



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202090

(11) (B2)

/22/ Přihlášeno 22 12 77
/21/ /PV 8709-77/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 23 12 76 /P 26 58 368.6/
Německá spolková republika

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/16
C 07 F 9/08
C 08 K 5/54
C 08 K 5/49
C 08 L 21/00

(40) Zveřejněno 31 03 80

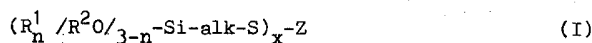
(45) Vydáno 15 03 83

(72) Autor vynálezu PLETKA HANS-DIETER dr., FREIGERICHT a ZEULKA GERD, HANAU /NSR/

(73) Majitel patentu DEUTSCHE GOLD- und SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER, FRANKFURT /NSR/

(54) Způsob výroby organokřemičitých sloučenin obsahujících síru a fosfor

Vynález se týká způsobu výroby organokřemičitých sloučenin s vazbami fosfor-síra a křemík-kyslík-uhlík obecného vzorce I,



ve kterém značí

Z skupinu $\equiv PS$, $\equiv P$, $\equiv PO$, $\equiv PR$, $-PR_2$, $-P(OR)_2$, $-PO(OR)_2$, $-PS(OR)_2$, $\equiv PO(OR)$ nebo $\equiv PS(OR)$, přičemž

R značí alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, výhodně s 1 až 3 uhlíkovými atomy, fenylový zbytek nebo ortho-, meta- nebo para-nitrofenylový zbytek,

alk alkylenovou skupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy,

R_1 alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu,

R_2 alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 uhlíkovými atomy, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo 2-methoxyethylou skupinu, přičemž R^1 a R^2 mohou být stejné nebo rozdílné,

n číslo 0, 1 nebo 2 a

x (jako číslo zbytkových valencí skupiny Z) číslo 3, 2 nebo 1.

Nové sloučeniny je možno získat bez těžkostí a v prakticky kvantitativních výtěžcích. Způsob výroby uvedených sloučenin je vyznačen tím, že se nechá reagovat fosfohalogenid obecného vzorce II,



ve kterém

Z má uvedený význam,
 hal značí chlor nebo brom, obzvláště chlor, a
 x značí číslo 3, 2 nebo 1
 s merkaptosilanem obecného vzorce III,



ve kterém mají alk, R^1 , R^2 a n výše uvedený význam.

Můstkový člen alk značí obzvláště ethylenovou skupinu, n-propylenovou skupinu, 1-methylethylenovou skupinu, 2-methylethylenovou skupinu, n-butylenovou skupinu, 1-methylpropylenovou skupinu, 2-methylpropylenovou skupinu nebo 3-methylpropylenovou skupinu, výhodně n-propylen.

K odstraňování halogenovodíků vznikajících při reakci je výhodné přidávání známých akceptorů halogenovodíků, jako jsou organické báze anilin, pyridin, triethylamin nebo ostatní známé terciární aminy, k reakční směsi, výhodně v ekvimolekulárním množství.

Reakce se výhodně provádí v interním bezvodném, popřípadě zcela bezvodném organickém rozpouštědle, ve kterém jsou tvořící se aminohydrohalogenidy nerozpustné. Jako taková organická rozpouštědla přicházejí například v úvahu petrolether, hexan, heptan, oktan a podobně aromatické uhlovodíky, jako například benzen, toluen, xylen, dále cyklohexan, ethery jako je například diethylether, di-n-propylether, diisopropylether, ethylpropylether a podobně, jakož i mimo jiné tetrahydrofuran a dioxan.

Dále je výhodné provádět reakci za pokud možno úplného zamezení přístupu vlhkosti a popřípadě vzduchu, aby se zamezily vedlejší reakce. Může se pracovat například pod atmosférou suchého inertního plynu, jako je například dusík nebo vzácný plyn. Při výrobě těchto nových sloučenin se postupuje běžným způsobem tak, že se přimísí směs z merkaptosilanu a uvedeného akceptoru do rozpouštědla, reakční směs se ochladí na teplotu místnosti nebo pod ní a přikapává se fosforhalogenid. Po ukončení přidavku se reakce ukončí při teplotě místnosti nebo při teplotě zvýšené.

