



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204038
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 20 10 78
(21) (PV 6841-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 10 77
(P 27 47 277.1)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 12 83

(51) Int. Cl.³
C 08 K 9/06
C 08 J 3/22
C 08 J 3/20

(72)

Autor vynálezu

WOLFF SIEGFRIED dipl. chem., BORNHEIM-MERTEN a
ROTHBÜHR LOTHAR dr., HÜRT-HERMÜHLHEIM (NSR)

(73)

Majitel patentu

DEUTSCHE GOLD-und SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS
ROESSLER, FRANKFURT (NSR)

(54) Granulovaný organosilanový preparát

1

Vynález se týká neprášivého, sypkého granulovaného preparátu z organosilanu kapalného při teplotě místnosti a určitých druhů sazí. Tento organosilanový preparát se vyznačuje obzvláště překvapivě dobrou stabilitou při skladování, odolností silanových součástí proti hydrolyse a lehkou zpracovatelností do kaučukových směsí.

Doporučuje se a používá se řada organokřemičitých sloučenin, které jsou známé v technologii kaučuku. Známé jsou obzvláště alkoxysilany obsahující síru, které jsou velmi vhodné jako prostředky zlepšující přilnavost a ztužovací složky vulkanisátů ze směsí obsahujících křemičitanová plnidla. K těmto přípravkům se počítají obzvláště organosilany podle US patentu č. 3 842 111.

Známé jsou také ztužovací přísady pro uvedený kaučukové vulkanisáty, které jsou vyrobeny z kapalných organosilanů podle patentového spisu USA č. 3 842 111 a z křemičitanových plnidel (DT-PS 22 55 577 a US-PS 3 997 356).

Všechny organosilany, které se pro uvedený účel v technice dosud používají, jsou hydrolysovatelné kapaliny, které stykem s plynnou nebo kapalnou vodou kondensují za odštěpování alkoholu na vysokomolekulární polysiloxany a tím mohou minimálně

2

částečně ztrácet svoji účinnost jako ztužovací přísady.

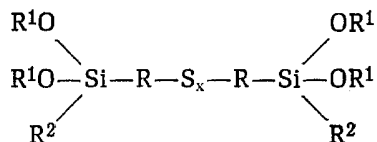
V průmyslu zpracovávajícím kaučuk mají všechny pomocné chemikálie kapalné při teplotě místnosti, tedy také kapalné organosilany, značné nevýhody ve srovnání s pevnými pomocnými chemikáliemi. Jde o ztížené skladování v silech, těžkosti při odvažování a především o špatnou mísitelnost při přípravě směsí na válcových mísičích.

Převedení kapalných organosilanů na práškovité produkty, například smíšením s vysoce dispersní sráženou kyselinou křemičitou, přináší sice určitý pokrok, ale nepředstavuje to žádné optimální řešení. Tyto práškovité produkty se těžko rovnoměrně vnášejí do kaučukových směsí, je zapotřebí dlouhé doby mísení, dochází k prášení a ke znečištění a znehodnocení okolního prostředí a strojů. Dále bylo zjištěno, že stávající nanášení organosilanů na částičky křemičitanového plnidla neodstraňuje citlivost silanů k hydrolyse, a že dochází k podstatné ztrátě účinnosti při skladování produktu. Toto se projevuje například v poklesu konečné hodnoty zesílení při vulkanizaci kaučuku.

S překvapením bylo nyní zjištěno, že při přidávku silanových preparátů podle vyná-

lezu do kaučukových směsí se všechny uvedené nevýhody odstraní a kromě toho se dosáhne neočekávaných výhod.

Nové organosilanové preparáty podle vynálezu se skládají ze 30 až 60 % hmotnostních jednoho nebo více organosilanů obecného vzorce I,



(I),

ve kterém značí

R^1 jednomocný alkylový zbytek s 1 až 3 uhlíkovými atomy,

R^2 jednomocný alkylový nebo alkoxylový zbytek s 1 až 3 uhlíkovými atomy,

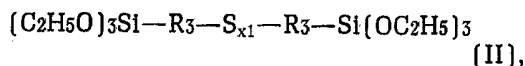
R dvojmocný alkylový zbytek s 1 až 5 uhlíkovými atomy a

x hodnotu 2,0 až 6,0 a ze 70 až 40 % hmotnostních jednoho nebo více druhů sazí s povrchem BET v rozmezí 30 až 140 m^2/g , výhodně v rozmezí 70 až 120 m^2/g , a se střední primární velikostí částecek v rozmezí 20 až 60 nm, výhodně v rozmezí 20 až 35 nm, přičemž hmotnostní procenta jsou vztažena na hmotnost organosilanového preparátu.

