно від 10 до 50 мас. %, особливо переважно від 10 до 45 мас. %, найбільше переважно від 19 до 45 мас. %, частково або повністю гідрований бутадієн-нітрильний каучук (СКНГ), вищезгадані каучуки, що додатково містять функціональні групи, такі, наприклад, як карбоксигрупи, силанольні групи або епоксигрупи, наприклад епоксидований натуральний каучук, функціоналізований карбоксигрупами СКН або функціоналізований силанольними групами (-SiOH), відповідно силілалкоксигрупами (-Si-OR) СКС, або суміш зазначених каучуків.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть містити додаткові інгредієнти, такі як прискорювачі реакції, антиоксиданти (засоби проти старіння), термостабілізатори, світлостабілізатори, антиозонанти, технологічні добавки, пластифікатори, речовини для підвищення клейкості, пороутворювачі, барвники, пігменти, воски, розріджувачі, органічні кислоти, інгібітори, оксиди металів, а також активатори, такі як триетаноламін або гексантріол.

Пропонована у винаході гумова суміш може додатково містити інші силани. До таких додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать меркаптоорганілсилани, що містять етоксисилільні групи, і/або тіоціанатоорганілсилани, що містять етоксисилільні групи, і/або блоковані меркаптоорганілсилани, що містять етоксисилільні групи, і/або полісульфідні алкоксисилани, що містять етоксисилільні групи.

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, меркаптоорганіл(алкоксисилани) з $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ або $C_{18}H_{37}-O-$ групою біля атома кремнію.

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, тіоціанатоорганіл(алкоксисилани) з $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ або $C_{18}H_{37}-O-$ групою біля атома кремнію.

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, блоковані меркаптоорганіл(алкоксисилани) з $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ або $C_{18}H_{37}-O-$ групою біля атома кремнію.

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, блоковані меркаптоорганіл(алкоксисилани) з біфункціональними спиртами (діолами) біля атома кремнію (наприклад, продукт NXT Low або NXT Ultra-Low фірми General Electric).

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, полісульфідні алкоксисилани з $C_8H_{17}-O-$, $C_{10}H_{21}-O-$, $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$ або $C_{18}H_{37}-O-$ групою біля атома кремнію.

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, полісульфідні алкоксисилани формули $Et-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_2-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$, $Et-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_3-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$ або $Et-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_4-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$.

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, 3-меркаптопропіл(триетоксисилан) (наприклад, продукт Si 263 фірми Evonik Industries AG), 3-тіоціанатопропіл(триетоксисилан) (наприклад, продукт Si 264 фірми Evonik Industries AG), біс-(триетоксисилілпропіл)полісульфід (наприклад, продукт Si 69 фірми Evonik Industries AG), а також біс-(триетоксисилілпропіл)дисульфід (наприклад, продукт Si 266 фірми Evonik Industries AG).

До додаткових силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході гумових сумішей, належать, зокрема, меркаптоорганілсилани, що містять алкілполіефіроспирти (наприклад, продукт Si 363 фірми Evonik Industries AG), і/або тіоціанатоорганілсилани, що містять алкілполіефіроспирти, і/або блоковані меркаптоорганілсилани, що містять

алкілполіефіроспирти, і/або полісульфідні силани, що містять алкілполіефіроспирти.

З урахуванням економічних аспектів або з урахуванням особливостей технології переробки каучуку може виявитися доцільним мінімізувати необхідність у застосуванні додаткових силанів або їхньої необхідної кількості.

Зазначені вище додаткові інгредієнти гумових сумішей можна застосовувати у звичайних кількостях, що залежать, крім іншого, від призначення гумової суміші. Як правило, такі кількості залежно від застосовуваної технологічної добавки становлять від 0,001 до 50 мас. %, переважно від 0,001 до 30 мас. %, особливо переважно від 0,01 до 30 мас. %, найбільше переважно від 0,1 до 30 мас. %, у перерахуванні на масу каучуку (част./100 част. каучуку).

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть являти собою вулканізовані сіркою гумові суміші.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть являти собою гумові суміші, що зшивають перексидом.

Як агентів, що зшивають, можна використати сірку або сполуки-донори сірки. Сірку можна використати в кількості від 0,1 до 10 мас. %, переважно від 0,1 до 5 мас. %, у перерахуванні на масу каучуку.

Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I можна використати як підсилювач адгезії між неорганічними матеріалами (наприклад, скляними кульками, скляною крихтою, скляними поверхнями, скловолоком, металами, оксидними наповнювачами, діоксидом кремнію) і органічними полімерами (наприклад, термореактопластами, термопластами, еластомерами) або як агент, що зшиває, і модифікатор поверхні для оксидних поверхонь. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I можна далі використати як апрети у наповнених гумових сумішах, як приклад яких можна назвати гумові суміші для виготовлення ущільнень.

З урахуванням економічних аспектів або з урахуванням особливостей технології переробки каучуку може виявитися доцільним мінімізувати необхідність у застосуванні додаткових інгредієнтів гумових сумішей або необхідної кількості таких інгредієнтів гумових сумішей.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть, крім того, містити прискорювачі вулканізації.

Прискорювачі вулканізації можна використати в кількості від 0,1 до 10 мас. %, переважно від 0,1 до 5 мас. %, у перерахуванні на масу застосовуваного каучуку.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть також містити

(Г) тіурамсульфід як прискорювач і/або карбамат як прискорювач, і/або меркаптобензотриазол, і/або дитіофосфат, і/або відповідні цинкові солі,

(Д) при необхідності азотовмісний співактиватор і

(Е) при необхідності інші інгредієнти.

Об'єктом винаходу є далі спосіб готування пропонованих у винаході гумових сумішей, що відрізняється тим, що між собою змішують щонайменше один каучук, вибраний із групи, що включає співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ), співполімер етилену із пропіленом (СКЕП), хлоропреновий каучук (ХК), хлорполіетилен (ХП), хлорований співполімер ізобутену й ізопрену (хлорбутилкаучук) (СКІІХ), хлорсульфований поліетилен (ХСПЕ), співполімер етилену з вінілацетатом (ЕАМ), співполімер алкілакрилату (АХП), поліефіроуретан зі складноефірними групами (АУ), поліефіроуретан із простими ефірними групами (ЕУ), бромований співполімер ізобутену й ізопрену (бромбутилкаучук) (СКІІБ), поліхлортрифторетилен (СФМ), співполімер ізобутену й ізопрену (бутилкаучук, СКІІ), ізобутеновий каучук (ІМ), поліізопрен (СКІ), термопластичний поліефіроуретан зі складноефірними групами (YAU), термопластичний поліефіроуретан із простими ефірними групами (YEU), кремнійорганічний каучук з метильними групами в полімерному ланцюзі (MQ), гідрований бутадієн-нітрильний каучук (СКНГ), бутадієн-нітрильний каучук (СКН) і карбоксилатний бутадієн-нітрильний каучук (СКНК), переважно співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ), щонайменше один оксидний наповнювач і щонайменше один функціоналізований азокарбонілом силан загальної формули I.

Пропонований у винаході спосіб можна здійснювати при температурі вище 25 °С. Пропонований у винаході спосіб можна, зокрема, здійснювати при температурі в межах від 80 до 220 °С, переважно від 100 до 200 °С, особливо переважно від 110 до 180 °С.

Пропонований у винаході спосіб можна здійснювати в безперервному або періодичному режимі.

Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I, а також наповнювачі можна додавати при температурі суміші в межах від 100 до 220 °С. Однак їх можна додавати й при більш низькій температурі, що становить від 40 до 100 °С, наприклад, разом з додатковими інгредієнтами гумових сумішей.