Může být však také účelné pracovat pod zpětným chladičem při teplotě varu nebo při teplotě stoupající až k teplotě varu.

Když se reakce ukončí, reakční směs se ochladí, vyloučená pevná látka se oddělí a přebytečné rozpouštědlo se výhodně odstraní za sníženého tlaku, popřípadě destilačně. Zbýlý produkt se může bez čištění přímo dále používat.

Jako výchozí sloučeniny obecného vzorce II se mohou například používat trichlorfosfin, dichlormethylfosfin, dichlorethylfosfin, dichlorisopropylfosfin, dichlor-n-propylfosfin, dichlorisobutylfosfin, dichlor-n-butylfosfin, dichlorisopentylfosfin, dichlor-n-pentylfosfin, dichlorfenylfosfin, monochlordifenylfosfin, monochlordimethylfosfin, monochlordiethylfosfin až monochlordipentylfosfin, jakož i odpovídající bromfosfíny, dále trichlorfosfinoxid, trichlorfosfinsulfid, jakož i odpovídající tribromsloučeniny, dále chlorid kyseliny 0,0'-dimethylfosforečné, chlorid kyseliny 0,0'-diethylfosforečné až chlorid kyseliny 0,0'-dipentylfosforečné, popřípadě bromidy těchto kyselin, dále bis-(4-nitrofenylester) kyseliny bromfosforečné, methylester kyseliny dichlorfosforité, ethylester kyseliny dichlorfosforité, butylester kyseliny dichlorfosforité, propylester kyseliny dichlorfosforité, pentylester kyseliny dichlorfosforité, fenylester kyseliny dichlorfosforité, 4-nitrofenylester kyseliny dibromfosforité, 2-nitrofenylester kyseliny dichlorfosforité, dimethylester kyseliny chlorthiofosforečné, diethylether kyseliny chlorthiofosforečné, diisopropylester kyseliny chlorthiofosforečné, di-n-propylester kyseliny bromthiofosforečné, diisobutylester kyseliny chlorthiofosforečné až di-n-pentyl-ester kyseliny chlorthiofosforečné, methylester kyseliny dichlorthiofosforečné, ethylester kyseliny dichlorthiofosforečné, propylester

kyseliny dichlorthiofosforečné, isopropylester kyseliny dichlorthiofosforečné, isobutylester kyseliny dichlorthiofosforečné, n-butylester kyseliny dichlorthiofosforečné, isopentylester kyseliny dithiofosforečné, n-pentylester kyseliny dichlorthiofosforečné, fenylester kyseliny dichlorthiofosforečné, 4-nitrofenylester kyseliny dibromthiofosforečné, 4-nitrofenylester kyseliny dichlorthiofosforečné, fenylester kyseliny dichlorfosforečné, diethylester kyseliny chlorfosforité, o-fenyldiester kyseliny chlorfosforité, difenylester kyseliny chlorfosforečné a odpovídající bromové sloučeniny. Přednostní jsou uvedené dihalogenované a trihalogenované sloučeniny.

Fosforhalogenové sloučeniny obecného vzorce II se nechají reagovat, jak je výše uvedeno, s merkaptosilany obecného vzorce III. Jako merkaptosilany obecného vzorce III se používají obzvláště 3-merkaptopropyltrimethoxysilan, 3-merkaptopropyltriethoxysilan, 3-merkaptopropylisopropoxyksilan, 3-merkaptopropyltri-n-propoxyksilan, 3-merkaptopropyltriisobutoxysilan, 3-merkaptopropyltri-n-butoxysilan, 3-merkaptopropyltriisopentoxysilan, 3-merkaptopropyltri-n-pentoxysilan, 3-merkaptopropyltricyklopentoxysilan, 3-merkaptopropyltricyklohexoxysilan, 3-merkaptopropyltricykloheptoxysilan, 3-merkaptopropyltricyklooktoxysilan, 3-merkaptopropyl-tris-(2-methoxy-ethoxy)-silan, 3-merkaptopropyltrifenoxysilan a 3-merkaptopropyltribenzyloxysilan.

