(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 589 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 F 7/18

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 07 F / 342 751 6	(22)	13.07.90	(45)	30.04.92

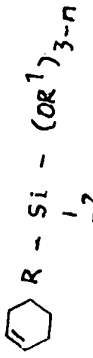
(71) Chemiewerk Nünchritz GmbH, Meißner Straße 53, O - 8403 Nünchritz, DE
(72) Dittrich, Uwe, Dipl.-Chem.; Dathe, Sigrid, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Raabe, Hartmut, Dipl.-Chem.; Sourisseau, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rühlmann, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DE
(73) Chemiewerk Nünchritz GmbH, O - 8403 Nünchritz; Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, O - 8027 Dresden; Gummiwerke Thüringen GmbH, O - 5812 Waltershausen, DE
(74) Chemiewerk Nünchritz, Forschungsstelle Radebeul, BfSR, Wilhelm-Pieck-Straße 35, O - 8122 Radebeul, DE

(54) **Verfahren zur Herstellung von Oligo[4-(2-organo-organooxysilylalkyl)-cyclohexan-1,2-diyl]-bis-oligosulfiden**

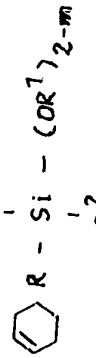
(55) Mono- und
Oligo[4-(2-organo-organooxysilylalkyl)-cyclohexan-1,2-diyl]-bis-oligosulfide;
4-(2-Organo-organooxysilylalkyl)-cyclohex-1-en-Synthese;
Silanhaftmittel; Verstärkungsadditiv; Kautschukmischung, silikatisch gefüllt; Organosilan; Organochlorsilan

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und
Oligo[4-(2-organo-organooxysilylalkyl)-cyclohexan-1,2-diyl]-bis-oligosulfiden aus technisch anfallenden Produkten der
4-(2-Organo-organooxysilylalkylcyclohexan-1-en-Synthese, ohne Einsatz von Katalysator und bei Normaldruck. Die entstehenden Produkte werden als Silanhaftmittel und als Verstärkungsadditive in silikatisch gefüllten Kautschukmischungen angewendet. Erfindungsgemäß wird ein Organosilan der allgemeinen Formel I, welches ein Organochlorsilan der allgemeinen Formel II, wobei R und R^2 unabhängig voneinander jeweils C_1- bis C_8-Alkyl, R^1 = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, n = 1 bis 3 und m = 1 oder 2 bedeuten, im Molverhältnis 1000:1 bis 10:1 enthält, mit Schwefel in den Molverhältnissen R:Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff = 1:1 bis 1:5 bei Temperaturen oberhalb 150 °C direkt umgesetzt. Formel I und II

I



II

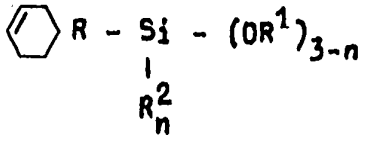


ISSN 0433-6461

6 Seiten

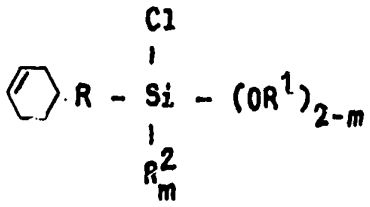
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Mono- und Oligo(4-(2-organo-organooxysilylalkyl)cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfiden aus technisch anfallenden Produkten der 4-(2-Organo-organooxysilylalkyl)cyclohex-1-en-Synthese, ohne Einsatz von Katalysator und bei Normaldruck, **dadurch gekennzeichnet,** daß ein Organosilan der allgemeinen Formel,