Процес змішання каучуків з наповнювачем, з можливо використовуваними додатковими інгредієнтами гумових сумішей і з функціоналізованими азокарбонілом силанами загальної формули I можна здійснювати у звичайних змішувальних пристроях, таких як вальці, гумозмішавачі закритого типу й шнекові змішувачі. Звичайно такі гумові суміші можна приготувати в гумозмішувачах закритого типу, при цьому спочатку на одній або декількох послідовних термомеханічних стадіях змішування каучуку, наповнювач, функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I і інші додаткові інгредієнти гумових сумішей змішують при температурі в інтервалі від 100 до 180 °C. При цьому послідовність і момент додавання окремих компонентів можуть впливати на властивості одержуваної гумової суміші. Потім з одержаною таким шляхом гумовою сумішшю можна змішувати агенти, що зшивають, звичайно в змішувачі закритого типу або на вальцях при температурі в інтервалі від 40 до 110 °C, з одержанням невулканізованої гумової суміші, так званої сирої суміші, що піддають подальшій переробці на наступних технологічних стадіях, таких, наприклад, як формування й вулканізація.

Вулканізацію пропонованих у винаході гумових сумішей можна здійснювати при температурі в інтервалі від 80 до 220 °C, переважно від 130 до 190 °C, при необхідності під тиском у межах від 10 до 200 бар.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть використовуватися для виготовлення ущільнень, вібраторів, жолобків для піднімальних шибок, радіаторів, садових шлангів і шлангів для побутової техніки, труб, прокладок, привідних ременів, електроізоляції, дифузорів гучномовців, виробів, використовуваних у з'єднувачах електричних кабелів, профілів, зовнішніх оболонок електричних проводів, покрівельних мембран, геомембран, гумовотехнічних виробів, еластифікаторів для пластмас, термопластів, вулканізаторів і багатьох інших продуктів. Пропоновані у винаході гумові суміші можуть використовуватися для виготовлення ущільнень, що охороняють від атмосферних опадів, для будь-яких транспортних засобів. До таких ущільнень належать ущільнювачі дверей, ущільнювачі скла, ущільнювачі кришок багажних відсіків і ущільнювачі кришок моторних відсіків. Пропоновані у винаході гумові суміші можуть використовуватися для виготовлення шлангів і трубок систем циркуляційного охолодження на автомобілях. Крім цього, пропоновані у винаході гумові суміші можуть використовуватися для виготовлення трубок для подачі наддувного повітря в компресорні двигуни внутрішнього згоряння.

Об'єктом винаходу є далі формування виробу, що виготовляють із пропонованої у винаході гумової суміші шляхом вулканізації.

Перевага пропонованих у винаході гумових сумішей складається в наявності в них покращених характеристик опору роздиру.

Приклади

У гумових сумішах використали наступні сполуки:

- 3-ізоціанатопропіл(триетоксисилан) фірми ABCR;

- етилхлорформіат і ізопропілхлорформіат фірми Isochem;

- 3-амінопропіл(триетоксисилан) фірми Evonik Industries AG;

- фенілгідазин, розчин гіпохлориту натрію (13 %-ний), бром, N-бромсукцинімід, піридин, етанол, пентан, етилацетат, трет-бутилметиловий ефір, дихлорметан, Oxone®, розчин надощтової кислоти (39 %-ний в оцтовій кислоті), 4-нітрофенілгідазин, гідроксид натрію, гідрохлорид трет-бутилгідазину фірми Aldrich;

- Lutensol TO 5 (етоксильований ізотридеканол) фірми BASF;

- ацетонітрил і силікагель фірми Merck.

Приклад 1. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

а) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-NH-NH$ -фенілу

178,5 г (1,6 моль) фенілгідазину в атмосфері аргону розчиняли в 2000 мл етилацетату й охолоджували до 10 °C. Далі до перемішаного протягом 120 хв розчину додавали 416,6 г (1,6 моль) 3-ізоціанатопропіл(триетоксисилану) таким чином, щоб температура залишалася в межах від 5 до 15 °C. Після цього видаляли охолоджуючу ванну, суспензії давали нагрітися до кімнатної температури й перемішували протягом 150 хв. Потім суміш концентрували під зниженим тиском при 40 °C. Далі додавали 2000 мл пентану. Тверду речовину, що випала в осад, відфільтровували, промивали пентаном і сушили під вакуумом. Одержаний таким шляхом продукт являв собою білу тверду речовину (492,22 г, 87 %) із чистотою за даними ЯМР-спектроскопії більше 95 мол. %.

б) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

В атмосфері аргону 178 г (0,5 моль) продукту із приклада 1а змішували з 79,1 г (1 моль) піридину й 650 мл дихлорметану й перемішували при 0 °C. Далі протягом 120 хв додавали

розчин 79,9 г (0,5 моль) бром у в 150 мл дихлорметану, підтримуючи температуру в межах від 0 до 10 °С. Після цього видаляли охолоджуючу ванну й суміш перемішували ще протягом 150 хв. Потім на роторному випарнику при 40 °С під вакуумом видаляли летучі сполуки. Далі додавали 300 мл трет-бутилметилового ефіру й відфільтровували осад. Фільтрат концентрували під зниженим тиском (до 0,2 мбар), одержуючи продукт у вигляді червоного масла (171 г, 97 %) із чистотою за даними ЯМР-спектроскопії більше 90 мол. %.

Приклад 2. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

а) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-NH-NH$ -фенілу

Розчин 5,2 г (50 ммоль) фенілгідразину в 40 мл води охолоджували в атмосфері аргону до 5 °С. Далі протягом 120 хв додавали 12,3 г (50 ммоль) ізоціанатопропіл(триетоксисилану), підтримуючи температуру в межах від 0 до 10 °С. Тверда речовину, що випала в осад, збирали шляхом фільтрації, промивали водою й сушили під вакуумом. Одержаний таким шляхом продукт (15,5 г, 87 %) являв собою білу тверду речовину із чистотою більше 85 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

б) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

У колбу в атмосфері аргону додавали навішення продукту із прикладу 2а масою 17,8 г (50 ммоль) і навішення карбонату натрію масою 5,3 г (50 ммоль). Далі додавали 50 мл дихлорметану, суміш перемішували й охолоджували до 5 °С. Потім протягом 60 хв малими порціями додавали в цілому 9,0 г (50 ммоль) N-бромсукциніміду, підтримуючи температуру в межах від 0 до 10 °С. Реакційну суміш перемішували протягом 120 хв при кімнатній температурі. Після цього видаляли розчинник під зниженим тиском і залишок розчиняли в суміші з 20 мл дихлорметану й 80 мл пентану. Тверді речовини видаляли шляхом фільтрації. Фільтрат концентрували під зниженим тиском (до 0,2 мбар). Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (12,1 г, 69 %) із чистотою більше 70 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії). Інші 20 мол. % доводилися на димеризовані або олігомеризовані структури цільової сполуки.