Ačkoliv veškeré silany obsahující merkaptoskupiny podléhají reakci podle vynálezu, jsou přednostní uvedené silany, to znamená takové, které mají tři stejné hydroxyskupiny a popřípadě jeden alkylenový mezičlen alk se třemi uhlíkovými atomy, a to obzvláště proto, že nejdůležitější účel použití sloučenin podle vynálezu spočívá v přidávku nových sloučenin do kaučukových směsí, které obsahují světlá plnidla, jako plnidla na bázi kyseliny křemičité, kde přicházejí v úvahu hydroxyskupiny a obzvláště nižší alkoxy skupiny s 1 až 3 uhlíkovými atomy, jako účinné skupiny reaktivní s plnidly.

Další merkaptosilany obecného vzorce III s nejméně jednou hydroxy - nebo alkoxy skupinou jsou:

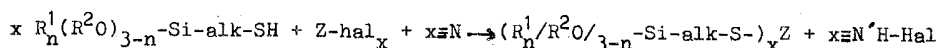
2-merkapt-2'-methylethyltrimethoxysilan, 2-merkapt-1'-methylethylmethoxydimethylsilan, 3-merkaptopropyl-diethoxyethylsilan, 3-merkaptopropyl-dimethoxyethoxysilan, 3-merkaptopropylpropoxydiethoxysilan, 3-merkaptopropylpropoxydiisopropylsilan, 3-merkaptopropyl-2-methylpropyloxymethoxyfenoxysilan, 3-merkaptopropyl-bis-(2-methoxyethoxy)ethoxysilan, 3-merkapt-2-methylpropylcyklohexyloxydiethoxysilan, 3-merkaptopropylfenyldiethoxysilan, 3-merkaptopropyl-dibenzoyloxymethylsilan, 3-merkapt-1-methylpropyl-di-n-pentoxymethylsilan a 4-merkapt-n-butyl-diethoxyfenoxysilan.

Zbytek R^1 ve vzorci I může být přítomen jednou nebo dvakrát a značí obzvláště methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, 1-methylpropyl, n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, cyklopentyl, cyklohexyl, cykloheptyl, cyklooktyl, methylcyklopentyl, dimethylcyklopentyl, methylcyklohexyl, dimethylcyklohexyl a fenyl.

Přednostní významy pro substituent R^1 jsou methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl a fenyl.

Naproti tomu musí být substituent R^2 v molekule přítomen jednou, dvakrát nebo výhodně třikrát, přičemž R^2 značí alkylovou skupinu, která je přes kyslíkový atom vázána na křemík. Substituent R^2 značí obzvláště methyl nebo ethyl, ale také isopropyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, cyklopentyl, cyklohexyl, cykloheptyl, cyklooktyl, fenyl, benzyl a 2-methoxyethyl.

Příprava nových silanů probíhá podle tohoto vztahu:



ve kterém mají Z, alk, R^1 , R^2 , n a x výše uvedený význam.

Reakce se provádí například následujícím způsobem. Do tříhrdlé baňky, která je opatřena kapací nálevkou, zpětným chladičem a míchadlem a která je napojena na průběžný přívod dusíku, se dá merkaptosilan, rozpouštědlo a triethylamin (například 1 mol na jeden mol silanu) a reakční směs se ochladí na teplotu mezi 0 °C a teplotou místnosti.