I

welches ein Organochlorsilan der allgemeinen Formel,



II

wobei R und R^2 unabhängig voneinander jeweils C_1- bis C_6-Alkyl, R^1 = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, n = 1 bis 3 und m = 1 oder 2 bedeuten, im Molverhältnis 1 000:1 bis 1 :1 enthält, mit Schwefel oder einem Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Schwefel in den Molverhältnissen R:Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff = 1:1 bis 1:5 bei Temperaturen oberhalb 150°C direkt umgesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 150°C bis 200°C erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Molverhältnis von I zu II 1 000:1 bis 100:1 beträgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß bei Zugabe eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Schwefel der Masseanteil des Schwefels im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-1} kg/kg bezogen auf eingesetztes Silan liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues einfaches Verfahren zur Herstellung von Mono- und Oligo(4-(2-organo-organooxysilylalkyl)cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfiden. Sie sind als Silanhaftmittel oder als Verstärkungsadditive in silikatisch gefüllten Kautschukmischungen, unter anderem für Laufflächen und Karkassen von Fahrzeugreifen, verwendbar. Im weiteren können schwefelhaltige Silanhaftmittel bei der Herstellung von Dichtungsmassen, Gießformen für den Metallguß, Farb- und Schutzanstrichen, Klebstoffen, Asphaltmischungen und silikatisch gefüllten Kunststoffen eingesetzt werden. Schließlich ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten bei der Fixierung von funktionellen Gruppen und Wirkstoffen auf anorganischen Trägern, z.B. bei der Immobilisierung von Enzymen, bei der Herstellung von Festbettkatalysatoren und bei der Flüssigkeitschromatographie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen ist mit verschiedenen Verfahren möglich. So ist bekannt, Bis(organo-organooxysilyl)oligosulfide, vorzugsweise Bis(alkyl-organooxysilyl)oligosulfide bzw. Mercaptoalkylalkoxysilane durch Umsetzung von Halogenalkyltrialkoxysilanen, insbesondere von Halogenpropyltrialkoxysilanen und Met_2S_x bzw. MetSH (Met = NH_4, Na, K: x = 1 bis 6) herzustellen (DE 2 141 159, DE 2 212 239, US 3 978 103, US 4 048 206). Das Polysulfid Met_2S_x kann dabei auch in situ aus MetOR (R = Alkyl, Cycloalkyl), MetSH und S erzeugt werden (DE 2 542 534, DE 2 712 966, DE 3 311 340). Weiterhin ist die Herstellung von Bis[(β-trialkoxysilylethyl)benzyl]oligosulfiden durch Umsetzung von β-Trialkoxysilylethylbenzylhalogeniden mit NaHS und S bekannt (DE 3 504 241). Auch die Umsetzung von Halogenalkylalkoxysilan mit S und H_2S in Gegenwart eines Amins oder NH_3 an Alkoxysilylalkylpolysulfiden ist beschrieben worden (DE 2 648 241).
Weiterhin werden Mercaptoalkylalkoxysilane, vorzugsweise Mercaptopropylalkoxysilane, zu Bis(organo-organooxysilyl)oligosulfiden, vorzugsweise zu Bis(propyl-organooxysilyl)oligosulfiden, umgesetzt. Gemäß DE 2 141 160 wird dazu S_2Hal_2 (z.= 1 bis 3, Hal = Cl, Br) oder gemäß DE 2 405 758 Schwefel verwendet.
Bei den angeführten Verfahren ist es nachteilig, daß spezielle Sulfidierungsagenzien, z.B. Poly- oder Hydrogensulfide bzw. Schwefelhalogenide benötigt werden. Außerdem fallen unerwünschte Reaktionsprodukte wie Metallhalogenide oder Halogenwasserstoffe an, die in einer zusätzlichen Verfahrensstufe abgetrennt werden müssen. Der Einsatz von Mercaptosilanen macht eine vorausgehende, zusätzliche, aufwendige Verfahrensstufe erforderlich.