Приклад 3. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -феніли

54,1 г (0,5 моль) фенілгідразину в атмосфері аргону розчиняли в 1000 мл етилацетату й охолоджували до 10 °С. Далі до перемішаного розчину протягом 120 хв додавали 123,7 г (0,5 моль) 3-ізоціанатопропіл(триетоксисилану), підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С. Суспензію перемішували протягом ще 150 хв, після чого додавали 40,0 г (0,5 моль) піридину. Потім протягом 30 хв малими порціями додавали в цілому 89,9 г (0,5 моль) N-бромсукциніміду, підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С. Після цього видаляли охолоджуючу ванну, суспензії давали нагрітися до кімнатної температури й перемішували протягом 120 хв. Розчинник видаляли під зниженим тиском і залишок розчиняли в суміші з 200 мл дихлорметану й 800 мл пентану. Тверді речовини видаляли шляхом фільтрації. Фільтрат концентрували під зниженим тиском (до 0,2 мбар). Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (169 г, 96 %) із чистотою більше 90 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

Приклад 4. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

а) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-NH-NH$ -фенілу

178,5 г (1,6 моль) фенілгідразину в атмосфері аргону розчиняли в 2000 мл етилацетату й охолоджували до 10 °С. Далі до перемішаного протягом 120 хв розчину додавали 416,6 г (1,6 моль) 3-ізоціанатопропіл(триетоксисилану), підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С. Після цього видаляли охолоджуючу ванну, суспензії давали нагрітися до кімнатної температури й перемішували протягом 150 хв. Розчинник видаляли під зниженим тиском і концентрат обробляли 2000 мл пентану. Потім відфільтровували осад, промивали його пентаном і сушили під вакуумом з одержанням цільової сполуки у вигляді білої твердої речовини (492,2 г, 87 %) із чистотою більше 95 мол. %.

б) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

17,8 г (50 ммоль) продукту із прикладу 4а, 80 мл толуолу, 15 г 0,05-молярного буферного розчину (цитрат натрію в лимонній кислоті, рН 5), 0,2 г (2,5 ммоль) піридину й 0,3 г (2,5 ммоль) броміду натрію перемішували в колбі в атмосфері аргону й охолоджували до 2 °С. Далі протягом 120 хв додавали 35,5 г (62 ммоль) розчину гіпохлориту натрію (13 %-ного), підтримуючи температуру в межах від 0 до 10 °С. Реакційну суміш перемішували протягом 90 хв при кімнатній температурі. Фази розділяли й водну фазу екстрагували толуолом. Об'єднані органічні фази сушили над сульфатом магнію й фільтрували. Фільтрат концентрували під зниженим тиском (до 0,2 мбар). Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (14,4 г, 81 %) із чистотою більше 64 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії). 12 мол. % доводилися на димеризовані або олігомеризовані структури цільової сполуки, а близько 20 % доводилися на непрореагований вихідний матеріал і його димеризовані й олігомеризовані

структури.

Приклад 5. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

а) Одержання $Et-C(=O)-NH-NH$ -фенілу (аналогічно J. Chem. Soc. (C), 1970, 26)

Розчин 324 г (3 моль) фенілгідрозину й 240 г (3 моль) піридину в 1800 мл води при
5 перемішуванні охолоджували до 2 °С. Далі при інтенсивному перемішуванні по краплях
додавали 336 г (3 моль) етилхлорформіату, підтримуючи температуру в межах від 0 до 15 °С.
По завершенні такої процедури додавання суспензію перемішували протягом 60 хв при
кімнатній температурі. Тверду речовину, що випала в осад, збирали шляхом фільтрації,
промивали водою й сушили під вакуумом (до 0, 2 мбар, 55 °С). Одержаний таким шляхом
10 продукт (464 г, 86 %) являв собою брудно-білу тверду речовину із чистотою більше 95 мол. %
(за даними ЯМР-спектроскопії) і температурою плавлення 72 °С.

б) Одержання $Et-C(=O)-N=N$ -фенілу

До перемішуваного розчину 4,5 г (25 ммоль) 1-етоксикарбоніл-2-фенілгідрозину в 50 мл
80 %-ній оцтовій кислоті протягом 15 хв дозували 6,1 г 39 %-ного розчину надоцтової кислоти в
15 оцтовій кислоті, підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С. Суміші при її перемішуванні
давали нагрітися до кімнатної температури протягом наступних 120 хв. Після цього на
ротаторному випарнику під зниженим тиском видаляли летучі сполуки. Залишок розчиняли в 100
мл етилацетату, промивали водою (3 рази, порціями по 100 мл), сушили над сульфатом
магнію й фільтрували. Після цього розчинник видаляли під зниженим тиском (до 0,2 мбар) з
20 одержанням цільової сполуки у вигляді червоної рідини (3,9 г, 88 %) із чистотою більше 95
мол. %.

в) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

В атмосфері аргону 2,2 г (10 ммоль) 3-амінопропіл(триетоксисилану) розчиняли в 50 мл
пентану й при перемішуванні охолоджували до 5 °С. Далі протягом 15 хв при температурі в
25 межах від 5 до 15 °С додавали 1,9 г (10 ммоль) продукту із приклада 5б. Після цього видаляли
охолоджуючу ванну й суміш перемішували протягом 120 хв. Потім видаляли пентан і етанол під
зниженим тиском (до 0,2 мбар). Одержаний таким шляхом продукт (3,5 г, 98 %) являв собою
червоне масло із чистотою більше 85 мол. %.

Приклад 6. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

а) Одержання $Et-C(=O)-NH-NH$ -фенілу (аналогічно J. Chem. Soc. (C), 1970, 26)

324 г (3 моль) фенілгідрозину й 240 г (3 моль) піридину при перемішуванні розчиняли в 1800
мл води. Розчин охолоджували до 2 °С, після чого протягом 60 хв по краплях додавали 336 г (3
моль) етилхлорформіату, підтримуючи температуру в межах від 0 до 15 °С. По завершенні такої
процедури додавання суспензію перемішували протягом 60 хв при кімнатній температурі.
35 Тверду речовину, що випала в осад, збирали шляхом фільтрації, промивали водою й сушили
під вакуумом (до 0, 2 мбар, 55 °С). Одержаний таким шляхом продукт (464 г, 86 %) являв собою
брудно-білу тверду речовину із чистотою більше 95 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії) і
температурою плавлення 72 °С.

б) Одержання $Et-C(=O)-N=N$ -фенілу

4,5 г (25 ммоль) продукту із приклада 6а додавали до суміші з 75 мл води й 75 мл етанолу.
40 Суміш охолоджували до 10 °С і перемішували. Далі протягом 30 хв порціями додавали 15,4 г
(25 ммоль) продукту Oxone®, підтримуючи температуру в межах від 10 до 20 °С. Суміші при її
перемішуванні давали нагрітися до кімнатної температури протягом наступних 180 хв. Потім
суміш концентрували під зниженим тиском з одержанням залишку об'ємом приблизно 60 мл, що
45 екстрагували петролейним ефіром (3 рази, порціями по 50 мл). Об'єднані органічні фази
промивали насиченим водним розчином хлориду натрію, сушили над сульфатом магнію й
фільтрували. Після цього розчинник видаляли під зниженим тиском (до 0,2 мбар) з одержанням
цільової сполуки у вигляді червоної рідини (3,8 г, 86 %) із чистотою більше 95 мол. %.

в) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

В атмосфері аргону 2,2 г (10 ммоль) 3-амінопропіл(триетоксисилану) при перемішуванні
розчиняли в 50 мл пентану й охолоджували до 5 °С. Далі протягом 15 хв порціями додавали 1,9
г (10 ммоль) етил-2-фенілдіазенкарбоксилату, підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С.
Суміші при її перемішуванні давали нагрітися до кімнатної температури протягом наступних 120
хв. Після цього на ротаторному випарнику під зниженим тиском (до 0,2 мбар) видаляли летучі
55 сполуки. Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (3,5 г, 98 %) із
чистотою більше 85 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

Приклад 7. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

а) Одержання $Et-C(=O)-NH-NH$ -фенілу (аналогічно J. Chem. Soc. (C) 1970, 26)

324 г (3 моль) фенілгідрозину й 240 г (3 моль) піридину при перемішуванні розчиняли в 1800
60 мл води. Розчин охолоджували до 2 °С, після чого протягом 60 хв по краплях додавали 336 г (3

моль) етилхлорформіату, підтримуючи температуру в межах від 0 до 15 °С. По завершенні такої процедури додавання суспензію перемішували протягом 60 хв при кімнатній температурі. Тверду речовину, що випала в осад, збирали шляхом фільтрації, промивали водою й сушили під вакуумом (до 0, 2 мбар, 55 °С). Одержаний таким шляхом продукт (464 г, 86 %) являв собою брудно-білу тверду речовину із чистотою більше 95 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії) і температурою плавлення 72 °С.