Za míchání a chlazení se nyní přikapává fosforhalogenid, rozpouštěný ve stejném rozpouštědle. Po ukončení přidavku se reakční směs nechá ještě nějaký čas reagovat bez zahřátí a potom se zahřívá asi jednu hodinu pod zpětným chladičem.

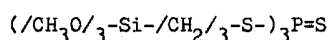
Po ochlazení na teplotu místnosti a oddělení přítomného aminohydrohalogenidu filtrací se rozpouštědlo oddestiluje za sníženého tlaku, například za pomoci rotační vakuové odparky.

Nové silany obsahující fosfor a síru jsou více nebo méně viskosní, bezbarvé až lehce nažloutlé kapaliny, které jsou zpravidla citlivé na hydrolysu a za běžných podmínek nedestilovatelné kapaliny. Jak bylo zjištěno, mohou být však s úspěchem přiváděny bez rektifikace k předpokládanému použití. Struktura nových sloučenin byla stanovena elementární analysou, infračervenou a jadernou rezonanční spektroskopií.

P ř í k l a d 1

Předloží se 294 g 3-merkaptopropyltrimethoxysilanu a 200 ml triethylaminu v 500 ml petroletheru (benzinová frakce s rozmezím teploty varu 50 až 70 °C). Potom se nechá přikapávat k této směsi 85 g trichlorfosfinsulfidu (SPCl_3), rozpouštěných ve 150 ml petroletheru, v průběhu jedné hodiny, přičemž reakce probíhá za chlazení reakční směsi na teplotu 20 °C. Reakční směs se nyní nechá stát přes noc při teplotě místnosti a potom se zahřívá po dobu jedné hodiny pod zpětným chladičem. Reakce proběhne prakticky kvantitativně.

Získá se 319,4 g tris-(3-trimethoxysilyl-propylesteru) kyseliny tetrathiofosforečné vzorce



s následující elementární analysou (ve hmotnostních procentech):

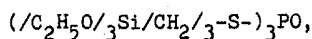
	C	H	Si	S	P
nalezeno	31,82	6,52	12,73	18,50	4,50
vypočteno	31,31	6,99	12,98	19,76	4,77

Index lomu získané sloučeniny činí $n_D^{20} = 1,4971$. Výtěžek činí 98,5 % teorie.

Také v následujících příkladech jsou údaje elementární analýzy uvedeny v hmotnostních procentech.

P ř í k l a d 2

Stejně jako v předcházejícím příkladu se do reakční nádoby předloží 233 g 3-merkaptopropyltriethoxysilanu a 98,8 g triethylaminu ve 400 ml petroletheru (benzinová frakce s rozmezím t.v. 50 až 70 °C) a přikapává se 50 g oxychloridu fosforečného (OPCl_3) ve 200 ml petroletheru (dobu přivádění jedna hodina, chlazení, reakční teplota 20 °C). Reakční směs se potom nechá dodatečně reagovat při teplotě varu pod zpětným chladičem. Získá se 242,6 g S,S',S''-tris-(3-triethoxysilylpropylesteru) kyseliny trithiofosforečné vzorce



jehož elementární analyza dává následující hodnoty:

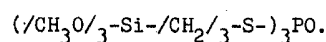
	C	H	Si	S	P
nalezeno	41,83	8,14	10,67	13,42	3,88
vypočteno	42,71	8,36	11,09	12,67	4,08

Index lomu $n_D^{20} = 1,4692$.

Výtěžek činí 98,0 % teorie.

P ř í k l a d 3

Jak je popsáno v příkladu 2, připraví se z trichlorfosfinoxidu a 3-trimethoxysilylpropylmerkaptanu v jednomolární vsázce 610,7 g S, S', S''-tris-(3-trimethoxysilylpropylesteru) kyseliny trithiofosforečné (tris-/trimethoxysilyltrimethylen-thio/fosfinoxidu) vzorce



Elementární analyza dává následující hodnoty:

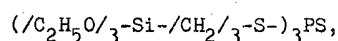
	C	H	Si	S	P
nalezeno	33,43	6,97	12,04	14,62	4,65
vypočteno	34,16	7,17	13,31	15,20	4,89

Index lomu $n_D^{20} = 1,4769$.