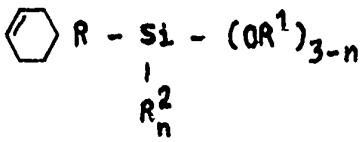
Die angeführten Nachteile entfallen bei der Umsetzung von Vinylsilanen mit S bzw. einem Gemisch aus S und H_2S zu Bis(Silylethyl)-oligosulfiden gemäß DE 2056229. Die bei 100 bis 200°C durchgeführte Reaktion führt jedoch nur bei Arbeiten unter erhöhtem Druck und in Gegenwart eines Sulfidierungskatalysators zu den gewünschten Produkten. Die dabei zwangsläufig in einer Nebenreaktion entstehenden freien Mercaptogruppen bewirken aber bekanntermaßen eine starke Verkürzung der An- und Ausvulkanisationszeiten. Dies führt neben einer verringerten Produktionssicherheit zu einer ungenügenden Durchmischung der Bestandteile des Vulkanisats und letztendlich zu einer Verschlechterung der physikalisch-mechanischen Kautschukparameter.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein technisch leicht durchführbares Verfahren zur Herstellung von Mono- und Oligo(4-(2-organo-organooxysilylalkyl)cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfiden aus den technisch anfallenden Produkten der 4-(2-Organo-organooxysilylalkyl)-cyclohex-1-en-Synthese, welches ohne Anwendung von Druck und ohne Einsatz spezieller Sulfidierungskatalysatoren durchführbar ist.

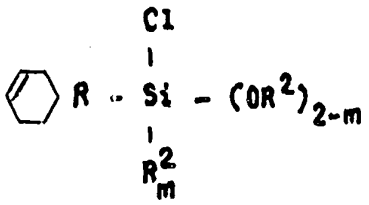
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Oligo(4-(2-triorganosilylalkyl)-cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfiden zu entwickeln, welches von den bei der 4-(2-Organo-organooxysilylalkyl)cyclohex-1-en-Synthese anfallenden Produkten ausgeht, wobei darin enthaltene SiCl-haltige Bestandteile die Umsetzung nicht stören. Die hergestellten Verbindungen sollen als Silanhaftmittel oder als Verstärkungsadditive in silicatisch gefüllten Kautschukmischungen einsetzbar sein.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Organosilan der allgemeinen Formel,



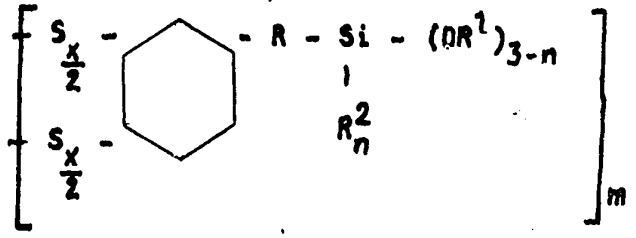
I

welches ein Organochlorsilan der allgemeinen Formel,



II

wobei R und R^2 unabhängig voneinander jeweils C_1- bis C_6-Alkyl, R^1 = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, n = 1 bis 3 und m = 1 oder 2 bedeuten, im Molverhältnis 1000:1 bis 10:1 enthält, mit Schwefel oder einem Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Schwefel in den Molverhältnissen R:Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff = 1:1 bis 1:5 bei Temperaturen oberhalb 150°C, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 150°C bis 200°C, direkt umgesetzt wird. Das Molverhältnis von I zu II beträgt vorzugsweise 1000:1 bis 100:1. Bei Einsatz eines Gemisches aus Schwefel und Schwefelwasserstoff liegt der Masseanteil des Schwefels vorzugsweise zwischen 10^{-2} und 10^{-1} kg/kg, bezogen auf eingesetztes Silan.
Die erfindungsgemäß hergestellten Mono- und Oligo(4-(2-organo-organooxysilylalkyl)cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfide haben die allgemeine Formel,