б) Одержання Et-C(=O)-N=N-фенілу

До перемішаного розчину 108 г (0,6 моль) етил-2-фенілгідазинкарбоксилату в 900 мл етилацетату додавали розчин 6,2 г (60 ммоль) броміду натрію в 20 мл води. Суміш охолоджували до 10 °С. Далі протягом 30 хв додавали 429 г (0,75 ммоль) розчину гіпохлориту натрію (13 %-ного), підтримуючи температуру в межах від 10 до 20 °С. Реакційну суміш перемішували протягом 120 хв при кімнатній температурі. Фази розділяли, органічну фазу промивали насиченим розчином хлориду натрію, сушили над сульфатом магнію й фільтрували. Фільтрат концентрували під зниженим тиском (до 0,2 мбар). Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (106 г, 99 %) із чистотою більше 95 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

в) Одержання (Et)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-фенілу

В атмосфері аргону 122,5 г (0,55 моль) 3-амінопропіл(триетоксисилану) при перемішуванні розчиняли в 200 мл пентану й охолоджували до 5 °С. Далі протягом 60 хв порціями додавали 98,6 г (0,55 моль) етил-2-фенілдіазенкарбоксилату, підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С. Суміші при її перемішуванні давали нагрітися до кімнатної температури протягом наступних 120 хв. Після цього на роторному випарнику під зниженим тиском (до 0,2 мбар) видаляли летучі сполуки. Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (194,9 г, 99 %) із чистотою більше 85 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

Приклад 8. Одержання (Et)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-фенілу

а) Одержання ізо-Pr-C(=O)-NH-NH-фенілу (аналогічно DE 2246282)

324 г (3 моль) фенілгідазину й 238 г (3 моль) піридину при перемішуванні розчиняли в 1800 мл води. Розчин охолоджували до 2 °С, після чого протягом 60 хв по краплях додавали 368 г (3 моль) ізопропілхлорформіату, підтримуючи температуру в межах від 0 до 15 °С. По завершенні такої процедури додавання суспензію перемішували протягом 60 хв при кімнатній температурі. Тверду речовину, що випала в осад, збирали шляхом фільтрації, промивали водою й сушили під вакуумом (до 0, 2 мбар, 55 °С). Одержаний таким шляхом продукт (582 г, 98 %) являв собою брудно-білу тверду речовину із чистотою більше 90 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

б) Одержання ізо-Pr-C(=O)-N=N-фенілу

4,9 г (25 ммоль) ізопропіл-2-фенілгідазинкарбоксилату й 2,0 г (25 ммоль) піридину розчиняли в 50 мл дихлорметану. Розчин, що перемішували, охолоджували до 5 °С. Далі порціями додавали 3,8 г (13 ммоль) 1,3-дибром-5,5-диметилгідантоїну, підтримуючи температуру в межах від 0 до 10 °С. Реакційну суміш перемішували протягом 120 хв при кімнатній температурі. Потім під зниженим тиском видаляли летучі сполуки. Залишок розчиняли в 50 мл пентану. Осад видаляли шляхом фільтрації. Фільтрат концентрували під зниженим тиском (до 0,2 мбар). Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (3,0 г, 63 %) із чистотою більше 95 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

в) Одержання (Et)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-фенілу

В атмосфері аргону 3,3 г (15 ммоль) 3-амінопропіл(триетоксисилану) при перемішуванні розчиняли в 20 мл дихлорметану й розчин охолоджували до 5 °С. Далі протягом 20 хв порціями додавали 2,9 г (15 ммоль) ізопропіл-2-фенілдіазенкарбоксилату, підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С. Суміші при її перемішуванні давали нагрітися до кімнатної температури протягом наступних 120 хв. Після цього на роторному випарнику під зниженим тиском (до 0,2 мбар) видаляли летучі сполуки. Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (5,4 г, 98 %) із чистотою більше 70 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

Приклад 9. Одержання (Et)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-феніл-п-NO₂

а) Одержання (Et)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-NH-NH-феніл-п-NO₂

10,3 г (65 моль) 4-нітрофенілгідазину в атмосфері аргону розчиняли в 50 мл етилацетату й охолоджували до 10 °С. Далі до перемішаного розчину додавали 17,0 г (65 ммоль) 3-ізоціанатопропіл(триетоксисилану), підтримуючи температуру в межах від 5 до 15 °С. Потім видаляли охолоджуючу ванну, суміші давали нагрітися до кімнатної температури й перемішували протягом 140 хв. Після цього розчинник видаляли під зниженим тиском і концентрат обробляли 100 мл пентану. Осад відфільтровували, промивали пентаном і сушили під вакуумом з одержанням цільової сполуки у вигляді червоно-коричневої твердої речовини (16,7 г, 61 %) із чистотою більше 95 мол. %.

б) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -феніл-п- NO_2

10,0 г (25 ммоль) продукту із прикладу 9а і 2,0 г (25 ммоль) піридину в атмосфері аргону розчиняли в 50 мл етилацетату. Розчин, що перемішується, охолоджували до $15^\circ C$. Далі протягом 25 хв малими порціями додавали в цілому 4,5 г (25 ммоль) N-бромсукциніміду, підтримуючи температуру в межах від 10 до $20^\circ C$. Реакційну суміш перемішували протягом 120 хв при кімнатній температурі. Після цього розчинник видаляли під зниженим тиском і залишок розчиняли в 100 мл трет-бутилметилового ефіру. Тверді речовини видаляли шляхом фільтрації. Фільтрат концентрували під зниженим тиском (до 0,2 мбар). Одержаний таким шляхом продукт являв собою червону тверду речовину (9,9 г, 82 %) із чистотою більше 85 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

Приклад 10. Одержання $(Et)_2(C_{13}H_{27}[OC_2H_4]_5O)Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

а) Одержання $(Et)_2(C_{13}H_{27}[OC_2H_4]_5O)Si-(CH_2)_3-NH_2$ з переетерифікованим по одній ефірній групі АМЕО

В 2-літрову чотиригорлу колбу з дистиляційним мостом, мішалкою kpg і термометром при кімнатній температурі в атмосфері азоту додавали навішення 3-амінопропіл(триетоксисилану) (АМЕО) масою 400 г (1,8 моль) і навішення етоксильованого спирту $C_{13}H_{27}[OC_2H_4]_nOH$, де n становить у середньому 5 (продукт Lutensol TO 5 фірми BASF), масою 759 г (1,8 моль). Суміш при перемішуванні нагрівали до $140^\circ C$. Етанол, що утворювався, безупинно видаляли при атмосферному тиску. Через 1 год. тиск поступово знижували до 15 мбар протягом 5,5 год. Одержаний таким шляхом продукт (1,05 кг, 98 %) являв собою жовтувате масло із середнім ступенем переетерифікації, рівній 1 за даними ЯМР-спектроскопії.