Výtěžek činí 96,5 % teorie.

P ř í k l a d 4

Stejně jako je popsáno v příkladu 1, připraví se z trichlorfosfinsulfidu (SPCl_3) a 3-merkaptopropyltriethoxysilanu v jednomolární vsázce 767,5 g tris-(3-triethoxysilylpropylesteru) kyseliny tetrathiofosforečné (tris-/triethoxysilyltrimethylen-thio/fosfinsulfidu) vzorce

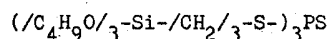


jehož elementární analyza dává následující hodnoty:

	C	H	Si	S	P
nalezeno	39,59	8,12	9,94	17,47	4,22
vypočteno	41,83	8,19	10,87	16,54	3,99

P ř í k l a d 5

Analogicky jako v příkladu 4 se připraví z trichlorfosfinsulfidu (SPCl_3) a 3-merkaptopropyltri-n-butoxysilylpropylesteru kyseliny tetrathiofosforečné (tris-/tri-n-butoxysilyltrimethylen-thio/fosfinsulfid) vzorce



jehož elementární analyza dává následující hodnoty:

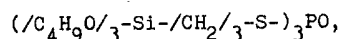
	C	H	Si	S	P
nalezeno	49,27	9,30	7,60	12,16	3,52
vypočteno	52,59	9,71	8,20	12,48	3,01

Index lomu $n_D^{20} = 1,4741$.

Výtěžek činí 94,5 % teorie.

Příklad 6

Analogicky jako v příkladech 2 a 3 se v jednomolární vsázce připraví z OPCl_3 a 3-merkaptopropyltri-n-butoxysilanu 948,0 g S,S,S-tris-(3-tributoxysilylpropylesteru) kyseliny trithiofosforečné (tris-/tri-n-butoxysilyltrimethylenthio/fosfinoxidu) vzorce



jehož elementární analyza dává následující výsledky:

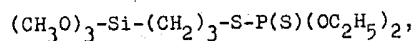
	C	H	Si	S	P
nalezeno	52,24	8,67	7,99	9,85	2,87
vypočteno	53,42	9,86	8,33	9,51	3,06

Index lomu $n_D^{20} = 1,4561$.

Výtěžek činí 93,7 % teorie.

Příklad 7

Stejně jako v příkladu 3 se nechá reagovat v jednomolární vsázce diethylester kyseliny chlorthiofosforečné ($\text{ClP/S//OC}_2\text{H}_5/_2$) s 3-merkaptopropyltrimethoxysilanem, přičemž jako rozpouštědlo se používá tetrahydrofuran, a po ukončení přidávání kyseliny thiofosforečné se ještě reakční směs nechá reagovat při zahřívání pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin. Získá se 345 g 3-trimethoxysilylpropylesteru kyseliny 0,0'-diethyldithiofosforečné (jiné označení: diethylester kyseliny trimethoxysilyltrimethylenthiothiofosforečné) vzorce



jehož elementární analyza dává následující hodnoty:

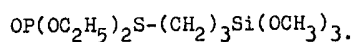
	C	H	Si	S	P
nalezeno	40,25	8,39	7,65	17,87	10,03
vypočteno	34,47	7,23	8,06	18,4	8,89

Index lomu $n_D^{20} = 1,4829$.

Výtěžek činí 99,0 % teorie.