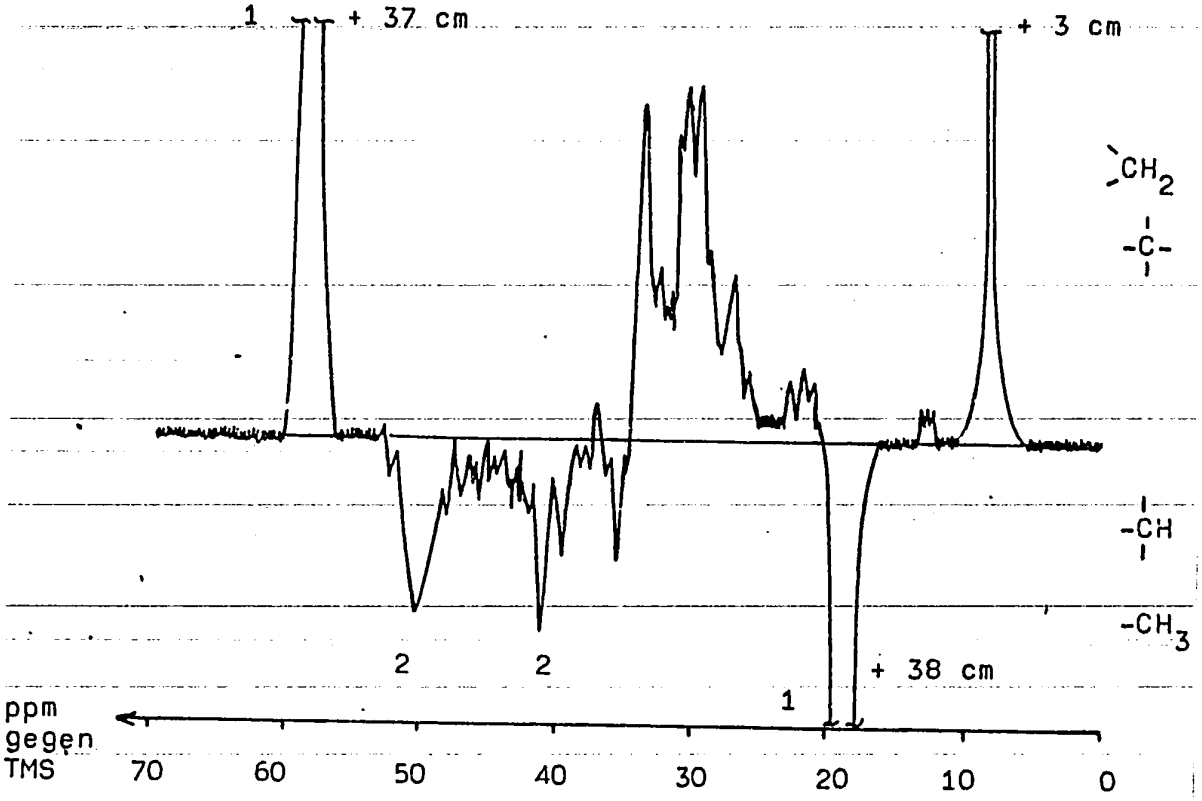
III

wobei R und R^2 unabhängig voneinander jeweils C_1- bis C_6-Alkyl, R^1 = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, n = 1 bis 3 und m, x unabhängig voneinander größer oder gleich 1 ist, und werden als klare, ölige, gelb bis tiefrot gefärbte Flüssigkeiten erhalten. Sie sind in trockenen, organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethanol oder N,N-Dimethylformamid in jedem Verhältnis unzersetzt löslich. Ohne nachfolgende Reinigungsoperationen können sie sofort für alle Anwendungszwecke eingesetzt werden. Aufgrund ihres hohen Schwefelgehaltes bzw. einer großen Anzahl potentieller Verknüpfungsstellen im Molekül sind sie ausgezeichnete Silanhaftmittel oder Verstärkungsadditive in silicatisch gefüllten Kautschukmischungen.
Überraschenderweise ist es erfindungsgemäß gelungen, Mono- und Oligo(4-(2-organo-organooxysilylalkyl)cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfide ohne erhöhten Druck und ohne Anwendung von Sulfidierungskatalysatoren problemlos herzustellen.