Součet podílu organosilanu a sazí činí v rámci vynálezu vždy 100 %.

Výhodně použitelné organosilany jsou ty silany obecného vzorce I, ve kterém značí R^2 alkoxylovou skupinu. To jsou tedy organosilany vždy se třemi alkoxy skupinami na křemíkovém atomu, na který je dále připojen dvojmocný alkylový zbytek (R) s dvěma až čtyřmi uhlíkovými atomy a dvěma až čtyřmi atomy síry. Obzvláště dobře vhodný je velkotechnický produkt bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid pro použití podle vynálezu. Pro výrobu preparátů podle vynálezu se mohou použít také směsi více organosilanů. V této souvislosti se pod pojmem „více“ rozumějí obzvláště 2, 3 nebo 4.

Obzvláště výhodný organosilanový preparát podle vynálezu se skládá ze 45 až 57 proc. hmotnostních organosilanu vzorce II,



ve kterém značí

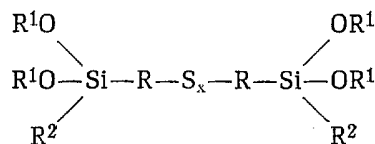
R_3 dvojmocný alkylový zbytek s 2 až 4 uhlíkovými atomy a

x_1 značí hodnotu 2,0 až 4,0, a ze 55 až 43 % hmotnostních HAF-sazí s následujícími hodnotami

povrch BET	78 m^2/g (± 3)
střední velikost primárních částic (aritmetický průměr)	27 nm (± 2)
hodnota pH	9 (± 1)

absorpce dibutylftalátu 100 ml/100 g (± 5)

Způsob výroby nových granulovaných preparátů podle vynálezu je vyznačený tím, že se k sazím přidává organosilan nebo směs organosilanů obecného vzorce I,



(I),

ve kterém značí

R^1 jednomocný alkylový zbytek s 1 až 3 uhlíkovými atomy,

R^2 jednomocný alkylový nebo alkoxylový zbytek s 1 až 3 uhlíkovými atomy,

R dvojmocný alkylový zbytek s 1 až 5 uhlíkovými atomy a

x hodnotu 2,0 až 6,0, a dobře se promísí, za použití běžných, rychle působících mísičích zařízení, jako je práškový mísič, propelerový mísič nebo perlový mlýn, až vzniklý granulát, skládající se ze 30 až 60 % hmotnostních silanu a 70 až 40 % hmotnostních sazí, je prostý prachu. Hmotnostní procenta jsou opět vždy vztažena na hmotnost organosilanového preparátu.

Pro výrobu organosilanových preparátů se používají známé druhy sazí s povrchem BET [viz J. Amer. Chem. Soc. 60, str. 309 (1938)] v rozmezí asi 30 až 140 m^2/g , výhodně v rozmezí 70 až 120 m^2/g , a se střední velikostí primárních částecek v rozmezí asi 20 až 60 nm, výhodně v rozmezí 20 až 35 nm.

Výhodně se používají vysokopecní saze a z nich opět saze třídy HAF. Označení „HAF“ je v technologii kaučuku známá zkratka pro saze odolné proti otěru („High Abrasion Furnace“). Obzvláště dobře použitelné saze jsou práškovité saze druhu Printex firmy Degussa, běžně dostupné na trhu, s povrchem BET v rozmezí asi 30 až 140 m^2/g a se střední velikostí primárních částic (aritmetický průměr) v rozmezí asi 20 až 60 nm. Také směsi různých druhů sazí se mohou použít při výrobě silanových preparátů podle vynálezu, například směsi Printexu 60 a Printexu 300 nebo směsi Printexu 30 a Printexu 300.