Příklad 8

Jak je popsáno v příkladu 7, připraví se z diethylesteru kyseliny chlorfosforečné $\text{OP(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ a 3-merkaptopropyltrimethoxysilanu v jednomolární vsázce 311,6 g s-trimethoxysilylpropylesteru kyseliny 0,0'-diethylthiofosforečné (jiné označení: diethylester kyseliny trimethoxysilyltrimethylenthiofosforečné) vzorce



Jako vedlejší produkt vznikne, stejně jako v předcházejících příkladech, hydrochlorid triethylaminu, jenž byl přidán jako akceptor kyseliny. Při elementární analýze nové sloučeniny byly získány následující hodnoty:

	C	H	Si	S	P
nalezeno	42,14	8,74	7,91	9,26	9,82
vypočteno	36,13	7,58	8,43	9,65	9,31

Index lomu $n_D^{20} = 1,4561$,
Výtěžek činí 93,8 % teorie.

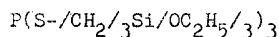
Analogickým způsobem se získá triethoxysilylová sloučenina s indexem lomu $n_D^{20} = 1,4591$.

Příklad 9

Z roztoku 715 g (3 moly) 3-merkaptopropyltriethoxysilanu v petroletheru (1000 ml), za přídavku 3 molů triethylaminu (303 g), rozpuštěného v 500 ml petroletheru (b. v. 50 - 70 °C), se získá reakcí se 137 g fosfortrichloridu (rozpuštěného ve 350 ml petroletheru), analogicky jako v příkladu 1 709,0 g tris-(3-triethoxysilylpropylesteru) kyseliny trithiofosforité (jiné označení: tris-(triethoxysilyltrimethylenthio)fosfin), jako kapalina s následujícími hodnotami elementární analýsy:

	C	H	Si	S	P
nalezeno	42,0	8,49	11,94	12,32	4,46
vypočteno	42,63	8,54	11,34	12,94	4,17

Získaná sloučenina má vzorec



Index lomu $n_D^{20} = 1,4780$.
Výtěžek činí 95,4 % teorie.

Příklad 10

Podobně jako je psáno v příkladu 9, popřípadě v příkladu 1, se připraví v jednomolární vsázce z fosfortrichloridu a 3-merkaptopropyltrimethoxysilanu 609,5 g tris-(3-trimethoxysilylpropylesteru) kyseliny trithiofosforité (jiné označení: tris-(trimethoxysilyltrimethylenthio)-fosfin) s následujícími hodnotami elementární analýsy:

	C	H	Si	S	P
nalezeno	33,46	7,17	14,09	14,29	5,1
vypočteno	35,04	7,35	13,66	15,59	5,02

Index lomu $n_D^{20} = 1,4909$.
Výtěžek činí 98,8 % teorie.

Nové organokřemičité sloučeniny obsahující síru a fosfor jsou vhodné jako ochranné prostředky proti korozi, jako přídavky k mazacím přípravkům a obzvláště jako prostředky způsobující přilnavost kaučukových směsí na bázi přírodních nebo syntetických kaučuků nebo jejich směsí, které obsahují plnidla na bázi křemíku, popřípadě síry a sazí, mimo jiné běžné urychlovače vulkanizace. Přitom se výraz "plnidlo na bázi křemíku" širokoobsažný a týká se světelných plnidel přijatelných pro kaučuk, popřípadě zpracovatelných do kaučukových směsí, která sestávají ze silikátů, obsahují silikáty a popřípadě obsahují silikáty v nejširším smyslu

chemicky vázané. K plnidlům na bázi silikátů se obzvláště počítají: vysoce dispersní kyseliny křemičité (připravené vysrážením z roztoků křemičitanů, hydrolyticky a popřípadě oxidační reakcí těkavých halogenidů křemíku při vysokých teplotách nebo pomocí elektrického oblouku), syntetické silikáty, přírodní silikáty, jako je kaolin, hlíny a azbest, jakož i přírodní kyseliny křemičité, jako je například křemen a křemelina, skleněná vlákna a výrobky ze skla.

Uvedená plnidla na bázi křemíku se výhodně přidávají v množství asi 10 nebo popřípadě ještě méně, až asi 250 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučukové směsi.