Ausführungsbeispiele

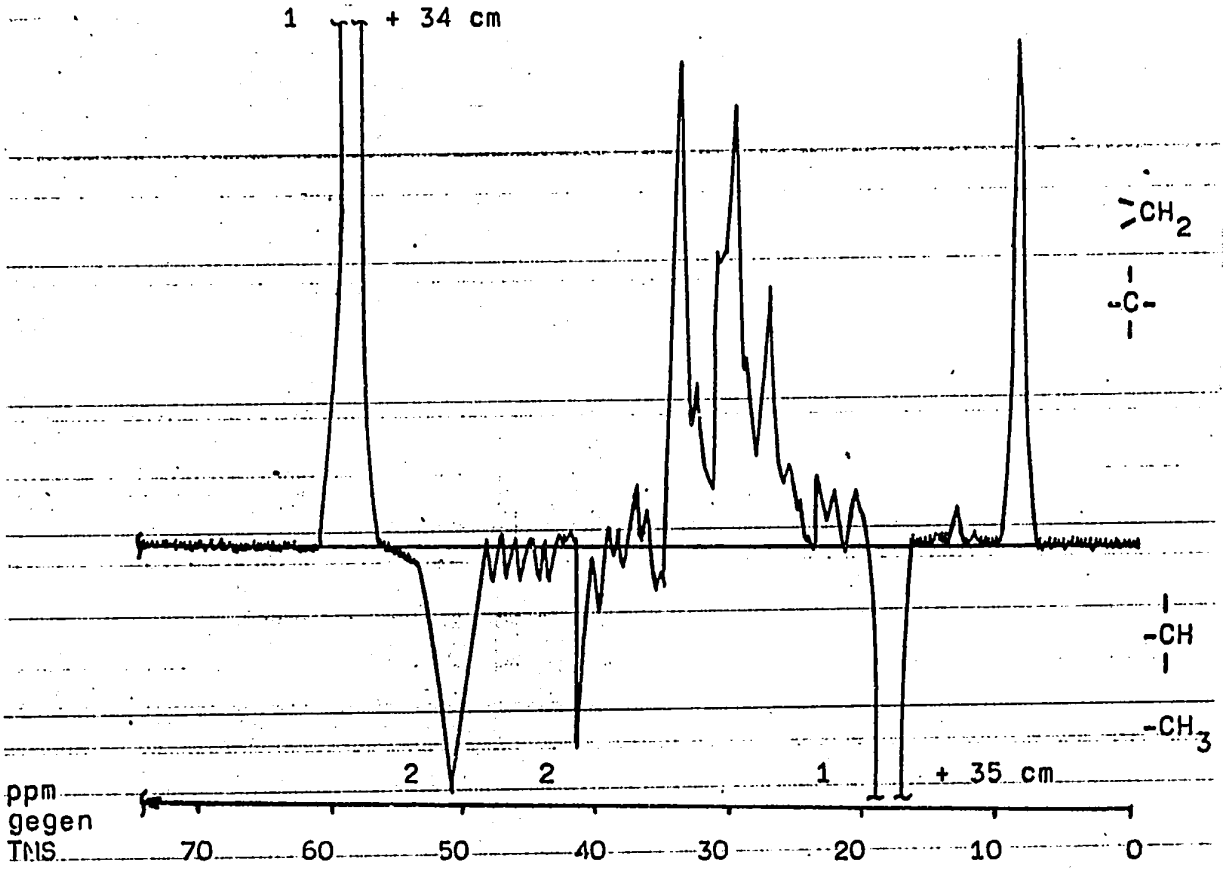
In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler, Trockenrohr und angeschlossenem Kondensator für entstehende Gase (Kühlfalle – Trockeneis/Aceton) werden jeweils 100g (0,367 Mol) 4(2-Triethoxysilylethyl)cyclohex-1-en mit einem Gehalt an 4(2-Chlordiethoxysilylethyl)cyclohex-1-en von 0,1 bis 5g (Molverhältnis 965:1 bis 19,3:1) und Schwefelpulver bei 433 bis 443K zur Reaktion gebracht.
Nach Ablauf der Reaktionszeit hat sich der Schwefel vollständig unter Bildung der gewünschten Mono- und Oligo(4-(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfide gelöst. Das Reaktionsprodukt ist eine klare, ölige, gefärbte Flüssigkeit, die in trockenen organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder N,N-Dimethylformamid in jedem Verhältnis löslich ist. Gegebenenfalls wird von geringen Mengen bei der Lösung in trockenen organischen Lösungsmitteln ausfallendem Schwefel abgesaugt. Die Struktur der erhaltenen Oligosulfide wurde mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie nachgewiesen (Bild 1 und 2).
Die Ausgangssubstanzen, Reaktionszeiten sowie Parameter der Reaktionsprodukte sind für die Beispiele 1 bis 7 in Tabelle 1 dargelegt.
Die erhaltenen Mono- und Oligo(4-(2-triethoxysilylethyl)cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfide werden in einer kieselsäuregefüllten Styren-Butadien-Kautschukmischung auf ihre Wirksamkeit als S-haltige Silanhaftmittel für silicatisch gefüllte, vulkanisierbare Kautschuke getestet.
Die Zusammensetzung der SBR-Mischung ist in Tabelle 2 wiedergegeben und die erhaltenen dynamischen und physikalisch-mechanischen Parameter der Vulkanisate mit den erfindungsgemäßen Produkten nach Beispiel 1, 4 und 7 gegen die entsprechende Nullmischung werden in Tabelle 3 gezeigt.

Bild 1: ^{13}C-NMR-Spektrum (APT) des erfindungsgemäßen S-haltigen Silans entsprechend Ausführungsbeispiel 1



1 ... Triethoxysilylgruppen
2 ... Sulfid- und Polysulfidgruppen am Cyclohexan-Ring

Bild 2: ^{13}C-NMR-Spektrum (APT) des erfindungsgemäßen S-haltigen Silans entsprechend Ausführungsbeispiel 7



1 ... Triethoxysilylgruppen
2 ... Sulfid- und Polysulfidgruppen am Cyclohexan-Ring

Tabelle 1

Beispiel Nr.:		1	2	3	4	5	6	7
4(2-Triethoxysilyl-ethyl)cyclohex-1-en								
	in g	100	100	100	100	100	100	100
	in Mol	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367
Gehalt an 4(2-Chlor-diethoxysilylethyl) cyclohex-1-en								
	in g	0,1	0,1	0,5	1	3	5	0,15
	in Mol	0,0004	0,0004	0,002	0,004	0,012	0,02	0,0006
Schwefel	in g	23,5	35,3	35,3	35,3	35,3	35,3	47,1
	in Mol	0,734	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,468
Reaktionszeit								
	in h	2	3	3	3	3	3	3,5
Ausbeute								
	in % d. Th.	99,6	92,9	98,1	99,5	99,6	99,6	95,4
Analysendaten								
C	gefunden	50,17	49,10	46,47	45,84	45,79	45,80	43,99
in 10^{-2} kg/kg								
	berechnet	49,97	45,61	45,61	45,61	45,61	45,61	41,96
H	gefunden	8,42	8,24	7,80	7,70	7,69	7,71	7,38
	berechnet	8,38	7,65	7,65	7,65	7,65	7,65	7,04
S	gefunden	18,70	20,44	24,70	25,70	25,01	25,80	28,72
	berechnet	19,05	26,09	26,09	26,09	26,09	26,09	32,00
Cl	gefunden	0,01	0,01	0,05	0,11	0,34	0,61	0,02
	berechnet	0,013	0,013	0,065	0,13	0,39	0,65	0,023
Farbe des Produktes		gelb	gelb-orange	gelb-orange	gelb-orange	gelb-orange	gelb-orange	orange-rot

Tabelle 2
Zusammensetzung der kieselsäuregefüllten SBR-Testmischung

Bestandteile in pHR Gewichtsteile auf 100 Teile Kautschuk	Nullmischung	Testmischungen 1, 2, 3
Buna SB 152 H (Styren-Butadienkautschuk)	100	100
Füllstoff K 60 S (Kieselsäure, pH 7,6–8,4)	40	40
Weichmacher SE (Paraffinöl)	10	10
Zinkweiß WS (ZnO)	5	5
Stearinsäure	2	2
Alterungsschutzmittel MB (2-Mercapto-benzimidazol)	1	1
Kreide (inaktiver Füllstoff)	5	2
Sulfenax CB 30 (N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid)	1,5	1,5
Wobezid Thiuram OS (Ultrabeschleuniger-Tetramethylthiuramidisulfid)	0,3	0,3
Schwefeldispersion T	2,5	2,5
Testsubstanz (erfindungsgemäße Silane entsprechend den Beisp. 1, 4, 7)	–	3
Summe	167,3	167,3

Tabelle 3
Dynamische und physikalisch-mechanische Kennwerte der erzeugten Vulkanisate

Kautschuk techn. Kennwert		Null-mischung	Testmischungen mit dem Silan entsprechend Beispiel 1	Beispiel 4	Beispiel 7
M_L	(RE)	14,8	13,3	13,2	13,0
t_2	(min:sec)	9:22	8:09	7:23	6:33
t_{90}	(min:sec)	32:05	18:08	15:42	17:24
M_{HR}	(RE)	70,0	71,6	74,5	74,6
M 100	(MPa)	2,09	2,75	2,81	3,72
n. A.	(MPa)	2,64	3,94	4,60	5,17
M 200	(MPa)	3,70	5,60	5,68	7,04
n. A.	(MPa)	4,44	8,09	8,56	9,04
M 300	(MPa)	5,19	8,31	8,35	9,71
n. A.	(MPa)	6,77	11,05	11,62	–
F	(MPa)	11,21	11,47	12,07	11,09
n. A.	(MPa)	10,60	10,62	11,56	–
ZGF	(%)	5,4	9,1	10,7	12,1
D	(%)	490	392	341	298
n. A.	(%)	407	243	258	196
bl. D.	(%)	16	9	9	9
H	(ShA)	52	54	56	56
E.	(%)	36	30	39	40
RdV	(%)	62,5	51,9	53,5	49,7

Bedeutung der Abkürzungen
M_L = Monneyviskosität
RE = Rheometer-Einheiten
t_2 = Scorchzeit (Zeit bis zum Drehmomentanstieg um 2 Rheometereinheiten)
t_{90} = Scorchzeit (Zeit zum Erreichen des 90%igen Umsatzes)
M_{HR} = max. Drehmomente
M_n = Modul n (Gegenkraft bei n %iger Dehnung) n = 100, 200, 300
n. A. = nach Alterung (7 d/70 °C)
F = Festigkeit bei Dehnung bis zum Bruch
ZGF = Zugfestigkeit (Maß für die Festigkeit bei Alterung)
D = Dehnung bei Bruch in %
H = Härte
E = Rückprallelastizität
RdV = Druckverformungsrest

Die erfindungsgemäß erzeugten Mono- und Oligo(4-(2-triethoxysilylethyl)-cyclohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfide bewirken in der kieselsäuregefüllten SBR-Mischung eine Senkung der Monneyviskosität M_L und eine Verkürzung der An- und Ausvulkanisationszeiten (t_2, t_{90}), ohne aber die kautschuktechnologische Sicherheitsgrenze von 5 min zu unterschreiten. Demgegenüber werden aber nahezu alle physikalisch-mechanischen Parameter der erhaltenen Vulkanisate, verglichen mit der Nullmischung, verbessert. Dies bedeutet eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der erhaltenen Gummiprodukte für alle Verwendungsmöglichkeiten.