Při výrobě nových preparátů se výchozí látky společně vnesou do odpovídajícího zařízení a mísí se. Výroba je všeobecně během několika málo sekund hotova. Při dodržení udaných hmotnostních poměrů nevzniká žádný prach ani pasta, nýbrž zrnitý, popřípadě perlovitý granulát. S výhodou se při výrobě preparátů podle vynálezu mohou použít o sobě známé žlabovité prachové mísiče s rotujícími propelery. Takové mísiče se dosud používají k mísení práškovitých umělých hmot a suché směsi PVC. Při běžné hodnotě rychlosti otáčení v rozmezí asi

300 až 3000 otáček za minutu se granulovaný preparát zhotoví během několika sekund, například v rozmezí 10 až 30 sekund.

Nové organosilanové preparáty mají mnoho překvapivých výhod. Jsou velmi dobře vhodné pro skladování v silech, dají se lehce dávkovat a obzvláště dobře a ve zkráceném čase se dají zapracovat do kaučukových směsí. Účinná látka — organosilan — je v tomto preparátu odolná proti hydrolyse. Preparát samotný je značně stabilní při skladování. Nápadná je dobrá dispergovatelnost preparátu v kaučukových směsích. Při konvenční vulkanisaci kaučukových směsí pomocí elementární síry jsou organosilanové preparáty podle vynálezu účinnější než známé směsi kyseliny křemičité a silanu odpovídajícího složení a překvapivě jsou organosilanové preparáty podle vynálezu také účinnější než přídavek odpovídajícího množství čistého organosilanu. Když se provádí tak zvané zesítnění elementární sírou podle DT-OS 25 36 674, vykazují organosilanové preparáty podle vynálezu optimální účinnost.

Pomocí nových organosilanových preparátů byl tedy podle vynálezu vyřešen úkol vyrobení silanových preparátů, které by vykazovaly na základě svého složení dobrou stabilitu při skladování, to znamená nezávislou na klimatických podmínkách i po delší době skladování, a aby jejich účinnost jako ztužovací přísady do kaučukových směsí byla zaručena i po delší době skladování. Překvapivě se ukázalo, že přídavek sazí jako nosné komponenty pro organosilanové preparáty způsobil význačný technický pokrok.

Příklad 1

Jako saze se používají saze Printex 30 s následujícími parametry:

TABULKA

typ sazí a množství v % hmotnostních	povrch BET v m ² /g	DBP-abs. podle D 2414 v ml/100 g	silan Si 69 v % hmotnostních
Printex 200 : 70	45	44	30
Printex 400 : 65	100	48	35
Printex 3 : 45	80	135	55
Printex 3 H : 40	78	155	60

Způsob výroby probíhá stejně jako v příkladu 1. Vyrobené silanové preparáty vykazují optimální vlastnosti granulátu:

perlovitá forma o střední velikosti částic 0,8 až 1,0 mm,
otěr perel 0,5 až 2,0 %.

Příklad 4

Za použití pracovního způsobu popsaného v příkladu 1 se v sedmilitrovém žlabovitém mísiči homogenisuje vždy

povrch BET	78 m ² /g
střední velikost primárních částic (aritmetický průměr)	27 nm
hodnota pH	9
dibutylftalátová absorpce (zkratka DBP-abs.) [ASTM D 2414]	100 ml/100 g

Do žlabovitého práškového mísiče s pelerovým míchacím prvkem a o obsahu 150 litrů se naváží 10 kg vysokopecních sazí Printex 30, potom se přidá 10 kg bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfidu (zkratka Si 69) a obě složky se zpracovávají a homogenizují po dobu 25 sekund při 360 otáčkách za minutu. Použité zařízení je popsáno v DTS-OS 1 592 861. Po vyjetí vyprazdňovací záklopky se získá 20 kg granulátu s velikostí částic asi 0,8 mm. Granulát neobsahuje prach, není lepidlivý a je dobře sypký.

Příklad 2

Následující organosilanový preparát se nepřipravuje diskontinuálním způsobem, nýbrž pracuje se kontinuálně. K tomu se použije perlový mlýn, popsaný v patentovém spise NSR č. 2 147 503 na obr. 2. V tomto přístroji se z 80 kg Printexu 30 za jednu hodinu a 80 kg silanu Si 69 za jednu hodinu vyrobí 160 kg/h prakticky bezprašného granulátu ve formě perel.