Nové organokřemičité sloučeniny byly zkoušeny v kaučukové směsi následujícího složení:

<u>součást směsi</u>	<u>množství x)</u>
přírodní kaučuk (Ribbes Smoked Sheets I, tvrdost Defo 1000). Přídavek 0,25 dílu pentachlorthiofenátu zinečnatého	100,0
jemně zrnité vysrážené plnidlo z kyseliny křemičité (Ultrasil [®] VN 3 Degussa)	40,0
kysličník zinečnatý	3,0
kyselina stearová	5,0
silan (různý, podle vynálezu)	2,0
di-2-benzothiazylidisulfid	0,8
difenylguanidin	2,0
síra	2,5

x) Množství jsou udávána ve hmotnostních dílech.

Směsi se připravují na válcovacím zařízení. Zkoumání vlastností navulkanisovaných kaučukových směsí, které obsahují udaná množství organokřemičitých sloučenin podle předchozích provedení, ukazuje při nepatrném zkrácení doby navulkanisování a vulkanizační rychlosti oproti nulové směsi (bez silanové substance) žádané podstatné snížení viskosity Mooney (měřeno při teplotě 100 °C) z hodnoty 80 (pro kontrolní směs) na hodnoty uvedené v následující tabulce pro směsi se silanovou substancí podle jednotlivých příkladů provedení:

<u>silanová substance</u> <u>podle příkladu</u>	<u>viskozita</u> <u>Mooney ML 4</u>
1	45
2	53
3	40
4	39
5	44
6	47
7	56
8	52
9	41
10	34

Toto silné snížení viskosity nevulkanisovaných kaučukových směsí znamená důležitou výhodu pro zpracování. Přídavek silanů podle vynálezu ke kaučukovým směsím, které obsahují silikátová plnidla a/nebo plnidla na bázi kyseliny křemičité, zvyšuje velmi silně modul vulkanisátu, a to v míře, která předurčuje vulkanisáty jako vhodné pro mnohé účely použití. Účinek organokřemičitých sloučenin zvyšující modul (zpevňovací efekt) je mírou gumotechnické.

ho působení silanů. Modul 300 (hodnota napětí při 300% protažení, měřeno v MPa) vulkanisátu z výše popsaných kaučukových směsí se zvyšuje z hodnoty 5,8 u kontrolní směsi bez silanu na hodnoty pro vulkanisáty z kaučukových směsí, které obsahují silany podle předchozích příkladů, uvedené v následující tabulce (vulkanisace se provádí při teplotě 145 °C po dobu 20 minut):

silan podle příkladu	modul 300 (MPa)
1	10,6
2	10,3
3	10,5
4	9,9
5	8,8
6	9,3
9	10,1
10	10,3
kontrolní směs	5,8

Silany podle vynálezu jsou tedy účinnými ztužovacími aditivy v kaučukových směších, které obsahují plnidla na bázi silikátů, která zahrnují i plnidla na bázi kyseliny křemičité, všech možných proveniencí, v množství asi 10 až 250 hmotnostních dílů, výhodně až 150 hmotnostních dílů; dodatečně mohou tyto směsi na bázi přírodních a/nebo syntetických kaučuků obsahovat také saze v množství 0,1 až 150 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Kaučukové směsi mohou kromě zesíťovacího systému obsahovat běžné další, ze současného stavu gumárenské techniky známé součásti, jako jsou ochranné prostředky proti stárnutí, ochranné prostředky proti únavě materiálu, ochranné prostředky proti působení ozónů nebo prostředky pro snížení otěru, v množství 0,5 až 10 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Dále mohou tyto kaučukové směsi obsahovat barviva, pigmenty, změkčovadla, nadouvadla, vosky nebo plnidla, jako je například dřevná moučka, dále organické kyseliny, jako je například kyselina stearová, benzoová nebo salicylová, v množství 0,2 až 10 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku; kysličníky kovů, jako je například kysličník zinečnatý nebo kysličník olovnatý, v množství 0,2 až 10 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku, a dále může kaučuková směs obsahovat aktivátory, jako je například triethanolamin, polyethylenglykol nebo hexantriol, v množství 0,5 až 10 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Uvedený zesíťovací systém sestává výhodně ze síry v množství 0,1 až 8 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku, a jednoho nebo více urychlovačů v množství 0,2 až 8 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku, nebo sestává z kysličníků kovů, jako je například kysličník hořečnatý nebo kysličník zinečnatý v množství 1 až 15 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku, nebo z peroxidů v běžných množstvích.