б) Одержання $(Et)_2(C_{13}H_{27}[OC_2H_4]_5O)Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N$ -фенілу

8,16 г (13,7 ммоль) продукту із прикладу 10а, а саме $(Et)_2(C_{13}H_{27}[OC_2H_4]_5O)Si-(CH_2)_3-NH_2$, в атмосфері аргону при перемішуванні розчиняли в 10 мл пентану й розчин охолоджували до $5^\circ C$. Далі протягом 15-30 хв порціями додавали 2,44 г (13,7 ммоль) етил-2-фенілдіазенкарбоксилату, підтримуючи температуру в межах від 0 до $15^\circ C$. Суміші при її перемішуванні давали нагрітися до кімнатної температури протягом наступних 180 хв. Після цього на роторному випарнику під зниженим тиском (до 0,2 мбар) видаляли летучі сполуки. Одержаний таким шляхом продукт являв собою червоне масло (9,8 г, 98 %) із чистотою більше 90 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

Приклад 11. Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N-C(CH_3)_3$

а) Одержання $Et-C(=O)-NH-NH$ -трет-бутилу (аналогічно М.С. Chaco, N. Rabjohn, J. Org. Chem., 1962, 27 (8), сс. 2765-2767)

До перемішуваного розчину 74,8 г (0,6 моль) гідрохлориду трет-бутилгідразину в 60 мл води обережно додавали розчин 24,0 г (0,6 моль) гідроксиду натрію в 60 мл води. Далі додавали 47,5 г (0,6 моль) піридину й суміш охолоджували до $0^\circ C$. Потім при цій температурі протягом 10 хв додавали 65,13 г (0,6 моль) етилхлорформіату. Після цього видаляли охолоджуючу ванну й суміш перемішували при кімнатній температурі протягом наступних 180 хв. Далі додавали 100 мл дихлорметану, фази розділяли й водну фазу екстрагували дихлорметаном (60 мл, 3 рази). Об'єднані органічні фази сушили над сульфатом магнію й фільтрували. Після цього під зниженим тиском видаляли органічні летучі сполуки. Одержаний таким шляхом продукт являв собою безбарвну рідину (88,6 г, 93 %) із чистотою більше 85 мол. % (за даними ЯМР-спектроскопії).

б) Одержання $Et-C(=O)-N=N$ -трет-бутилу (аналогічно М.С. Chaco, N. Rabjohn, J. Org. Chem., 1962, 27 (8), сс. 2765-2767)

6,01 г (37,5 ммоль) етил-2-трет-бутилгідразинкарбоксилату й 3,27 г (41,25 ммоль) піридину в атмосфері аргону розчиняли в 100 мл етилацетату. Перемішуваний розчин охолоджували до $0^\circ C$. Далі протягом 15 хв порціями додавали 6,66 г (37,5 ммоль) N-бромсукциніміду, підтримуючи температуру в межах від 0 до $10^\circ C$. Суміші при її перемішуванні давали нагрітися до кімнатної температури протягом наступних 135 хв. Після цього на роторному випарнику під зниженим тиском видаляли летучі сполуки. Потім додавали гексан і осад видаляли шляхом фільтрації. Сирий продукт дистилювали під зниженим тиском ($30^\circ C$, 3 мбар) з одержанням зазначеної в заголовку сполуки у вигляді жовтої рідини (5,28 г, 89 %) із чистотою більше 95 мол. %.

в) Одержання $(Et)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(=O)-N=N-C(CH_3)_3$

В атмосфері аргону 21,0 г (95 ммоль) 3-амінопропіл(триетоксисилану) розчиняли в 20 мл пентану й при перемішуванні охолоджували до $5^\circ C$. Далі протягом 15 хв при температурі в межах від -5 до $15^\circ C$ додавали 15,0 г (95 ммоль) етил-2-трет-бутилдіазенкарбоксилату. Після цього видаляли охолоджуючу ванну й суміш перемішували протягом 180 хв. Потім під зниженим тиском (до 0,2 мбар) видаляли пентан і етанол. Одержаний таким шляхом продукт (28,7 г, 91 %) являв собою жовте масло із чистотою більше 95 мол. %.

Приклад 12. Гумові суміші

Основна рецептура гумових сумішей наведена нижче в таблиці 1. При цьому величина "част./100 част. каучуку" являє собою масову частку відповідного компонента в перерахуванні на 100 частин використовуюваного сирого каучуку.

- 5 Загальний спосіб готування гумових сумішей і одержання їхніх вулканізаторів описаний у довіднику "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, з Hanser Verlag, 1994.

Таблиця 1

Рецептура гумових сумішей

	Кількість, що додається [част./100 част. каучуку]	Кількість, що додається [част./100 част. каучуку]	Кількість, що додається [част./100 част. каучуку]	Кількість, що додається [част./100 частин каучуку]
Суміш	1 (порівн.)	2 (порівн.)	3 (порівн.)	4 (зображ.)
Стадія 1				
Buna® EP G 5455	150	150	150	150
Corax® N 550	0	0	130	0
ULTRASIL® 7000 GR	150	150	0	150
Силан А	10	0	0	0
Силан згідно з US 2009/0234066, формули (VI-j), приклад III	0	3,4	0	0
Si 69®	0	5,1	0	0
Продукт із прикладу 1	0	0	0	13,5
Edenor ST1	2	2	2	2
Lipoxol 4000	2	2	2	2
Sunpar 150	50	50	50	50
Стадія 2				
Суміш зі стадії 1				
Стадія 3				
Суміш зі стадії 2				
Vulkacit Mercapto C	1	1	1	1
Perkacit TBzTD	1,2	1,2	1,2	1,2
Rhenocure TP/S	2	2	2	2
Сірка	1,5	1,5	1,5	1,5
Zn RS	5	5	5	5

- 10 Полімер Buna® EP G 5455 являє собою потрійний етилен-пропіленовий співполімер із середньою ненасиченістю (вміст етиліденнорборнену становить 4,3), що містить парафінове масло в кількості 50 част./100 част. каучуку й випускається фірмою Lanxess. Його в'язкість за Муні (UML (1+4) 125 °C) становить 46.

Продукт ULTRASIL® 7000 GR являє собою високодисперсний діоксид кремнію, що випускається фірмою Evonik Industries AG і має BET-поверхню 170 м²/г.

- 15 Апрет Si 69 являє собою біс-(триетоксисилілпропіл)-полісульфід, що випускається фірмою Evonik Industries AG.

Силан А являє собою $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ і описаний в EP 2508559.

Продукт Edenor ST1 являє собою стеаринову кислоту, що випускається фірмою KemCare.

- 20 Продукт Lipoxol 4000 являє собою поліетиленгліколь 4000, що випускається фірмою Sasol, продукт Sunpar 150 являє собою парафінове масло, що випускається фірмою Holly Corporation, продукт Vulkacit Mercapto C являє собою 2-меркаптобензотіазол (МБТ), що випускається фірмою Lanxess, продукт Perkacit TBzTD (тетрабензилтіурамдисульфід) випускається фірмою Flexsys N.V., продукт Rhenocure TP/S являє собою диалкілдитіофосфат цинку (67 %), зв'язаний з діоксидом кремнію (33 %), і випускається фірмою RheinChemie.

- 25 Гумові суміші наготовлюють у гумозмішувачі закритого типу, використовуючи устаткування й умови, зазначені нижче в таблиці 2.

Таблиця 2

Стадія 1	
Технологічне устаткування й режими змішувач частота обертання тиск, створюваний верхнім затвором номінальний об'єм ступінь завантаження температура в камері	Werner & Pfleiderer GK 1,5 E 80 хв ⁻¹ 5,5 бар 1,58 л 0,56 80 °C
Процес змішання з 0-ої по 0,5-у хвилину з 0,5-ої по 1-у хвилину з 1-ої по 2-у хвилину на 2-ій хвилині з 2-ої по 3-у хвилину на 3-ій хвилині з 3-ої по 4-у хвилину на 4-ій хвилині Температура суміші Зберігання	СКЕПТ перемішування 1/2 частина від усієї кількості діоксиду кремнію, силан очищення, вентилявання додавання інших компонентів, використовуваних на стадії 1 очищення, вентилявання перемішування, підтримка температури суміші на рівні 155 °C регулюванням частоти обертання вивантаження 150-160 °C вивантаження й утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (зазор між валками 4 мм) 24 год. при кімнатній температурі

Стадія 2	
Технологічне устаткування й режими змішувач температура в камері ступінь завантаження	аналогічно стадії 1, за винятком: 90 °C 0,53
Процес змішання з 0-ої по 1-у хвилину з 1-ої по 3-у хвилину на 3-ій хвилині Температура суміші Зберігання	розпушення суміші зі стадії 1 підтримка температури суміші на рівні 155 °C регулюванням частоти обертання вивантаження 150-160 C вивантаження й утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (зазор між валками 4 мм) 4 год. при кімнатній температурі

Стадія 3	
Технологічне устаткування й режими змішувач частота обертання ступінь завантаження температура в камері	аналогічно стадії 1, за винятком: 40 хв ⁻¹ 0,51 50 °C
Процес змішання з 0-ої по 0,5-у хвилину з 0,5-ої по 2-у хвилину на 2-ій хвилині	розпушення суміші зі стадії 2 додавання компонентів, використовуваних на стадії 3 вивантаження й утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (діаметр 200 мм, довжина 450 мм, температура суміші, що пропускається 50 °C) Гомогенізація: підрізання 3 рази праворуч, 3 рази ліворуч і пропущення 3 рази при вузькому зазорі між валками (3 мм) і в завершення видалення шкурки
Температура суміші	90-110 °C

Гумотехнічні властивості досліджують по методах, представлених у таблиці 3.

Таблиця 3

Випробування фізичних властивостей	Стандарт/технічні умови
Час підвулканізації, обумовлений зміною в'язкості за Муні	DIN 53523
Випробування на реометрі MDR, 170 °C, 0,5°	DIN 53529/3, ISO 6502
Випробування на розтягання: міцність при розтяганні (6 кілець), модуль розтягання, відносне подовження при розриві	DIN 53504
Опір роздиру випробування на роздир на зразку типу А випробування на роздир на зразку типу В випробування на роздир на зразку типу С випробування на роздир по Грейвсу випробування на роздир згідно DIN	ASTM D 624 ASTM D 624 ASTM D 624 DIN ISO 34-1 DIN ISO 34-1
В'язкопружні властивості (MTS), 16 Гц, попереднє підсилення 50 Н й циклічне навантаження 25 Н	DIN 53513

5

Визначення коефіцієнта диспергування

Коефіцієнт диспергування можна визначати топографічним методом, описаним в А. Wehmeier в "Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion in Gummimischungen mittels einer Oberflächentopographie", дисертація, захищена в 1998 р. при Мюнстерському технічному університеті, м. Штайнфурт, хіміко-технологічний факультет, і в "Filler dispersion Analysis by Topography Measurements", фірма Degussa AG, Applied Technology Advanced Fillers, технічний звіт TR 820 (Technical Report TR 820). Альтернативно цьому коефіцієнт диспергування можна також визначати DIAS-методом (оптично), розробленим Німецьким інститутом технології гуми ("Deutsches Institut für Kautschuktechnologie") у г. Ганновер, Німеччина (див. Н. Geisler, DIK aktuell, 1-е вид., 1997, і Medalia, Rubber Age, квітень 1965). Максимально досяжний ступінь диспергування становить 100 %, а найгірший відповідно буде теоретично рівнятися 0 %. Діоксиди кремнію, у яких коефіцієнт диспергування становить не менше 90 %, класифікують як високодисперговані (ВД).

Коефіцієнт диспергування (КД) можна обчислити на основі результатів аналізу топографії поверхні по наступній формулі:

$$КД = 100\% - \frac{(\text{сумарна площа піків}) \cdot 10000\% \cdot (\text{коефіцієнт Медальї})}{(\text{об'ємна доля наповнювача}) \cdot (\text{загальна аналізована площа})} \cdot \%$$

де

$$\text{Коефіцієнт Медаліа} = \frac{(\text{об'ємна доля наповнювача})}{100\%} + 0,78$$

У наведених вище формулах коефіцієнт диспергування вказується в %, сумарна площа піків (міра шорсткості) вказується в мм², об'ємна частка наповнювача вказується в %, а загальна аналізована площа вказується в мм².

5 Результати дослідження властивостей гумових сумішей представлені нижче в таблиці 4.

Таблиця 4

	Одиниця вимірювання	Суміш 1 (порівн.)	Суміш 2 (порівн.)	Суміш 3 (порівн.)	Суміш 4 (зображ.)
Час підвulkanізації, обумовлений зміною в'язкості за Муні, 130 °С, малий ротор					
t ₅	[хв]	20,6	19,8	6,2	16,6
t ₃₅	[хв]	41,8	32,8	9,4	34,4
MDR, 170 °С, 0,5°					
t ₂₀ %	[хв]	0,9	0,9	1,0	1,2
t ₉₀ %	[хв]	14,3	14,9	7,5	8,9
Випробування на розтягання на кільці					
міцність при розтяганні	[МПа]	9,3	13,0	10,9	12,2
відношення модулів розтягання при подовженні на 300 %/100 %	[-]	3,3	4,4	3,8	3,9
відносно подовження при розриві	[%]	473	420	412	531
Опір роздиру					
випробування на роздир на зразку типу А	[Н/мм]	27	24	24	30
випробування на роздир на зразку типу В	[Н/мм]	20	16	16	24
випробування на роздир на зразку типу С	[Н/мм]	26	27	25	34
випробування на роздир по Грейвсу	[Н/мм]	15	12	8	17
випробування на роздир згідно з DIN	[Н/мм]	13	14	11	17
Машина Zwick, 16 Гц, 50 Н ±25 Н					
MTS, коефіцієнт діелектричних втрат tg δ при 0 °С	[-]	0,251	0,229	0,241	0,274
Коефіцієнт диспергування на основі топографії поверхні					
площа піка	[%]	1,7	0,8	1,5	1,5

Як виходять з наведених у таблиці 4 даних, суміш 4, що містить функціоналізований азокарбонілом силан загальної формули I, має явно покращені показники опору роздиру.

10 Приклад 13. Одержання (Et)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-феніл-п-NO₂

а) Одержання Et-C(=O)-NH-NH-феніл-п-NO₂ (аналогічно D. Urankar, M. Steinbücher, J. Kosjek, J. Kosmrlj, Tetrahedron, 2010, 66, сс. 2602-2613)

15 Розчин 130 г (~70 %, 0,59 моль) 4-нітрофенілгідразину й 79,1 г (1 моль) піридину в 500 мл ацетонітрилу при перемішуванні охолоджували до 2 °С. Далі при інтенсивному перемішуванні по краплях додавали 79,0 г (0,73 моль) етилхлорформіату, підтримуючи температуру в межах від 0 до 15 °С. По завершенні такої процедури додавання суспензію перемішували протягом 120 хв при кімнатній температурі. Після цього під зниженим тиском видаляли більшу частину летучих сполук. Потім додавали воду (500 мл), тверду речовину, що випала в осад збирали

шляхом фільтрації, промивали водою й сушили під вакуумом. Одержаний таким шляхом продукт (88,2 г, 88 %) являв собою коричневу тверду речовину із чистотою більше 95 %.

б) Одержання Et-C(=O)-N=N-феніл-п-NO₂ (аналогічно D. Urankar, M. Steinbücher, J. Kosjek, J. Kosmrlj, Tetrahedron, 2010, 66, сс. 2602-2613)

5 144 г (0,64 моль) етил-2-(4-нітрофеніл)-гідразинкарбоксилату розчиняли в 400 мл дихлорметану. Далі додавали 55,7 г (0,70 моль) піридину й суміш при перемішуванні охолоджували до 5 °С. Потім порціями додавали 115,0 г (0,64 моль) N-бромсукциніміду, підтримуючи температуру в межах від 0 до 10 °С. Суміш перемішували протягом наступних 90 хв при кімнатній температурі. Після цього суміш промивали насиченим розчином NH₄Cl (200 мл), розчином NaHCO₃ (200 мл) і водою (200 мл). Потім під зниженим тиском частково видаляли органічні летучі сполуки й суміш фільтрували через силікагель (циклогексан/етилацетат у співвідношенні 2:1). По завершенні під вакуумом (до 0,02 мбар) видаляли розчинник з одержанням цільової сполуки у вигляді коричневої твердої речовини (139,5 г, 0,63 моль, 98) із чистотою більше 95 %.

15 в) Одержання (Et)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=N-феніл-п-NO₂

В атмосфері аргону 2,98 г (13,4 ммоль) 3-амінопропіл(триетоксисилану) розчиняли в 30 мл ацетонітрилу й при перемішуванні охолоджували до -15 °С. Далі протягом 30 хв при температурі в межах від -5 до 15 °С додавали розчин 3,00 г (13,4 ммоль) етил-2-(4-нітрофеніл)-діазенкарбоксилату в ацетонітрилі (10 мл). Після цього видаляли охолоджуючу ванну й суміш перемішували протягом 180 хв. Потім під зниженим тиском (до 0,2 мбар) видаляли летучі сполуки. Одержаний таким шляхом продукт (5,23 г, 98 %) являв собою тверду речовину з кольором від червоного до коричневого (чистота більше 95 мол. %).

Приклад 14. Гумові суміші

25 Основна рецептура гумових сумішей наведена нижче в таблиці 5. При цьому величина "част./100 част. каучуку" являє собою масову частку відповідного компонента в перерахуванні на 100 частин використовуваного сирого каучуку.

Загальний спосіб приготування гумових сумішей і одержання їхніх вулканізаторів описаний у довіднику "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, з Hanser Verlag, 1994.

Таблиця 5

Рецептура гумових сумішей

	Кількість, що додається [част./100 част. каучуку]	Кількість, що додається [част./100 частин каучуку]	Кількість, що додається [част./100 част. каучуку]
Суміш	5 (порівн.)	6 (порівн.)	7 (зображ.)
Стадія 1			
Buna® EP G 5455	150	150	150
ULTRASIL® 7000 GR	150	150	150
Si 266	10	0	0
Продукт із прикладу 11	0	0	6,4
Si 69®	0	10,2	5,1
Edenor ST1	2	2	2
Lipoxol 4000	2	2	2
Sunpar 150	50	50	50
Стадія 2			
Суміш зі стадії 1			
Стадія 3			
Суміш зі стадії 2			
Vulkacit Mercapto C	1	1	1
Perkacit TBzTD	1,2	1,2	1,2
Rhenocure TP/S	2	2	2
Сірка	1,5	1,5	1,5
Zn RS	5	5	5

30

Апрет Si 266 являє собою біс-(триетоксисилілпропіл)дисульфід, що випускається фірмою Evonik Industries AG.

Гумові суміші одержують у гумозмішувачі закритого типу, використовуючи устаткування й

умови, зазначені нижче в таблиці 6.

Таблиця 6

Стадія 1	
Технологічне устаткування й режими змішувач частота обертання тиск, створюваний верхнім затвором номінальний об'єм ступінь завантаження температура в камері	Werner & Pfleiderer GK 1,5 E 80 хв ⁻¹ 5,5 бар 1,58 л 0,56 80 °C
Процес змішування з 0-ої по 0,5-у хвилину з 0,5-ої по 1-у хвилину з 1-ої по 2-у хвилину на 2-ій хвилині з 2-ої по 3-у хвилину на 3-ій хвилині з 3-ої по 4-у хвилину на 4-ій хвилині Температура суміші Зберігання	СКЕПТ перемішування 1/2 частина від усього кількості діоксиду кремнію, силан очищення, вентилування додавання інших компонентів, використовуваних на стадії 1 очищення, вентилування перемішування, підтримка температури суміші на рівні 155 °C регулюванням частоти обертання вивантаження 150-160 °C вивантаження й утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (зазор між валками 4 мм) 24 год. при кімнатній температурі
Стадія 2	
Технологічне устаткування й режими змішувач температура в камері ступінь завантаження	аналогічно стадії 1, за винятком: 90 °C 0,53
Процес змішування з 0-ої по 1-у хвилину з 1-ої по 3-у хвилину на 3-ій хвилині Температура суміші Зберігання	розпушення суміші зі стадії 1 підтримка температури суміші на рівні 155 °C регулюванням частоти обертання вивантаження 150-160 °C вивантаження й утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (зазор між валками 4 мм) 4 год. при кімнатній температурі

Стадія 3	
Технологічне устаткування й режими змішувач частота обертання ступінь завантаження температура в камері	аналогічно стадії 1, за винятком: 40 хв ⁻¹ 0,51 50 °C
Процес змішування з 0-ої по 0,5-у хвилину з 0,5-ої по 2-у хвилину на 2-ій хвилині Температура суміші	розпушення суміші зі стадії 2 додавання компонентів, використовуваних на стадії 3 вивантаження й утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (діаметр 200 мм, довжина 450 мм, температура суміші, що пропускається 50 °C) Гомогенізація: підрізання 3 рази праворуч, 3 рази ліворуч і пропущення 3 рази при вузькому зазорі між валками (3 мм) і в завершення видалення шкурки 90-110 °C

Гумотехнічні властивості досліджують по методах, представлених у таблиці 3.

Результати дослідження властивостей гумових сумішей представлені нижче в таблиці 7
(вулканізація при 165 °C протягом 20 хв).

Таблиця 7

	Одиниця вимірювання	Суміш 5 (порівн.)	Суміш 6 (порівн.)	Суміш 7 (зображ.)
Відносне подовження при розриві	[%]	512	613	603
Опір роздиру випробування на роздир на зразку типу С	[Н/мм]	33,0	35,3	36,0
випробування на роздир по Грейвсу	[Н/мм]	28,6	25,0	26,2
випробування на роздир згідно з DIN	[Н/мм]	19,4	19,0	19,6
Машина Zwick, 16 Гц, 50 Н ±25 Н MTS				
модуль E*, 60 °C	[МПа]	14,8	13,8	17,1
коефіцієнт діелектричних втрат tg δ при 0 °C	[-]	0,257	0,273	0,295
Коефіцієнт диспергування на основі топографії поверхні площі піка	[%]	3,2	2,6	1,8

Як видно з наведених у таблиці 7 даних, суміш 7, що містить пропонований у винаході силан, має явно покращені показники опору роздиру, кращі показники опору прослизання на мокрій дорозі, покращені показники динамічної твердості й кращий ступінь диспергування наповнювача.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I
 $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH-C(O)-N=N-R^4$, (I)
де
R¹ у кожному випадку незалежно означає незаміщені алкільні групи з C₁-C₁₈, циклоалкільні групи з C₅-C₁₈ або арильні групи з C₆-C₁₈,
R² у кожному випадку незалежно означає -ОН, незаміщену алкоксигрупу з C₁-C₁₈, циклоалкоксигрупу з C₅-C₁₈ або групу простого алкілового поліефіру O(CH₂-CH₂-O)_n-R³ або O(CH(CH₃)-CH₂-O)_n-R³, де n у середньому становить від 1 до 18, а R³ у кожному випадку

незалежно являє собою розгалужений або нерозгалужений, насичений або ненасичений одновалентний вуглеводневий ланцюг з C₁-C₃₂,

R¹ означає розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з C₁-C₃₀,

а означає число 1, 2 або 3,

R⁴ означає незаміщений арил, галогензаміщений феніл, толіл, алкоксифеніл, о-, м- або п-нітрофеніл, незаміщений алкіл, нітрометил, нітроетил, нітропропіл, нітробутил або нітроізобутил.

2. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I за п. 1, які **відрізняються** тим, що R² являє собою етоксигрупу, а індекс означає 3.

3. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I за п. 1 або 2, які **відрізняються** тим, що R¹ являє собою -CH₂CH₂CH₂-.

4. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I за одним із пп. 1-3, які **відрізняються** тим, що R⁴ являє собою феніл, нітрофеніл або трет-бутил.

5. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I за п. 1, які **відрізняються** тим, що вони являють собою (CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(O)-N=N-феніл.

6. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I за п. 1, які **відрізняються** тим, що вони являють собою (CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(O)-N=N-C(CH₃)₃.

7. Функціоналізовані азокарбонілом силани загальної формули I за п. 1, які **відрізняються** тим, що вони являють собою (CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(O)-N=N-(п-нітрофеніл).

8. Спосіб одержання функціоналізованих азокарбонілом силанів загальної формули I за одним із пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що на першій стадії гідрозин формули II

H₂N-NH-R⁴ (II)

піддають взаємодії з ізоціанатосиланом загальної формули III

(R¹)_{3-a}(R²)_aSi-R¹-NCO (III)

і на другій стадії одержаний на першій стадії продукт окислюють окислювачем, при цьому R¹, R²,

R⁴, R¹ і а мають зазначені в п. 1 значення.

9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що як окислювач на другій стадії використовують NaOCl, бром, N-бромсукцинімід, надоцтову кислоту, 1,3-дибром-5,5-диметилгідантоїн або

(мета)періодат тетрабутиламонію.

10. Спосіб одержання функціоналізованих азокарбонілом силанів загальної формули I за одним із пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що на першій стадії гідрозин формули II

H₂N-NH-R⁴ (II)

піддають взаємодії з ацилгалогенідом загальної формули V

Cl-C(O)-O-R⁵ (V),

на другій стадії одержаний на першій стадії продукт окислюють окислювачем і на третій стадії

одержаний на другій стадії продукт піддають взаємодії з аміносиланом загальної формули (VI)

(R¹)_{3-a}(R²)_aSi-R¹-NH₂ (VI),

при цьому R¹, R², R⁴, R¹ і а мають зазначені в п. 1 значення, а R⁵ означає арил або C₁-C₃₀алкіл.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що як окислювач на другій стадії використовують бром, N-бромсукцинімід, надоцтову кислоту, пероксимонотсульфат калію, NaOCl, 1,3-дибром-5,5-диметилгідантоїн або (мета)періодат тетрабутиламонію.

12. Гумові суміші, які **відрізняються** тим, що вони містять

(А) щонайменше один каучук, вибраний із групи, що включає співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ), співполімер етилену із пропіленом (СКЕП), хлоропреновий каучук (ХК), хлорполіетилен (ХП), хлорований співполімер ізобутену й ізопрену (хлорбутилкаучук) (СКІІХ), хлорсульфований поліетилен (ХСПЕ), співполімер етилену з вінілацетатом (ЕАМ),

співполімер алкілакрилату (САА), поліефіроуретан зі складноефірними групами (АУ), поліефіроуретан із простими ефірними групами (ЕУ), бромований співполімер ізобутену й ізопрену (бромбутилкаучук) (СКІІБ), поліхлортрифторетилен (СФМ), співполімер ізобутену й ізопрену (бутилкаучук, СКІІ), ізобутеновий каучук (ІМ), поліізопрен (СКІ), термопластичний

поліефіроуретан зі складноефірними групами (УАУ), термопластичний поліефіроуретан із простими ефірними групами (УЕУ), кремнійорганічний каучук з метильними групами в полімерному ланцюзі (МҚ), гідрований бутадієн-нітрильний каучук (СКНГ), бутадієн-нітрильний

каучук (СКН) і карбоксилатний бутадієн-нітрильний каучук (СКНК), переважно співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ),

(Б) щонайменше один оксидний наповнювач і

(В) щонайменше один функціоналізований азокарбонілом силан загальної формули I за одним із пп. 1-7.

13. Спосіб приготування гумових сумішей за п. 12, який **відрізняється** тим, що між собою

- змішують щонайменше один каучук, вибраний із групи, що включає співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ), співполімер етилену із пропіленом (СКЕП), хлоропреновий каучук (ХК), хлорполіетилен (ХП), хлорований співполімер ізобутену й ізопрену (хлорбутилкаучук) (СКІІХ), хлорсульфований поліетилен (ХСПЕ), співполімер етилену з
- 5 вінілацетатом (ЕАМ), співполімер алкілакрилату (АХП), поліефіроуретан зі складноефірними групами (АВ), поліефіроуретан із простими ефірними групами (ЕВ), бромований співполімер ізобутену й ізопрену (бромбутилкаучук) (СКІІВ), поліхлортрифторетилен (СФМ), співполімер ізобутену й ізопрену (бутилкаучук, СКІІ), ізобутеновий каучук (ІМ), поліізопрен (СКІ), термопластичний поліефіроуретан зі складноефірними групами (УАВ), термопластичний
- 10 поліефіроуретан із простими ефірними групами (УЕВ), кремнійорганічний каучук з метильними групами в полімерному ланцюзі (МВ), гідрований бутадієн-нітрильний каучук (СКНГ), бутадієн-нітрильний каучук (СКН) і карбоксилатний бутадієн-нітрильний каучук (СКНК), переважно співполімер етилену, пропілену й дієнового мономера (СКЕПТ), щонайменше один оксидний наповнювач і щонайменше один функціоналізований азокарбонілом силан загальної формули І.
- 15 14. Застосування гумових сумішей за п. 12 для виготовлення формованих виробів.
15. Застосування гумових сумішей за п. 12 в ущільненнях, ущільненнях, що охороняють від атмосферних опадів, ущільнювачах дверей, ущільнювачах скла, ущільнювачах кришок багажних відсіків, ущільнювачах кришок моторних відсіків, вібраторах, жолобках для піднімальних шибок, радіаторах, гнучких трубопроводах, садових шлангах і шлангах для
- 20 побутової техніки, трубах, прокладках, привідних ременях, електроізоляції, дифузорах гучномовців, виробках, використовуваних у з'єднувачах електричних кабелів, профілях, зовнішніх оболонках електричних проводів, покрівельних мембранах, геомембранах, пневматичних ресорах, покриттях для різних валків, конвеєрних стрічках, гумотехнічних виробках, еластифікаторах для пластмас, термопластах, трубках систем циркуляційного охолодження й
- 25 трубках для подачі наддувного повітря в компресорні двигуни внутрішнього згорання.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601