Příklad 3

Používají se následující typy sazí v uvedených množstvích, jakož i uvedená množství silanu Si 69. Tyto složky se používají k výrobě preparátu.

- 4.1 200 g Printexu 30 se 200 g silanu
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{—S—S—}$
 $\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 4.2 200 g Printexu 30 se 200 g silanu
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{—S—S—S—}$
 $\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 4.3 200 g Printexu 30 se 200 g silanu
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{—S—S—S—}$
 $\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Doba mísení činí 10 sekund při 1400 otáčkách za minutu. Také v těchto případech

se získají sypké a dobře zpracovatelné granuláty neobsahující prach.

Příklad 5

Kvůli zkoušce stability při skladování a důkazu účinnosti v závislosti na době skladování se známá práškovitá směs 50 % hmotnostních kyseliny křemičité Ultrasil VN₃ a 50 % hmotnostních bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfidu jako srovnávací preparát a způsobem podle vynálezu granulovaný bezprašný preparát z 50 % hmotnostních sazí Printex 30 a 50 % hmotnostních bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfidu zapracuje vždy do kaučukové směsi na bázi styren-butadienového kaučuku (SBR 1500). Kaučukové směsi mají následující složení:

100 hmotnostních dílů styren-butadienového kaučuku (SBR 1500)

35 hmotnostních dílů plnidla na bázi kyseliny křemičité (Ultrasil VN₃)

10 hmotnostních dílů organosilanového preparátu, popřípadě směsi,

3 hmotnostní díly kysličníku zinečnatého

2 hmotnostní díly kyseliny stearové

2 hmotnostní díly síry

1 hmotnostní díl sulfonamidového urychlovače (N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfonamid)

Uvedené směsi se při teplotě 155 °C zkoušejí na rheometru Monsanto při amplitudě 3° a 3 cyklech.

Jako měrné hodnoty byly vyhodnoceny:

D_{∞} maximální krouticí moment

D_a minimální krouticí moment

$D_{\infty} - D_a$ krouticí moment způsobený zesíťněním (konečná hodnota zesíťnění)

t_i inkubační doba

K_V rychlostní konstanta zesíťovací reakce

$t_{5\%}$ doba potřebná pro zesíťovací reakci

5 % celkově potřebného zesíťnění

$t_{95\%}$ doba potřebná pro zesíťovací reakci

95 % celkově potřebného zesíťnění

Výsledky zkoušek:

a) za použití granulovaného preparátu neobsahujícího prach, sestávajícího z 50 % hmotnostních sazí Printex 30 a 50 % hmotnostních bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfidu:

		výsledky při použití preparátu bezprostředně připraveného	skladovaného 1 rok výsledky při použití preparátu
D_{∞}	kpm	1,186	1,193
D_a	kpm	0,071	0,078
$D_{\infty} - D_a$	kpm	1,115	1,115
t_i	s	699	679
$K_V \times 10^3$	min ⁻¹	131	140
$t_{5\%}$	min	10,4	10,2
$t_{95\%}$	min	33,3	32,6

b) za použití práškovité směsi z 50 % hmotnostních plnidla na bázi kyseliny kře-

mičité a 50 % hmotnostních bis(triethoxypropyl)tetrasulfidu:

		výsledky při použití preparátu bezprostředně připraveného	skladovaného 1 rok výsledky při použití preparátu
D_{∞}	kpm	1,190	1,141
D_a	kpm	0,089	0,141
$D_{\infty} - D_a$	kpm	1,101	1,000
t_i	s	685	698
$K_V \times 10^3$	min ⁻¹	117	69
$t_{5\%}$	min	10,0	10,5
$t_{95\%}$	min	30,0	55,0

Po jednorocním skladování granulovaného bezprašného preparátu z 50 % hmotnostních sazí Printex 30 a 50 % hmotnostních bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfidu se neprojevují žádné změny vlastností testované směsi. Práškovitá směs kyseliny křemičité jako plnidla a silanu naproti tomu vykazuje podstatný pokles hodnoty zesíťnění ($D_{\infty} - D_a$) a charakteristický pokles rychlostní konstanty zesíťovací reakce (K_V), což znamená zvýšení doby vulkanisace prakticky na dvojnásobek.