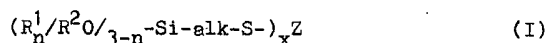
Výroba kaučukových směsí, jakož i jejich formování a vulkanisace probíhá běžnými způsoby a za pomoci běžně v gumárenství používaných zařízení (viz "Kautschuk-Handbuch", vydal S. Boström, Verlag Berliner Union, Stuttgart, 1959 nebo A. S. Craig "Rubber Technology" Londýn 1963).

Kaučukové směsi podle vynálezu jsou vhodné například k výrobě technických gumových výrobků, jako jsou kabely, hadice, hnací řemeny, klínovité řemeny, dopravní pásy, obložení válců běhouny pneumatik automobilů, nosná kostra pneumatik automobilů, postranní stěny pneumatik automobilů, obzvláště osobních a nákladních automobilů, terénní pneumatiky, podešvové

materiály pro boty, těsnicí kroužky, tlumicí elementy a mnoho ostatních. Nové kaučukové směsi podle vynálezu se osvědčily také pro přílnavé směsi k pevnému připojení kaučuku ke zpevňovacím materiálům, případně ke zpevňovacím vložkám, obzvláště vláknům, vláknitým předmětům a drátům, například ze skla, kovů (ocelový kord, pozinkovaný nebo pomosazený) a textilních materiálů (polyamidová nebo polyesterová tkanina a podobně).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby organokřemičitých sloučenin obsahujících síru a fosfor obecného vzorce I,



ve kterém značí

Z skupiny $\equiv PO$, $\equiv PS$, $\equiv P$, $\equiv PR$, $-P(R)_2$, $-P(OR)_2$, $-PO(OR)_2$, $-PS(OR)_2$, $=PO(OR)$ nebo $=PS(OR)$, přičemž

R značí alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, fenylový zbytek, ortho-nitrofenylový, metha-nitrofenylový nebo para-nitrofenylový zbytek,

alk značí alkylenovou skupinu s 2 až 4 uhlíkovými atomy,

R^1 alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, benzylovou nebo fenylovou skupinu,

R^2 alkylovou skupinu s 1 až 5 uhlíkovými atomy, cykloalkylovou skupinu s 5 až 8 uhlíkovými atomy, fenylovou skupinu, benzylovouskupinu nebo 2-methoxyethyllovou skupinu, přičemž R^1 nebo R^2 mohou mít stejný nebo rozdílný význam,

n číslo 0, 1 nebo 2 a

x číslo 3, 2 nebo 1,

vyznačený tím, že se nechá reagovat fosforhalogenid obecného vzorce II,

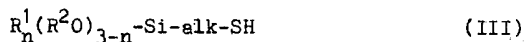


ve kterém

Z a x mají uvedený význam a

hal značí chlor nebo brom,

s merkaptosilanem obecného vzorce III,



ve kterém mají alk, R^1 , R^2 a n výše uvedený význam, přičemž reakce se provádí za přítomnosti akceptoru halogenovodíku a v inertním bezvodném organickém rozpouštědle, ve kterém jsou tvořící se hydrohalogenidové soli nerozpustné, a za pokud možno úplného zamezení přístupu vzduchu a/nebo vlhkosti a/nebo vody.