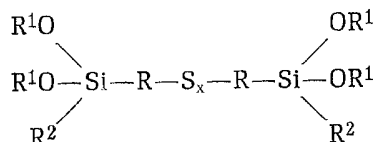
Nové granulované organosilanové preparáty mají vzhledem ke své dobré stabilitě při skladování, odolnosti proti hydrolyse a překvapivě zpracovatelnosti dalekosáhlé použití v kaučukových směsích a hmotách všeho druhu. Výraz „všeho druhu“ se přitom týká obzvláště známých druhů kaučuku přírodního a syntetického charakteru a na plnidel běžných v průmyslu kaučuku, jako jsou například saze, ale také známých

bílých plnidel, jako jsou plnidla na bázi kyseliny křemičité, křemičitanová plnidla,

kaolín, hlína, uhličitany, křemen a křemelina, jakož i směsi uvedených plnidel.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Granulovaný organosilanový preparát vyznačený tím, že se skládá ze 30 až 60 % hmotnostních jednoho nebo více organosilanů obecného vzorce I,



(I),

ve kterém značí

R^1 jednomocný alkylový zbytek s 1 až 3 uhlíkovými atomy,

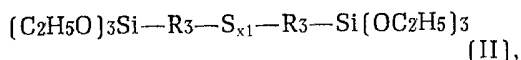
R^2 jednomocný alkylový nebo alkoxylový zbytek s 1 až 3 uhlíkovými atomy,

R dvojmocný alkylový zbytek s 1 až 5 uhlíkovými atomy a

x hodnotu 2,0 až 6,0,

a ze 70 až 40 % hmotnostních jednoho nebo více druhů sazí s povrchem BET v rozmezí 30 až 140 m^2/g , výhodně v rozmezí 70 až 120 m^2/g , a se střední velikostí primárních částic v rozmezí 20 až 60 nm, výhodně v rozmezí 20 až 35 nm, přičemž hmotnostní procenta jsou vztahena na hmotnost organosilanového preparátu.

2. Organosilanový preparát podle bodu 1 vyznačený tím, že se skládá ze 45 % až 57 % hmotnostních organosilanů obecného vzorce II,



ve kterém značí

R_3 dvojmocný alkylový zbytek s 2 až 4 uhlíkovými atomy a

x_1 značí hodnotu 2,0 až 4,0,

a z 55 až 43 % hmotnostních sazí HAF s následujícími hodnotami:

povrch BET 78 m^2/g (± 3)

střední velikost primárních

částic (aritmetický průměr) 27 nm (± 2)

hodnota pH 9 (± 1)

dibutylftalátová

absorpce 100 ml/100 g (± 5).

3. Organosilanový preparát podle bodu 1 vyznačený tím, že se skládá ze 30 % hmotnostních jednoho nebo více organosilanů obecného vzorce II a ze 70 % hmotnostních vysokopecních sazí s následujícími charakteristickými hodnotami:

povrch BET 45 m^2/g (± 3)

střední velikost primárních

částic (aritmetický průměr) 56 nm (± 4)

hodnota pH 9 (± 1)

dibutylftalátová absorpce 44 ml/100 g (± 5)

4. Organosilanový preparát podle bodu 1 vyznačený tím, že se skládá ze 60 % hmotnostních jednoho nebo více organosilanů obecného vzorce II a 40 % hmotnostních sazí s následujícími charakteristickými hodnotami:

povrch BET 78 m^2/g (± 3)

střední velikost primárních

částic (aritmetický průměr) 27 nm (± 2)

hodnota pH 9 (± 1)

dibutylftalátová

absorpce 155 ml/100 g (± 5).

OPRAVENKA

popisu vynálezu k patentu č. 204 038

V popisu vynálezu k patentu č. 204 038 má být v záhlaví u autora vynálezu:

Místo: „... ROTHBÜHR LOTHAR dr.,
HÜRT-HERMÜHLHEIM (NSR)“

Správně: „... ROTHBÜHR LOTHAR dr.,
HÜRTH-HERMÜHLHEIM (NSR)“

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY