

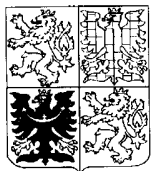
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 -39

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.07.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.07.1997 04.02.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9709116 1998/9801513**

(33) Země priority: **FR FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FR98/01506**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/02580**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 77/392

C 08 L 21/00

(71) Přihlašovatel:

RHODIA CHIMIE, Courbevoie Cedex,
FR;

sloučeninu, jako vyztužující plnidlo, které jsou určeny pro
výrobu výrobků z elastomeru (nebo elastomerů).

(72) Původce:

Barruel Pierre, Tassin la Demi-Lune, FR;
Bomal Yves, Paris, FR;
Guennouni Nathalie, Irigny, FR;
Mignani Gérard, Lyon, FR;
Priou Christian, Villeurbanne, FR;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard ing., Přístavní 24, Praha 7,
170 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy polyorganosiloxanů s
thiolovými funkcemi, polyorganosiloxany
získané tímto způsobem a jejich použití**

(57) Anotace:

Popisuje se způsob přípravy multifunkcionalizovaných polyorganosiloxanů obsahujících alkoxylové polární funkční skupiny a funkční skupiny vždy obsahující thiolovou skupinu SH, při kterém se zavede skupina SH do výchozího polyorganosiloxanu $A-(R_2SiO)_a-(R_2SiO)_b-B$, kde R je zejména C_1-C_6 -alkyl, X je C_1-C_{15} -alkoxyl, Y je C_2-C_{30} -uhlovodíkový zbytek obsahující ethylenické nenasycení, ze kterého se odvozuje skupina SH, a je 1 až 150, b je 1 až 150, přičemž a + b je 2 až 300, a A a B jsou koncové skupiny vybrané zejména ze zbytků $(R)_3SiO-$ samostatných nebo ve směsi s $(R)_2XSiO-$ nebo/a $R(X)_2SiO-$ nebo/a $(X)_2SiO-$ respektive ze zbytků $Si(R)_3$ samostatných nebo ve směsi s $-SiX(R)_2$ nebo/a $-Si(X)_2R$ nebo/a $-Si(X)_3$, reakcí se sulfanem za přítomnosti katalyzátoru na bázi sloučenin(y) iniciující(ch) volné radikály při teplotě od 23 °C do 150 °C. Dále se popisují takto získané polyorganosiloxany a jejich použití, zejména jako kopulačního činidla bílé plnivo/elastomer v kompozicích přírodního nebo syntetického elastomeru (nebo elastomerů) obsahujících bílé plnivo, zejména křemičitou

Způsob přípravy polyorganosiloxanů s thiolovými funkcemi, polyorganosiloxany získané tímto způsobem a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká funkcionalizace silikonů, zejména lineárních polyorganosiloxanů (označovaných zkratkou POS), konkrétně způsobu přípravy polyorganosiloxanů s thiolovými funkčními skupinami, tímto způsobem získaných polyorganosiloxanů a jejich použití, zejména v oblasti materiálů na bázi kaučuku.

Funkcionalizovanými polyorganosiloxany, které jsou konkrétním předmětem zájmu vynálezu, jsou multifunkcionalizované lineární polyorganosiloxany obsahující alkoxylové polární funkční skupiny a funkční skupiny vždy obsahující thiolovou skupinu SH.

Tyto funkční skupiny dávají polyorganosiloxanům specifické vlastnosti, které umožňují jejich použití například jako antiblokujícího modulátoru v křemíkových kompozicích nebo jako potahovacího činidla pro bílé plnidlo, zejména křemičité plnidlo, pro účely usnadnění začlenění plnidla do plněných křemíkových kompozic a umožnění vyztužení získaných křemíkových produktů, což je dalším předmětem vynálezu. Tyto polyfunkcionalizované polyorganosiloxany lze rovněž použít jako kopulační činidlo bílé plnidlo/elastomer v kaučukových kompozicích obsahujících bílé plnidlo, zejména křemičitou sloučeninu, jako vyztužující plnidlo.

Dosavadní stav techniky

Princip multifunkcionalizace polyorganosiloxanů je popsán ve WO-A-96/16125. Tento dokument popisuje například přípravu polyorganosiloxanů obsahujících funkční jednotky $\equiv\text{Si}-(\text{O-alkyl})$ a funkční jednotky $\equiv\text{Si}-(\text{řetězec se skupinou})$

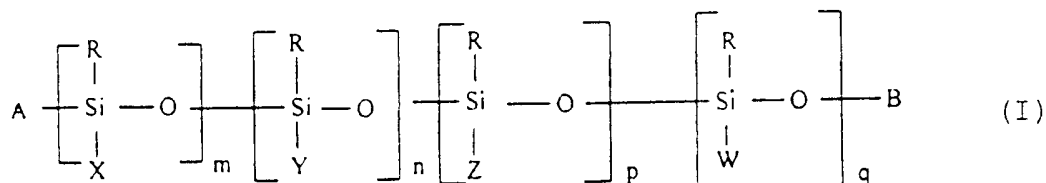
obsahující síru, zejména skupinou SH). Funkční skupina -(O-alkyl) se zavede do příslušného polyhydrogenorganosiloxanu dehydrogenokondenzační reakcí za použití alkoholu, ze kterého se odvozuje funkční skupina -(O-alkyl) (v tomto stupni je část výchozích skupin $\equiv\text{SiH}$ substituována alkoxylovými funkčními skupinami) a poté se zavede funkční jednotka -(řetězec se skupinou obsahující síru, zejména skupinou SH) hydrosilylací olefinu nesoucího skupiny obsahující síru zbývajících skupinami $\equiv\text{SiH}$.

Podstata vynálezu

Pokračováním výzkumu v daném oboru bylo nyní zjištěno, že je možné zavést funkční skupiny obsahující skupinu SH reakcí sulfanu s prekurzorovým multifunkcionalizovaným polyorganosiloxanem obsahujícím specifickou reaktivní skupinu, která, za přítomnosti katalyzátoru, vede ke vzniku skupiny SH, přičemž touto skupinou je ethylenicky nenasycená skupina umístěná na konci řetězce nebo v řetězci navázaném na atom křemíku, což je prvním předmětem vynálezu.

V mnoha dokumentech tvořících dosavadní stav techniky je popsána funkcionalizace ethylenických nenasycených organických sloučenin sulfanem, nicméně nikde není popsáno ani naznačeno použití těchto reakcí v případě příslušných funkcionalizovaných polyorganosiloxanů jako výchozího materiálu, v čemž spočívá novost vynálezu.

První provedení vynálezu se tedy týká způsobu přípravy multifunkcionalizovaných polyorganosiloxanů obsahujících alkoxylové polární funkční skupiny a funkční skupiny vždy obsahující thiolovou skupinu SH, které jsou statistickými, sekvenčně polymerovanými nebo blokovými lineárními kopolymery následujícího průměrného obecného vzorce I



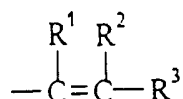
ve kterém

symboly R, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylový zbytek,

symboly X, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy lineární nebo rozvětvený alkoxylový zbytek s 1 až 15 atomy uhlíku,

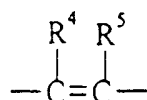
symboly Y, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy řetězec R', který obsahuje ethylenicky nenasycenou skupinu, kterýžto řetězec je navázán na atom křemíku vazbou Si-C, kde

řetězec R' obsahuje 2 až 30 atomů uhlíku a popřípadě jeden nebo více oxidovaných heteroatomů, a ethylenicky nenasycená skupina řetězce R' je buď přítomná jako zakončení řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



kde symboly R¹, R² a R³, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 3 atomy uhlíku,

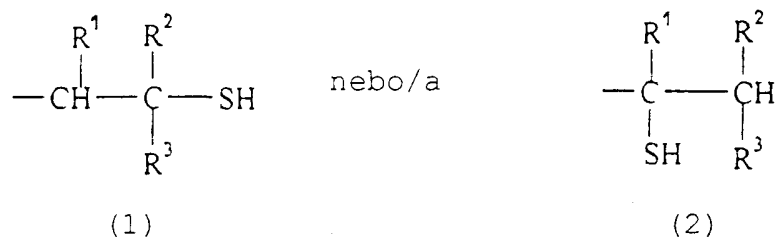
nebo je přítomná v poloze uvnitř řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



kde symboly R⁴ a R⁵, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 3

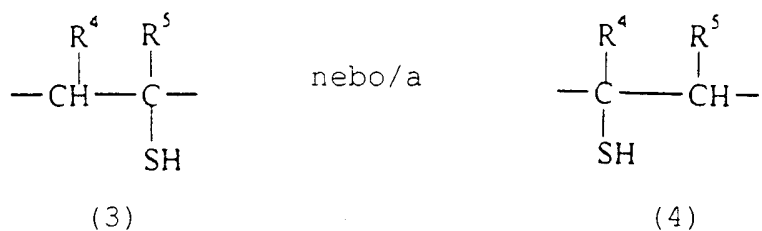
atomy uhlíku, přičemž tato poloha uvnitř řetězce může být na cyklické nebo polycyklické části řetězce R' tvořené jedním nebo více kruhy s 5 až 12 členy,

symboly Z, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy řetězec R" navázaný na skupinu SH, kterýžto řetězec je navázaný na atom křemíku vazbou Si-C, kde řetězec R" je odvozen od výše definovaného řetězce R' přidáním atomu vodíku respektive skupiny SH na jednom či druhém z atomů uhlíku ethylenicky nenasycené skupiny, které jsou k sobě vázány dvojnou vazbou, a skupina SH je buď přítomná jako zakončení řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



kde symboly R¹, R² a R³, mají výše definované významy,

nebo je přítomná v poloze uvnitř řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



kde symboly R⁴ a R⁵, které jsou stejné nebo rozdílné, mají výše definované významy, přičemž tato poloha uvnitř řetězce může být na cyklické nebo polycyklické části řetězce tvořené jedním nebo více kruhy s 5 až 12 členy,

symboly W, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy seskupení $-R''-(S)_i-R''-Si\equiv$, kde

i je celé číslo větší nebo rovné 1, výhodně rovné 1 nebo 2, a

symbol v pravé části, $Si\equiv$, představuje atom křemíku patřící jinému polyorganosiloxanovému řetězci nebo témuž polyorganosiloxanovému řetězci,

symboly m, n, p a q představují vždy celé číslo nebo zlomek, s těmi podmínkami, že

součet m + n + p + q leží v rozmezí 2 až 300, výhodně 10 až 100 a ještě výhodněji 10 až 70,

m leží v rozmezí 1 až 150, výhodně 1 až 50 a ještě výhodněji 1 až 40,

součet n + p + q leží v rozmezí 1 až 150, výhodně 1 až 50 a ještě výhodněji 1 až 30,

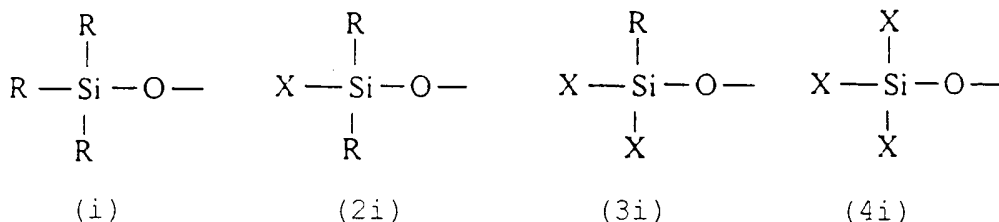
n leží v rozmezí 0 až 85, výhodně 0 až 30 a ještě výhodněji 0 až 20,

p leží v rozmezí 1 až 100, výhodně 1 až 40 a ještě výhodněji 1 až 25, a

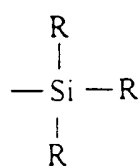
q leží v rozmezí 0 až 25, výhodně 0 až 5 a ještě výhodněji 0 až 3,

symboly A a B představují koncové skupiny, které obsahují

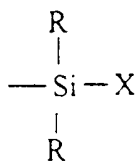
pokud jde o symbol A, buď zbytky (i), (2i) nebo (3i) samotné, nebo směsi zbytků (i) se zbytky (2i) nebo/a (3i) nebo/a (4i)



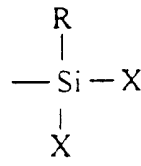
pokud jde o symbol B, buď zbytky (5i), (6i) nebo (7i) samotné, nebo směsi zbytků (5i) se zbytky (6i) nebo/a (7i) nebo/a (8i)



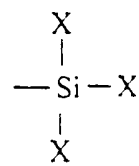
(5i)



(6i)



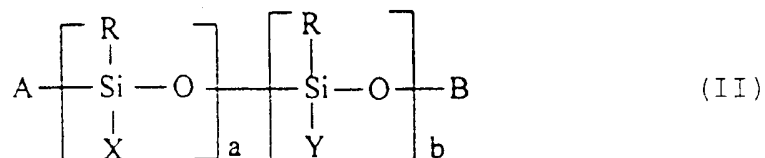
(7i)



(8i)

kde mají symboly R a X výše definované významy,

kterýžto způsob přípravy polyorganosiloxanů obecného vzorce I spočívá v tom, že se nechá sulfan reagovat se statistickým, sekvenčně polymerovaným nebo blokovým lineárním kopolymerem průměrného obecného vzorce II



ve kterém

symboly A, B, R, X a Y mají významy definované výše u obecného vzorce I,

symboly a a b znamenají vždy celá čísla nebo zlomky a lze je definovat tak, že

a odpovídá stejné definici jako je definice m uvedená výše u obecného vzorce I,

b = n + p + q, kde symboly n, p a q a jejich součet odpovídají definicím uvedeným výše u obecného vzorce I,

a

součet a + b odpovídá stejné definici jako je definice součtu m + n + p + q uvedená výše u obecného vzorce I,

přičemž reakce sulfanu s polyorganosiloxanem obecného vzorce II se provádí za přítomnosti katalyzátoru na bázi jedné nebo více sloučenin iniciujících volné radikály při teplotě ležící v rozmezí od teploty místnosti (23° C) do 150° C.

Výrazem "lineární kopolymerý" obecných vzorců I a II se rozumí polyorganosiloxany obsahující v řetězci ne více než 3 % jiných jednotek než $\text{RXSiO}_{2/2}$, $\text{RYSiO}_{2/2}$, $\text{RZSiO}_{2/2}$ a $\text{RWSiO}_{2/2}$ a

jednotek tvořících koncové skupiny A a B, jako jsou například jednotky vzorce $\text{RSiO}_{3/2}$ (T) nebo/a $\text{SiO}_{4/2}$ (Q), přičemž uvedené procentické hodnoty vyjadřují počet jednotek T nebo/a Q na 100 atomů křemíku.

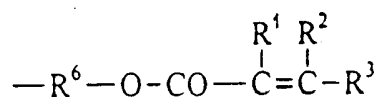
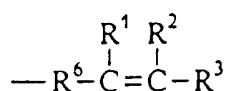
Symbols R v obecných vzorcích I a II výhodně představují methylové, ethylové, n-propylové, isopropylové či n-butylové zbytky, ještě výhodněji alespoň 80 mol% zbytků R jsou methylové zbytky.

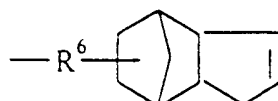
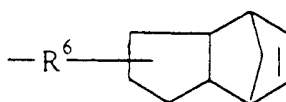
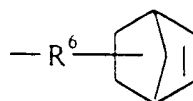
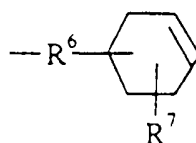
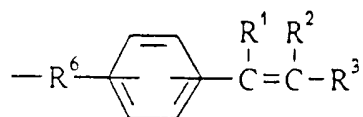
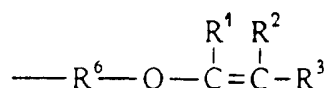
Symbols X v obecných vzorcích I a II výhodně znamenají lineární nebo rozvětvené alkoxylové zbytky s 1 až 6 atomy uhlíku, přičemž ještě výhodnější jsou methoxylové, ethoxylové a (iso)propoxylové zbytky.

Symbols A respektive B v obecných vzorcích I a II výhodně představují na jedné straně buď zbytky (i), (2i) nebo (3i) samotné nebo směsi tvořené zbytky (i) + [(2i) nebo/a (3i) nebo/a (4i)] a na druhé straně buď zbytky (5i), (6i) nebo (7i) samotné nebo směsi tvořené zbytky (5i) + [(6i) nebo/a (7i) nebo/a (8i)], kde mají symbols R a X výše definované výhodné významy.

Ještě výhodnější symbols A a B v obecných vzorcích I a II znamenají směsi tvořené zbytky (i) + [(2i) nebo/a (3i) nebo/a (4i)] respektive zbytky (5i) + [(6i) nebo/a (7i) nebo/a (8i)], kde mají symbols R a X výše definované výhodné nebo ještě výhodnější významy.

Symbols Y v obecných vzorcích I a II jsou výhodně vybrány z následujícího souboru:





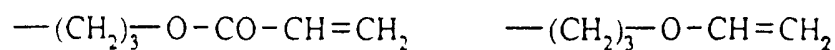
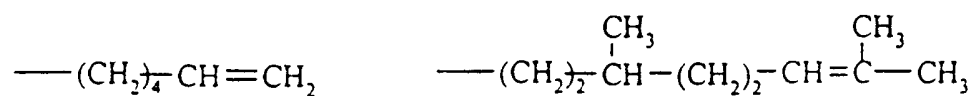
ve kterém

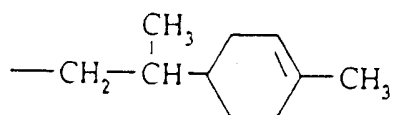
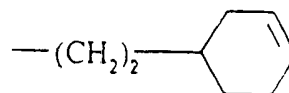
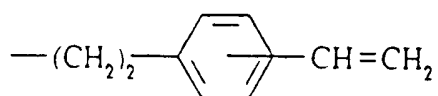
symboly R^1 , R^2 a R^3 , které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy atom vodíku nebo methylový zbytek,

R^6 znamená dvojvazný zbytek $-(\text{CHR}^8)_j-$, kde R^8 představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu, přičemž jednotlivé jednotky CHR^8 mohou být stejné nebo rozdílné, a j je celé číslo v rozmezí od 1 do 6, a

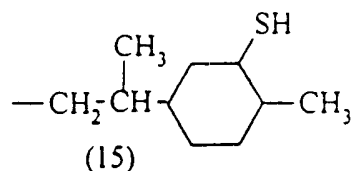
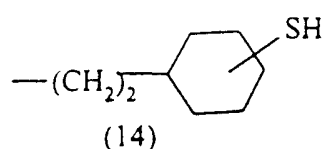
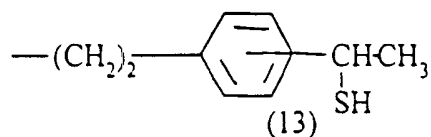
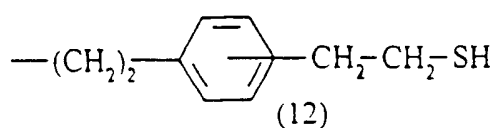
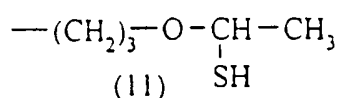
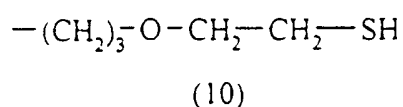
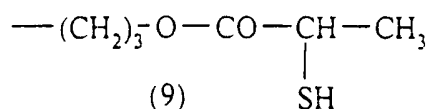
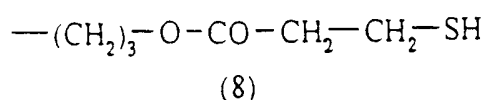
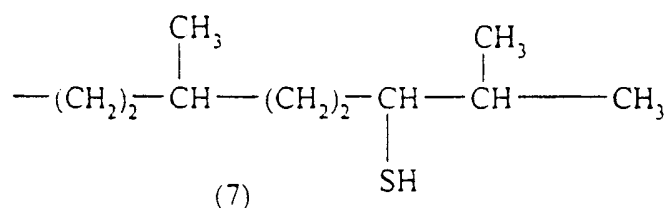
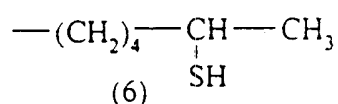
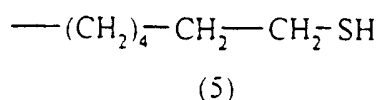
R^7 představuje atom vodíku nebo methylový zbytek.

Ještě výhodněji jsou symboly Y vybrány z následujícího souboru:





Odborníkovi je jasné, že v polyorganosiloxanech obecného vzorce I jsou symboly Z odvozené od ještě výhodnějších symbolů Y vybrány například z následujícího souboru:



Všechny koncové skupiny A a B každého z polyorganosiloxanových kopolymerů obecných vzorců I a II vykazují molární složení zbytků obecných vzorců (i) až (8i), které se může pohybovat v širokém rozmezí.

Typicky je, podle výhodného provedení, toto molární složení následující:

- 0 až 100 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (i) nebo/a (5i),
- 0 až 100 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_2XSi$, které poskytují zbytky obecných vzorců (2i) nebo/a (6i),
- 0 až 100 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $R(X)_2Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (3i) nebo/a (7i), a
- 0 až 20 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(X)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (4i) nebo/a (8i),

přičemž součet všech zbytků musí být vždy rovný 100 mol%.

Pokud symboly A a B představují směsi tvořené zbytky (i) + [(2i) nebo/a (3i) nebo/a (4i)] respektive zbytky (5i) + [(6i) nebo/a (7i) nebo/a (8i)], může být výhodné molární složení následující:

- 20 až méně než 100 mol%, jako například 20 až 80 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (i) nebo/a (5i),
- 0 až 80 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_2XSi$, které poskytují zbytky obecných vzorců (2i) nebo/a (6i),
- 0 až 80 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $R(X)_2Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (3i) nebo/a (7i), a
- 0 až 20 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(X)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (4i) nebo/a (8i),

přičemž součet všech zbytků musí být vždy rovný 100 mol%.

Podle ještě výhodnějšího provedení je toto molární složení následující:

- 20 až 80 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (i) nebo/a (5i),
- 10 až 40 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_2XSi$, které poskytují zbytky obecných vzorců (2i) nebo/a (6i),
- 10 až 40 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $R(X)_2Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (3i) nebo/a (7i), a
- 0 až 10 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(X)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (4i) nebo/a (8i),

přičemž součet všech zbytků musí být vždy rovný 100 mol%.

Výhodně se používají ty výchozí polyorganosiloxany obecného vzorce II, ve kterých symboly A, B, R, X a Y a molární složení koncových skupin mají současně výše uvedené výhodné významy, součet $\underline{a} + \underline{b}$ leží v rozmezí 10 až 100, $\underline{a}$ je číslo v rozmezí od 1 do 50 a $\underline{b}$ je číslo v rozmezí od 1 do 50.

Ještě výhodněji se používají ty výchozí polyorganosiloxany obecného vzorce II, ve kterých symboly A, B, R, X a Y a molární složení koncových skupin mají současně výše uvedené ještě výhodnější významy, součet $\underline{a} + \underline{b}$ leží v rozmezí 10 až 70, $\underline{a}$ je číslo v rozmezí od 1 do 40 a $\underline{b}$ je číslo v rozmezí od 1 do 30.

Polyorganosiloxany obecného vzorce II jsou produkty, které lze získat za použití způsobu, který je popsán ve WO-A-96/16125. Tento způsob se výhodně provádí dávkovým způsobem a tvoří jej v podstatě následující kroky:

- jednak se poly(hydrogenorgano)siloxan nesoucí vodíkové funkční skupiny podrobí reakci s alespoň jedním alkoholem XH, od kterého je dvozena alkoxylová funkční skupina X, přičemž se tento alkohol použije jako reaktant a jako reakční rozpouštědlo, za přítomnosti vhodného katalyzátoru, podle dehydrogenokondenzačního mechanismu za použití části původně

dostupných skupin $\equiv\text{SiH}$, a

- jednak se aduje polyorganosiloxan získaný touto dehydrogenokondenzací na alespoň jednu sloučeninu obsahující alespoň dvě ethylenicky nenasycené skupiny, od kterých je odvozena nenasycená funkční skupina Y, podle hydrosilylačního mechanismu, za použití zbývajících skupin $\equiv\text{SiH}$.

Výchozí polyorganosiloxany obecného vzorce II jsou produkty, které lze rovněž získat pomocí (semi)kontinuálního průmyslového způsobu, který je popsán ve francouzské přihlášce vynálezu podané 6. srpna 1996 pod číslem 96/10086.

Podle tohoto způsobu se:

1. do dehydrogenokondenzačního reaktoru A kontinuálně přivádí prekurzorový polyorganosiloxan tvořený poly(hydrogenorgano)siloxanem, který alespoň v řetězci obsahuje jednotky $\text{RHSiO}_{2/2}$, kde mají symboly R výše definované významy (reaktant označovaný dále výrazem "polyorganosiloxan obsahující SiH "), alkohol obecného vzorce XH , od kterého je odvozena alkoxylová funkční skupina X, který slouží jako reaktant a reakční rozpouštědlo, a vhodný katalyzátor na bázi platiny, provádí se dehydrogenokondenzační reakce při atmosférickém tlaku nebo vyšším tlaku a při teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem podle mechanismu využívajícího část původně přítomných skupin $\equiv\text{SiH}$,
2. vytvářený plyn se kontinuálně odvádí a zpětně získává, přičemž se vodík, který je v něm obsažen, odstraní a alkohol XH se recykluje kondenzací, a
3. polyorganosiloxan získaný touto dehydrogenokondenzací (sloučenina označovaná dále výrazem "polyorganosiloxan obsahující SiX a SiH ") se bezprostředně převádí do hydrosilylačního reaktoru B, kde dochází k adici sloučeniny obsahující alespoň dvě ethylenicky nenasycené skupiny, od kterých je odvozena nenasycená funkční skupina Y, podle hydrosilylačního mechanismu prováděného na zbývajících skupinách $\equiv\text{SiH}$, za účelem výsledně získat polyorganosiloxan

obecného vzorce II obsahující funkční skupiny SiX a SiY .

Konkrétněji se tento (semi)kontinuální způsob provádí za použití zařízení, které je popsáno níže a je znázorněno na jediném připojeném obrázku 1.

Znázorněné zařízení obsahuje kontinuální dehydrogenokondenzační reaktor A a dávkový hydrosilylační reaktor B.

Reaktor A tvoří v podstatě nádoba 1 obecně ve formě duté válcové kolony. Tato kolona je rozdělena, jednak na alespoň jednu (ve zobrazeném případě na právě jednu) spodní reakční komoru 2 a jednak na horní komoru 3, která tvoří součást prostředku pro rychlé odvádění a zpětné získání plynu a která obsahuje prostředek pro oddělení vodíku.

Spodní komora 2 je opatřena alespoň jedním (ve zobrazeném případě právě jedním) patrem 40 tvořícím dno hlavního oddílu 5, který má sloužit jako místo, kde probíhá alespoň část dehydrogenokondenzace polyorganosiloxanu obsahujícího SiH . V tomto ilustrativním provedení je spodní komora 2 reaktoru A vícestupňového typu a obsahuje alespoň jeden - výhodně jeden až tři (ve zobrazeném případě tři) - další nižší stupně kromě stupně odpovídajícího hlavnímu oddílu 5.

Každý nižší stupeň obsahuje dno tvořené alespoň jedním (ve zobrazeném případě právě jedním) patrem 41, 42, 43, které vždy tvoří, se dnem bezprostředně vyššího stupně, oddíl 6, 7 respektive 8 (postupně pro patra 41, 42 respektive 43).

Tato patra 40 až 43 jsou ve skutečnosti příčné přepážky oddělující oddíly 5 až 8, přičemž patro 43 dále vymezuje, spolu se dnem kolony 1, základnový oddíl 9, který se používá jako zásobník shromažďující kapalnou reakční směs, která obsahuje polyorganosiloxan obsahující SiX a SiH , a je připojena na reaktor B alespoň jedním transportním potrubím 10.

Každé z pater 40, 41, 42 a 43 obsahuje alespoň jedno

(ve zobrazeném případě právě jedno) přetokové zařízení (13, 13') umožňující regulovat hladinu reakční kapaliny. Vztahová značka 13 označuje přetok patra 40 (hlavního oddílu 5). Vztahová značka 13' označuje přetoky pater 41, 42 a 43 (nižší oddíly 6, 7 a 8).

Do hlavního oddílu 5 jsou přivedena potrubí 11 a 12 přivádějící reaktanty. Přetokové zařízení 13, kterým je tento hlavní oddíl 5 vybaven, určuje danou hladinu kapalné reakční směsi v oddílu 5. Toto přetokové zařízení 13 zajišťuje spojení oddílu 5 s nižším stupněm spodní komory 2, kde je transportní potrubí 10. Ve zobrazeném případě tento nižší stupeň spodní komory 2 odpovídá základnovému oddílu 9, který je oddělen od hlavního oddílu 5 třemi nižšími oddíly 6, 7 a 8. Dále je hlavní oddíl 5 ve své horní části spojen s horní komorou 3.

Do hlavního oddílu 5 může být přívodními potrubími 11 a 12 kontinuálně přiváděna kapalná reakční směs. Přívodní potrubí 11 a 12 kontinuálně přivádějí polyorganosiloxan obsahující SiH a alkohol HX jako směs (roztok) s katalyzátorem na bázi platiny. Tyto reaktanty jsou přiváděny na patro 40, kterým prochází přetokové zařízení 13 tvořené válcovou trubkou s otvorem 14, přičemž tímto otvorem 14 může odcházet nadbytečná kapalná reakční směs a přecházet do nižšího oddílu 6. Toto přetokové zařízení 13 je umístěno axiálně vzhledem k nádobě 1 reaktoru A a s výhodou je prodlouženo směrem nahoru, aby oddíl 5 spojovalo s horní komorou 3. Za tím účelem přetokové zařízení 13 prochází separační přepážkou 15. Horní část přetokového zařízení 13 procházející do horní komory 3 nad přepážku 15 je opatřena otvorem 16. Toto přetokové zařízení 13 umožňuje, aby plyn, který se vytváří v hlavním oddílu 5, rychle odcházel do horní komory 3.

Toto přetokové zařízení 13 může být místo otvoru 16 popřípadě vybaveno alespoň jedním zpětným ventilem. Může být

přítomno jedno nebo více přetokových zařízení 13 převádějících plyny z oddílu 5 do horní komory 3.

Další přetoková zařízení 13', kterými jsou vybavena patra 41, 42 a 43, jsou rovněž tvořena válcovými trubkami, jejichž osy nejsou vzájemně v jedné řadě. Výška té části každého z přetokových zařízení 13', která je nad patrem 41, 42 respektive 43, určuje hladinu přetoku reakční kapaliny, nad kterou reakční kapalina odchází do nižšího stupně. Tak je do každého z nižších oddílů 6, 7 a 8, stejně jako do základnového oddílu 9, přiváděna kapalná reakční směs přetokovým zařízením 13 nebo 13' bezprostředně vyššího stupně. Dno nejnižšího stupně 8 je spojeno svým přetokovým zařízením 13' se základnovým oddílem 9 reaktoru A, čímž je umožněno shromažďování polyorganosiloxanu obsahujícího SiX a SiH. Dobu, po kterou setrvává kapalná reakční směs v každém z oddílů, je možno upravovat podle potřeby měněním odtokových hladin jednotlivých pater 40, 41, 42 a 43.

Ke spodní části každého z oddílů 5, 6, 7 a 8 jsou připojeny vypouštěcí trubky 17. Tyto trubky 17 obsahují ventily, které jsou na obrázku znázorněné symboly, ale nejsou jim přiřazeny vztahové značky.

Pokud jde o horní komoru 3, je vertikálně vymezena přepážkou 15, která ji odděluje od spodní komory 2, a vrškem kolony 1 reaktoru A. Je třeba zdůraznit, že tvoří část prostředku pro rychlé odvádění a zpětné získání plynů uvolňovaných během provozu ve spodní komoře 2. Tento plyn potom postupně prochází otvorem 14, průřezem a otvorem 16 v přetokovém zařízení 13.

Podle jedné z charakteristik použitého zařízení obsahuje tato horní komora 3 prostředek 18 pro separaci vodíku od ostatních složek plynu, který se vytváří během dehydrogenokondenzace. V praxi jsou těmito ostatními složkami páry těkavých sloučenin, zejména páry použitého alkoholu.

Prostředek 18 tudíž sestává z alespoň jednoho - v tomto případě právě jednoho - chladiče, symbolicky znázorněného závitem v horní komoře 3, kterým prochází chladicí médium ve směru znázorněném na obrázku šipkami f.

Na obrázku je schematicky znázorněna rovněž trubka 19, kterou se odvádí vodík odděleně od par těkavých látek. Tato trubka 19 je připojena na horní část kolony 1. Kromě toho na této trubce 19, nebo na části, která je k ní připojena, může být zařazen prostředek například pro kontinuální stanovování stupně substituce jednotek SiH ve výchozím polyorganosiloxanu obsahujícím SiH, pro umožnění regulace. Tento prostředek výhodně tvoří v podstatě alespoň jedno zařízení měřící množství vodíku, výhodně připojené k výpočetní jednotce. Tento prostředek, kterému není přiřazena vztahová značka a který není znázorněn na obrázku, může být spojen se systémem pro kontinuální kontrolu a regulaci stupně substituce, označovaného rovněž jako stupeň konverze. Tento kontrolní systém může regulačně působit například tak, že mění rychlost přivádění reaktantů nebo/a dobu setrvávání reakční směsi v různých stupních modifikací přetokových výšek každého z přetokových zařízení 13 a 13'.

Kondenzát produkovaný chladičem 18 se shromažďuje na dně horní komory 3, tvořeném přepážkou 15. Tento kondenzát lze odvádět ze dna této komory 3 potrubím 20 napojeným na zásobní nádrž nebo/a na okruh pro recyklaci tohoto kondenzátu (který je tvořen v podstatě alkoholem) do dehydrogenokondenzační reakce. V případě této varianty, při které se recykluje kondenzát, by odváděcí potrubí 20 bylo napojeno na hlavní oddíl 5, aby se tak do něj přiváděl recyklovaný alkohol. Tato varianta je výhodným provedením zde popsaného způsobu a výhodným provedením zde popsaného zařízení.

Podle jiné varianty není dno (nebo přepážka) 15 přítomno. Za těchto podmínek se zkondenzovaný alkohol vrací

přímo do hlavního oddílu 5 na patro 40.

Tento vícestupňový kontinuální reaktor A umožňuje, aby byly k dispozici velké plochy výměnných povrchů, které usnadňují dehydrogenokondenzaci a odvádění vytvářeného plynu, který obsahuje vodík a páry těkavých látek. Zvyšováním počtu stupňů se odpovídajícím způsobem zvyšuje tato plocha výměnných povrchů, kterou lze zvyšovat rovněž změnou průměru kolony a separačních pater 40 až 43.

Takový reaktor A umožňuje optimalizovat plochu volného povrchu pro oddělování vodíku a tím zabránit nepříjemnému pění. Nabízí rovněž možnost přesné kontroly stupně substituce jednotek SiH výchozího polyorganosiloxanu obsahujícího SiH alkoxylovými funkčními skupinami X, pomocí kontrolního mechanismu jak je popsán výše.

Prostředek 18 pro separaci vodíku od par těkavých látek (v podstatě alkoholu) jejich kondenzací umožňuje kontrolovat množství procházejícího plynu a izolovat a recyklovat kondenzát, čímž se jako vedlejší efekt účelně odvádí reakční teplo a současně se dobře kontroluje teplota reakční směsi.

Optimalizovaná je rovněž bezpečnost v důsledku skutečnosti, že tento reaktor umožňuje transport získaného polyorganosiloxanu obsahujícího SiX a SiH do reaktoru B za účelem jeho neutralizace hydrosilylací jakmile je dosažen asymptotický stupeň konverze nebo substituce na alkoxylové funkční skupiny X.

Ve zobrazeném příkladu je reaktorem B dávkový hydrosilylační reaktor, označený vztahovou značkou 21. Jedná se o nádobu s míchacím zařízením 22 kterým je například vrtulové míchadlo. Spodní část tohoto reaktoru 21 je napojena na potrubí 23 umožňující odvedení požadovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce II, jakmile se vytvoří.

V horní části reaktor 21 obsahuje prostředek 24 pro

zpětné získání odcházejícího plynu, který je tvořen kolonou spojenou s vnitřkem reaktoru 21 a výhodně obsahující zařízení 25 pro zpracování odcházejícího plynu za účelem separace vodíku od ostatních plynů. Tyto ostatní plyny tvoří páry těkavých reakčních sloučenin, kterými mohou být sloučenina s mobilním vodíkem (alkohol) a sloučenina, která má být hydrosilylována, obsahující alespoň dvě ethylenicky nenasyčené skupiny (ze které se odvozuje nenasyčená funkční skupina Y).

Stejně jako prostředek 18 reaktoru A tvoří toto zařízení 25 alespoň jeden - v tomto případě právě jeden - chladič pro kondenzaci par těkavých látek. Tímto chladičem je například závit (symbolicky znázorněný na obrázku), kterým prochází chladicí médium, přičemž směr toku je znázorněn na obrázku. Kondenzáty lze shromažďovat na dně 26 chladiče, pro jejich další skladování nebo/a recyklaci.

Způsob podle vynálezu tedy spočívá v uvedení sulfanu do kontaktu s výchozím polyorganosiloxanem obecného vzorce II.

Z praktického hlediska se tento způsob provádí ve standardním uzavřeném reaktoru, který umožňuje uvádění kapaliny a plynu do kontaktu s katalyzátorem, kterým je popřípadě heterogenní katalyzátor, přičemž tento způsob se popřípadě provádí pod tlakem. Tlak není rozhodující parametr, je však výhodné pracovat pod tlakem alespoň 1×10^5 Pa, výhodně v rozmezí 5×10^5 až 20×10^5 Pa a ještě výhodněji 7×10^5 až 14×10^5 Pa.

Podmínky přivádění sulfanu se stanoví tak, aby bylo dosaženo molárního nadbytku sulfanu vzhledem k ethylenicky nenasyčené skupině polyorganosiloxanu obecného vzorce II, který činí alespoň 5 %.

Reakční teplota se výhodně pohybuje v rozmezí 50°C až 120°C .

Pro použití jako katalyzátory jsou vhodné sloučeniny iniciující radikály, jako jsou například azoorganické sloučeniny, organické peroxidy a organické peruhličitany, které se používají samotné nebo v kombinaci s promotory, jako jsou například sloučeniny niklu nebo/a sloučeniny trojvazného fosforu. Podrobnosti ohledně katalyzátorů lze nalézt zejména v dokumentu FR-A-2,048,451.

Jako katalyzátor je výhodné použít alespoň jednu sloučeninu iniciující volné radikály patřící do skupiny azoorganických sloučenin a organických peroxidů. Ještě výhodnější je použít alespoň jednu sloučeninu iniciující radikály patřící do skupiny azoorganických sloučenin, jako je například 2,2'-azobis-(2,4-dimethylpentannitril), 2,2'-azobis(isobutyronitril), 2-(terc.butylazo)-2,4-dimethylpentannitril, 2-(terc.butylazo)isobutyronitril, 2-(terc.butylazo)-2-methylbutannitril a 1,1-azobis(cyklohexankarbonitril). Nejvýhodněji používaným katalyzátorem je 2,2'-azobis(isobutyronitril) (zkracovaný AIBN).

Pro většinu reakcí se množství katalyzátoru, vyjádřené jako hmotnostní procento katalyzátoru vzhledem k výchozímu polyorganosiloxanu obecného vzorce II, pohybuje v rozmezí 0,1 až 10 % hmotn. a výhodně 0,5 až 4 % hmotn..

Reakci sulfanu s výchozím polyorganosiloxanem obecného vzorce II lze provádět v heterogenním prostředí bez rozpouštědla, výhodně se však provádí v homogenním prostředí za přidání rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel, která je vhodná pro polyorganosiloxan obecného vzorce II a katalyzátor. Výhodnými rozpouštědly jsou rozpouštědla aprotického nepolárního typu, jako je například chlorbenzen, toluen, xylen, hexan, cyklohexan, oktan a dekan. Ještě výhodněji používanými rozpouštědly jsou toluen a xylen.

Doba trvání reakce není rozhodující a může ležet například v rozmezí od 1 hodiny do 4 hodin pro teploty zhruba

70 až 90° C.

Způsob podle vynálezu lze provádět dávkově nebo kontinuálně podle libovolného o sobě známého pracovního postupu. Jeden z velmi vhodných pracovních postupů je následující: nejprve se do reaktoru vnese rozpouštědlo a polyorganosiloxan obecného vzorce II, poté se uvede do stálého kontaktu se zdrojem sulfanu pro nasycení reakční směsi tímto plynem a následně se do reaktoru přilije roztok katalyzátoru. Další velmi vhodný pracovní postup je následující: nejprve se do reaktoru vnese rozpouštědlo, poté se uvede do stálého kontaktu se zdrojem sulfanu pro nasycení reakční směsi tímto plynem a následně se do reaktoru přilije roztok na bázi katalyzátoru a polyorganosiloxanu obecného vzorce II.

Multifunkcionalizované polyorganosiloxany obecného vzorce I definované výše, které se získají způsobem rovněž popsáným výše, v nichž symboly $\underline{n}$ a $\underline{q}$ současně mají vždy hodnotu nula, jsou známé produkty, které lze připravit za použití informací uvedených v dokumentu WO-A-96/16125. Další multifunkcionalizované polyorganosiloxany obecného vzorce I definované výše, které se získají způsobem rovněž popsáným výše, v nichž:

- buď symbol $\underline{n}$ má hodnotu 0 a symbol $\underline{q}$ pak má hodnotu jinou než 0,
- nebo symbol $\underline{n}$ má hodnotu jinou než 0 a symbol $\underline{q}$ pak má hodnotu 0 nebo jinou než 0,

jsou produkty které jsou nové a tvoří druhý předmět vynálezu. Z těchto polyorganosiloxanů jsou zejména zajímavé polyorganosiloxany obecného vzorce I, ve kterých symbol $\underline{n}$ má hodnotu jinou než 0 a symbol $\underline{q}$ pak má hodnotu 0 nebo jinou než 0.

Podle dalšího z provedení se vynález rovněž týká použití účinného množství alespoň jednoho (známého nebo/a nového) multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I definovaného výše získaného způsobem rovněž popsáným

výše, zejména jako antiblokujícího modulátoru v křemíkových kompozicích nebo jako potahovacího činidla pro bílé plnidlo, zejména křemičité plnidlo, pro účely usnadnění začlenění plnidla do plněných křemíkových kompozic a umožnění vyztužení získaných křemíkových produktů. Tyto multifunkcionalizované polyorganosiloxany obecného vzorce I lze rovněž výhodně použít jako kopulační činidlo bílé plnidlo/elastomer v kaučukových kompozicích obsahujících bílé plnidlo, zejména křemičitou sloučeninu, jako vyztužující plnidlo, což je výhodným způsobem aplikace těchto polyorganosiloxanů.

Tyto předpokládané aplikace se samozřejmě týkají všech multifunkcionalizovaných polyorganosiloxanů obecného vzorce I, ve kterých zejména všechny symboly n , q , A a B splňují výše uvedené definice u obecného vzorce I, který byl uveden v úvodu popisu způsobu podle vynálezu, bez ohledu na to, zda jsou známe nebo nové.

Tento další předmět vynálezu, kterým je použití alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I jako kopulačního činidla bílé plnidlo/elastomer v kompozicích přírodního nebo syntetického elastomeru (nebo elastomerů) typu kaučuku, obsahujících bílé plnidlo, zejména křemičitou sloučeninu, jako vyztužující plnidlo, které jsou určeny pro výrobu výrobků z elastomeru (nebo elastomerů), bude níže vysvětlen podrobněji.

Typy výrobků vyráběných z elastomeru (nebo elastomerů), pro které je vynález nejvíce užitečný, jsou výrobky vystavené zejména následujícím zátěžím: změny teploty nebo/a změny vysokofrekvenčního namáhání v dynamickém režimu; nebo/a vysoké statické namáhání; nebo/a vysoká úroveň ohybové únavy v dynamickém režimu. Takovými výrobky jsou například dopravní pásy, pásy přenášející energii, hadice, dilatační spoje, izolace pro domácí elektrické spotřebiče, lože jejichž funkcí je absorbovat vibrace motorů, buď s kovovým vyztužením nebo s hydraulickou kapalinou v elastomeru, pružné komponenty

umístované mezi pevné kloubově spojované kovové prvky pásu vozidla v kontaktu s podkladem, kabely, pláště kabelů, podrážky bot a kola pro lanové dráhy.

Vynález se týká použití v oblasti vysokých výkonů, kdy je možné získat kompozice elastomerů, které mají zejména následující vlastnosti: pro velmi snadné zpracování připravených nevulkanizovaných sloučenin, zejména pomocí extruzních a kalandrovacích operací, se jejich rheologické vlastnosti vyznačují nejnižšími možnými hodnotami viskozity; pro dosažení výborné produktivity vulkanizačního zařízení vykazují nejkratší možné doby vulkanizace; a pro snášení zátěží při výše zmíněných použitích vykazují výborné vyztužující vlastnosti poskytované plnidlem, zejména optimální hodnoty modulu pružnosti v tahu nebo tlaku, meze pevnosti v tahu nebo tlaku a rezistence vůči odírání.

Pro dosažení tohoto cíle bylo navrženo mnoho řešení, která se zaměřovala v podstatě na použití elastomeru (nebo elastomerů) modifikovaného bílým plnidlem, zejména oxidem křemičitým, jako vyztužujícím plnidlem. Obecně je známo, že pro dosažení optimálních vlastností z hlediska vyztužení poskytovaného plnidlem je nutné, aby plnidlo bylo finálně přítomné v základní hmotě elastomeru současně co nejjemněji rozmělněné a co nejhomogenněji rozptýlené. Tyto podmínky lze splnit pouze pokud se plnidlo může velmi snadno zapracovat do základní hmoty během jeho míchání s elastomerem (nebo elastomery) a pokud se může velmi snadno rozpadat nebo deaglomerovat a velmi snadno homogenně dispergovat v základní hmotě elastomeru. Ukázalo se, že použití samotného vyztužujícího bílého plnidla, zejména samotného vyztužujícího oxidu křemičitého, je nevhodné kvůli nízké kvalitě některých vlastností těchto kompozic a v důsledku toho zejména některých vlastností výrobků z těchto kompozic.

Kromě toho, z důvodů vzájemných afinit, mají částice bílého plnidla, zejména částice oxidu křemičitého, znepo-

kojivý sklon navzájem aglomerovat v základní hmotě elastomeru. Tyto interakce plnidlo/plnidlo mají ten nežádoucí důsledek, že omezují vyztužující vlastnosti na úroveň podstatně nižší než jaké by bylo teoreticky možné dosáhnout, pokud by všechny vazby bílé plnidlo/elastomer, které je možné vytvořit během míchání, byly skutečně vytvořeny.

Kromě toho použití bílého plnidla zvyšuje problémy při zpracování v důsledku interakcí plnidlo/plnidlo, které mají v nevulkanizovaném stavu tendenci zvyšovat viskozitu kompozic elastomerů, což v každém případě znesnadňuje zpracování. A závěrem, interakce mezi bílým plnidlem a zesítujícím systémem, pokud je na bázi síry, vykazují nepříznivý efekt na rychlost a výtěžek zesítování.

Odborníkovi v oboru je známo, že je nutné použít kopulační činidlo, které reaguje s částicemi bílého plnidla za účelem vytvoření silných interakcí mezi povrchem plnidla a elastomerem (nebo elastomery) a skutečné sítě mezi řetězci elastomerů a současně usnadňuje disperzi bílého plnidla v základní hmotě elastomeru.

Například pro zvýšení afinity oxidu křemičitého k základní hmotě elastomeru bylo dříve navrhováno použít: hydrolyzovatelný silan obsahující jediný atom síry, jako je, například γ -merkaptopropyltrimethoxysilan nebo γ -merkaptopropyltriethoxysilan (viz US-A-3,350,345 a FR-A-2,094,859) nebo/a hydrolyzovatelný silan obsahující několik atomů síry, jako je například bis-[3-(trimethoxysilyl)propyl] nebo 3-(triethoxysilyl)propyl polysulfid (disulfid, trisulfid, tetrasulfid, pentasulfid nebo hexasulfid) (viz FR-A-2,206,330). Nicméně tyto kopulačně účinné silany neumožňují dosáhnout nejlepšího možného kompromisu u vulkanizátů plněných oxidem křemičitým, pokud jde o odolnost vůči navulkanizování (je třeba se vyhnout jakékoli předčasné vulkanizaci), zpracovatelnost, vyztužující schopnost a poměr

účinnosti k ceně kopulačního činidla.

Ve snaze po zlepšení tohoto kompromisu bylo v poslední době navrženo použít jako kopulační činidla kombinace na bázi jednak polyorganosiloxanu funkcionalizovaného polárními skupinami (zejména hydroxylovými skupinami nebo/a alkoxylovými skupinami) a popřípadě organickými skupinami, jako jsou například dlouhé alkylové řetězce, 2-(cyklohex-3-enyl)ethylový zbytek nebo 2-(4-methylcyklohex-3-enyl)propylový zbytek, a jednak alespoň jednoho hydrolyzovatelného silanu vybraného ze skupiny silanů obsahujících jediný atom síry a silanů obsahujících několik atomů síry, například silanů výše zmíněného typu (viz EP-A-0,731,133, WO-A-96/29364, EP-A-0,761,748). Nicméně tento přístup neumožňuje dosáhnout zcela uspokojivého výsledku z toho důvodu, že funkcionalizovaný polyorganosiloxan a silan jsou ve vzájemné kompetici při reagování na povrchu oxidu křemičitého, což může mít za následek špatnou reprodukovatelnost optimálních kopulačních vlastností.

Vzhledem k dosavadnímu stavu techniky se tudíž zdá, že existuje neuspokojená potřeba pokud jde o použití kopulačních činidel na bázi křemíkových látek v kompozicích elastomerů obsahujících křemičitou sloučeninu jako vyztužující plnidlo nebo obecněji obsahujících bílé vyztužující plnidlo, v oblasti vysokých výkonů.

Tohoto cíle se dosáhne použitím účinného množství alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I definovaného výše, získaného způsobem rovněž popsáným výše, jako kopulačního činidla bílé plnidlo/elastomer v kompozicích přírodního nebo syntetického elastomeru (nebo elastomerů) obsahujících bílé plnidlo jako vyztužující plnidlo, kteréžto kompozice jsou určeny pro výrobu výrobků z elastomeru (nebo elastomerů).

Multifunkcionalizovanými polyorganosiloxany, které se

výhodně používají, jsou polyorganosiloxany obecného vzorce I vybrané z polyorganosiloxanů získaných reakcí sulfanu a "výhodně" použitých polyorganosiloxanů obecného vzorce II popsaných výše, majících stejné nebo rozdílné symboly Z, které vždy představují řetězec R" navázaný na skupinu SH sekundární povahy.

Výrazem "skupina SH sekundární povahy" se rozumí skupiny SH, které jsou vybrány ze skupin typů (1), ve kterých alespoň jeden ze zbytků R^2 a R^3 má jiný význam než atom vodíku, (2), (3) a (4), přičemž skupiny typů (1) až (4) splňují definice uvedené výše u obecného vzorce I a jsou zde brány v jejich výhodných významech.

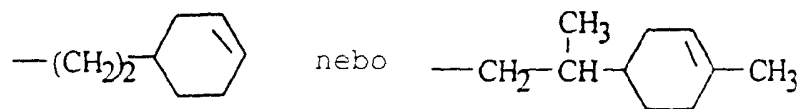
Multifunkcionalizovanými polyorganosiloxany, které se používají ještě výhodněji, jsou polyorganosiloxany obecného vzorce I vybrané z polyorganosiloxanů získaných reakcí sulfanu a "ještě výhodněji" použitých polyorganosiloxanů obecného vzorce II popsaných výše, majících stejné nebo rozdílné symboly Z, které zde odpovídají skupinám vzorců (6), (7), (9), (11), (13), (14) a (15) splňujícím výše uvedené definice.

Multifunkcionalizovanými polyorganosiloxany, které jsou nejvíce vhodné v tomto použití jako kopulační činidla, jsou polyorganosiloxany obecného vzorce I, ve kterých

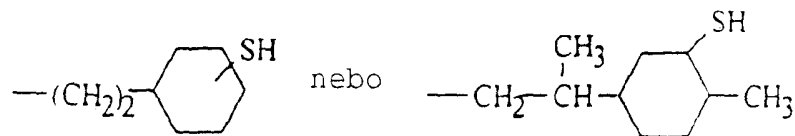
R představuje methylovou skupinu,

X znamená methoxylovou nebo ethoxylovou skupinu,

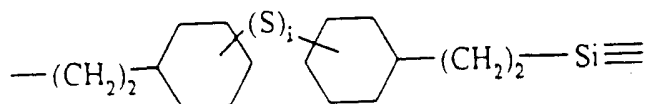
Y představuje skupinu



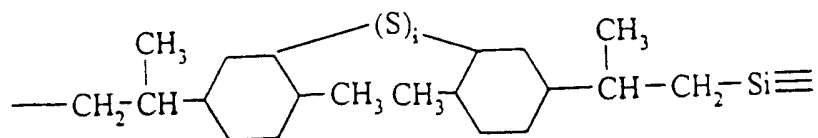
Z znamená skupinu



W představuje skupinu



nebo



kde i je celé číslo rovné 1 nebo 2,
 součet $m + n + p + q$ má hodnotu od 10 do 70,
 m má hodnotu od 1 do 40,
 součet $n + p + q$ má hodnotu od 1 do 30,
 n má hodnotu od 0 do 20,
 p má hodnotu od 1 do 25,
 q má hodnotu od 0 do 3,
 20 až 80 mol% všech koncových skupin A a B obsahuje jednotky $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, které poskytují zbytky obecných vzorců (i) nebo/a (5i), kde R představuje methylovou skupinu, 10 až 40 mol% těchto koncových skupin obsahuje jednotky $(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)\text{Si}$ nebo $(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}$, které poskytují zbytky obecných vzorců (2i) nebo/a (6i), kde R představuje methylovou skupinu a X znamená methoxylovou nebo ethoxylovou skupinu, 10 až 40 mol% těchto koncových skupin obsahuje jednotky $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2\text{Si}$ nebo $(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Si}$, které poskytují zbytky obecných vzorců (3i) nebo/a (7i), a 0 až 10 mol% těchto koncových skupin obsahuje jednotky $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}$ nebo $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$, které poskytují zbytky obecných vzorců (4i) nebo/a (8i), přičemž součet všech zbytků musí být vždy rovný 100 mol%.

V rámci tohoto použití jako kopulačního činidla se vynález rovněž týká kompozic elastomeru (nebo elastomerů) obsahujících bílé vyztužující plnidlo, které jsou získány za použití účinného množství alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I.

Konkrétněji tyto kompozice obsahují:

- na 100 hmotnostních dílů elastomeru (nebo elastomerů),
- 10 až 100 a výhodně 20 až 80 hmotnostních dílů bílého vyztužujícího plnidla, a
- 0,5 až 15 a výhodně 2 až 10 hmotnostních dílů polyorganosiloxanu na 100 hmotnostních dílů bílého vyztužujícího plnidla.

V tomto popisu se výrazem "bílé vyztužující plnidlo" rozumí bílé plnidlo schopné samotně, bez dalších činidel jiných než je kopulační činidlo, vyztužovat kompozici přírodního nebo syntetického elastomeru (nebo elastomerů) typu kaučuku.

Fyzikální stav, ve kterém je bílé vyztužující plnidlo, není nijak významný, to znamená, že uvedené plnidlo může být ve formě prášku, mikroskopických kuliček, granulí nebo kuliček.

Bílé vyztužující plnidlo výhodně tvoří oxid křemičitý (silica), oxid hlinitý (alumina) nebo směs těchto dvou látek.

Ještě výhodněji tvoří bílé vyztužující plnidlo oxid křemičitý, samotný nebo ve směsi s oxidem hlinitým.

Jako oxid křemičitý, který je možno použít podle vynálezu, jsou vhodné všechny precipitované nebo pyrogenní oxidy křemičité, jak jsou známe odborníkovi, které vykazují BET specifickou povrchovou plochu menší nebo rovnou $450 \text{ m}^2/\text{g}$. Výhodné jsou precipitované oxidy křemičité, které mohou být normální nebo vysoce dispergovatelné.

Výrazem "vysoce dispergovatelný oxid křemičitý" se rozumí jakýkoli oxid křemičitý, který lze velmi snadno deaglomerovat a dispergovat v polymerní základní hmotě, jak lze pozorovat elektronovým nebo optickým mikroskopem na tenkých řezech. Jako příklady vysoce dispergovatelných oxidů křemičitých, na něž se však vynález nijak neomezuje, lze uvést vysoce dispergovatelné oxidy křemičité, které vykazují

CTAB specifickou povrchovou plochu menší nebo rovnou $450 \text{ m}^2/\text{g}$, zejména ty, které jsou popsány v patentu US-A-5,403,570 a patentových přihláškách WO-A-95/09127 a WO-A-95/09128.

Precipitovanými oxidy křemičitými, které jsou velmi vhodné, jsou ještě výhodnější ty, které vykazují:

- CTAB specifickou povrchovou plochu mezi 100 a $240 \text{ m}^2/\text{g}$, výhodně mezi 100 a $180 \text{ m}^2/\text{g}$,
- BET specifickou povrchovou plochu mezi 100 a $250 \text{ m}^2/\text{g}$, výhodně mezi 100 a $190 \text{ m}^2/\text{g}$,
- DOP olejovou sorpci méně než $300 \text{ ml}/100 \text{ g}$, výhodně mezi 200 a $295 \text{ ml}/100 \text{ g}$, a
- poměr BET specifická povrchová plocha/CTAB specifická povrchová plocha v rozmezí od $1,0$ do $1,6$.

Samozřejmě, že výrazem "oxid křemičitý" se rozumí rovněž směsi různých oxidů křemičitých. CTAB specifická povrchová plocha se stanoví podle metody NFT 45007 (listopad 1987). BET specifická povrchová plocha se stanoví podle Brunauer-Emmet-Tellerovy metody popsané v "The Journal of the American Chemical Society, svazek 80, str. 309 (1938)" podle standardu NFT 45007 (listopad 1987). DOP olejová sorpce se stanoví podle standardu NFR 30-022 (březen 1953) za použití dioktylfthalátu.

Jako vyztužující oxid hlinitý (aluminu) je výhodné použít vysoce dispergovatelný oxid hlinitý, který vykazuje:

- BET specifickou povrchovou plochu mezi 30 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$, výhodně mezi 80 a $250 \text{ m}^2/\text{g}$,
- průměrnou velikost částic rovnou nejvýše 500 nm , výhodně rovnou nejvýše 200 nm , a
- vysoký podíl povrchových reaktivních funkčních skupin Al-OH,

jak je popsán v EP-A-0,810,258.

Jako příklady takových vyztužujících oxidů hlinitých,

na něž se však rozsah vynálezu nijak neomezuje, lze uvést zejména aluminy Al25, CR125 a D65CR od firmy Baikowski.

Je třeba uvést, že výhodné a ještě výhodnější obecné definice týkající se bílých vyztužujících plnidel, které jsou uvedeny výše s ohledem na popis aplikace kopulačního činidla bílé plnidlo/elastomer, se rovněž týkají použití kopulačního činidla jak je definováno výše.

Vhodnými elastomery, které lze využít pro kompozice podle druhého předmětu vynálezu se rozumí:

(1) homopolymery získané polymerací monomeru, kterým je konjugovaný dien se 4 až 22 atomy uhlíku, jako je například 1,3-butadien, 2-methyl-1,3-butadien, 2,3-dimethyl-1,3-butadien, 2,3-diethyl-1,3-butadien, 2-methyl-3-ethyl-1,3-butadien, 2-chlor-1,3-butadien, 2-methyl-3-isopropyl-1,3-butadien, 1-fenyl-1,3-butadien, 1,3-pentadien a 2,4-hexadien;

(2) kopolymery získané kopolymerací jednoho nebo více z výše uvedených konjugovaných dienů mezi sebou nebo s jedním nebo více ethylenicky nenasycenými monomery vybranými ze skupiny zahrnující:

- aromatické vinylové monomery s 8 až 20 atomy uhlíku, jako jsou například styren, o-methylstyren, m-methylstyren nebo p-methylstyren, chlorstyreny, vinylmesitylen, divinylbenzen a vinylnaftalen,
- vinylnitrilové monomery se 3 až 12 atomy uhlíku, jako jsou například akrylonitril a methakrylonitril,
- monomery na bázi esterů akrylových kyselin, odvozené od kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové a alkanolů s 1 až 12 atomy uhlíku, jako jsou například methylakrylát, ethylakrylát, propylakrylát, n-butylakrylát, isobutylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, methylmethakrylát, ethylmethakrylát, n-butylmethakrylát a isobutylmethakrylát;

(3) kopolymery získané kopolymerací ethylenu s α -olefinem

se 3 až 6 atomy uhlíku, jako jsou například elastomery získané z ethylenu a propylenu (elastomery EPR);

(4) ternární kopolymery získané kopolymerací ethylenu a α -olefinu se 3 až 6 atomy uhlíku s nekonjugovaným dienovým monomerem se 6 až 12 atomy uhlíku, jako jsou například elastomery získané z ethylenu a propylenu s nekonjugovaným dienovým monomerem výše uvedeného typu, jako je zejména 1,4-hexadien, ethyliden-norbornen a dicyklopentadien (elastomer EPDM);

(5) přírodní kaučuk;

(6) kopolymery získané kopolymerací isobutenu a isoprenu (butylkaučuk), jakož i halogenované, zejména chlorované a bromované, verze těchto kopolymerů;

(7) vzájemné směsi několika z výše uvedených elastomerů (1) až (6);

(8) chlorsulfonované polyethyleny;

(9) fluorované uhlovodíky; a

(10) elastomery typu epichlorhydrin/ethylenoxid nebo polyepichlorhydrinového typu.

Výhodně se používá jeden nebo více z elastomerů vybraných se skupiny zahrnující: polybutadien, polychloropren, polyisopren, poly(styren-butadien), poly(akrylonitril-butadien) v hydrogenované nebo nehydrogenované formě, poly(styren-butadien-isopren), terpolymer (ethylen-propylen-nekonjugovaný dienový monomer), přírodní kaučuk a butylkaučuk.

Kompozice podle vynálezu dále obsahují všechny nebo některé z dalších složek a pomocných aditiv normálně používaných v oboru kompozic elastomeru (nebo elastomerů) a kaučuku (nebo kaučuků).

Je tedy možné použít všechny nebo některé z následujících dalších složek a aditiv:

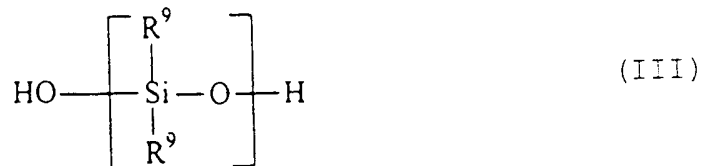
- pokud jde o vulkanizační systém, lze uvést například:
 - vulkanizační činidla, jako jsou například organické peroxidy nebo/a vulkanizační činidla vybraná ze sloučenin obsahujících síru nebo dodávajících síru, jako jsou například thiuramové derivát;
 - látky urychlující vulkanizaci obsahující síru, jako jsou například deriváty guanididnu, deriváty thiazolů nebo deriváty sulfenamidů; a
 - aktivátory vulkanizace, jako je například oxid zinečnatý, kyselina stearová a stearát zinečnatý;
- pokud jde o další aditiva, lze uvést například:
 - běžné vyztužující plnidlo, jako jsou saze (v tomto případě tvoří použité bílé vyztužující plnidlo více než 50 % hmotnosti kombinace bílé vyztužující plnidlo + saze);
 - běžné málo vyztužující nebo nevyztužující bílé plnidlo, jako jsou například jíly, bentonit, mastek, křída, kaolin, oxid titaničitý nebo směs těchto látek;
 - antioxidanty;
 - antiozonanty, jako je například N-fenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-fenylendiamin; a
 - činidla usnadňující zpracování a plastifikátory.

Pokud jde o činidla usnadňující zpracování, kompozice podle vynálezu mohou dále obsahovat, jako doplněk k multifunkcionalizovanému polyorganosiloxanu obecného vzorce I, činidla pro potahování bílého vyztužujícího plnidla, jako je například hydroxylovaný silikonový olej, polyol, hydrolyzovatelný silan nebo potahující polyorganosiloxan.

Konkrétněji, pokud se používá takové činidlo usnadňující zpracování, je výhodné použít činidlo vybrané ze skupiny zahrnující:

- 1) α, ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxanové oleje obecného

vzorce III

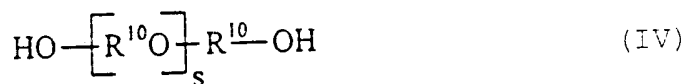


kde

r má hodnotu dostatečnou pro to, aby olej vykazoval dynamickou viskozitu při 25° C mezi 5 a 1000 mPa.s, výhodně mezi 10 a 200 mPa.s, a

organické zbytky R^9 , v důsledku jejich dostupnosti v průmyslových produktech, představují methylové, ethylové, propylové nebo/a fenylové zbytky, přičemž výhodně alespoň 80 % počtu těchto zbytků R^9 tvoří methylové zbytky,

2) polyalkylenglykoly obecného vzorce IV



kde

s má hodnotu dostatečnou pro to, aby sloučenina obecného vzorce IV vykazovala číselnou průměrnou molekulovou hmotnost mezi 100 a 30000, výhodně mezi 200 a 20000, a zbytky R^{10} , které mohou být stejné nebo rozdílné, představují vždy lineární nebo rozvětvený alkylenový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku,

3) hydrolyzovatelné silany obecného vzorce V

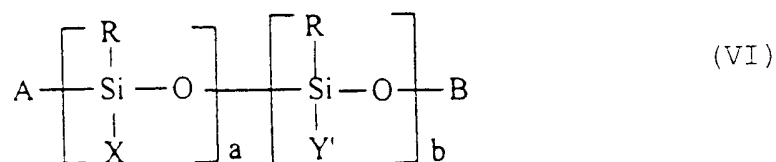


kde

symboly R^{11} představují vždy lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 8 atomy uhlíku (jako je například methylový, ethylový, propylový nebo butylový zbytek), cykloalkylový zbytek s 5 až 8 atomy uhlíku (jako je například cyklohexylový zbytek), arylový

zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku nebo aralkylový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku v arylové části a 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části (jako je například fenylový, xylylový, benzylový nebo fenylethylový zbytek), symboly E znamenají hydrolyzovatelné skupiny a znamenají vždy alkoxykupinu s 1 až 10 atomy uhlíku (jako je například methoxykupina, ethoxykupina nebo oktyloxykupina), aryloxykupinu se 6 až 12 atomy uhlíku (jako je například fenylloxykupina), acyloxykupinu s 1 až 13 atomy uhlíku (jako je například acetoxykupina) nebo ketiminoxykupinu s 1 až 8 atomy uhlíku (jako je například skupina $\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ nebo $\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$),

4) potahující polyorganosiloxany, kterými jsou buď polyorganosiloxany obecného vzorce II, kde jednotlivé obecné symboly mají významy uvedené výše v definici obecného vzorce II, nebo podobné polyorganosiloxany obecného vzorce VI



kde

symboly A, B, R, X, a a b mají významy uvedené výše v definici obecného vzorce II, a

symboly Y', které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu se 7 až 30 atomy uhlíku (jako je například oktylová, dodecylová, undecylová nebo tridecylová skupina),

příčemž potahující polyorganosiloxany obecného vzorce VI jsou produkty, které lze získat pomocí způsobů popsanych ve WO-A-96/16125 a ve výše zmíněné francouzské patentové přihlášce podané 6. srpna 1991 pod číslem 96/10086, a

5) směsi alespoň dvou z výše uvedených činidel 1) až 4).

Takovéto činidlo usnadňující zpracování, pokud se

použije, se používá v množství od 1 do 10 hmotnostních dílů a výhodně od 2 do 8 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů bílého vyztužujícího plnidla.

Přípravu kompozic elastomerů obsahujících bílé vyztužující plnidlo a účinné množství kopulačního činidla lze provádět běžným jednostupňovým nebo dvoustupňovým postupem.

Podle jednostupňového postupu se všechny nutné složky, kromě vulkanizačního činidla (nebo vulkanizačních činidel) a popřípadě látky (nebo látek) urychlující(ch) vulkanizaci nebo/a aktivátoru (nebo aktivátorů) vulkanizace vnesou do standardního interního mísiče například typu Banbury nebo Brabender. Výsledná směs z tohoto prvního mísícího stupně se poté přenesse do externího mísiče, obecně mnohoválcového mísiče a přidá se vulkanizační činidlo (nebo činidla) a popřípadě látka (nebo látky) urychlující vulkanizaci nebo/a aktivátor (nebo aktivátory) vulkanizace.

Při výrobě některých výrobků může být výhodné použít dvoustupňový postup, při kterém se oba stupně provádějí v interním mísiči. V prvním stupni se do něj vnesou všechny nutné složky, kromě vulkanizačního činidla (nebo vulkanizačních činidel) a popřípadě látky (nebo látek) urychlující(ch) vulkanizaci nebo/a aktivátoru (nebo aktivátorů) vulkanizace. Smyslem druhého stupně, který následuje, je v podstatě podrobit směs přídatnému tepelnému zpracování. Výsledná směs z tohoto druhého stupně se rovněž přenesse do externího mísiče, kde se k ní přidá vulkanizační činidlo (nebo vulkanizační činidla) a popřípadě látka (nebo látky) urychlující vulkanizaci nebo/a aktivátor (nebo aktivátory) vulkanizace.

Kompozice elastomerů, které byly popsány výše, se používají pro výrobu výrobků z elastomeru (nebo elastomerů), které mají základní těleso obsahující tyto kompozice. Tyto kompozice jsou zejména vhodné pro výrobu výrobků kterými jsou

lože motorů, komponenty pásů vozidel, podrážky bot, kola pro lanové dráhy, izolace pro domácí elektrické spotřebiče a pláště kabelů.

Vynález ilustrují následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 3

Příklady přípravy multifunkcionalizovaných polyorganosiloxanů obecného vzorce I pomocí způsobu podle vynálezu

1) Příprava polyorganosiloxanu obecného vzorce II obsahujícího funkční jednotky $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ a $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2$ -cyklohexenyl

Použije se (semi)kontinuální průmyslový způsob výroby polyorganosiloxanu obsahujícího multifunkční jednotky.

1.1) Produkty používané ve způsobu

Výchozím polyorganosiloxanem obsahujícím SiH je polymethylhydrogenosiloxanový olej s trimethylsilylovými koncovými skupinami obsahující přibližně 1584 miliekvivalentů jednotek $\equiv\text{SiH}$ na 100 g oleje.

Alkoholem obecného vzorce XH, ze kterého se odvozuje alkoxylová funkční skupina X, je ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Katalyzátorem je roztok, v divinyltetramethyldisiloxanu, komplexu platiny obsahující 10 % hmotnostních platiny na kterou je jako ligand navázán divinyltetramethyldisiloxan (Karstedtův katalyzátor).

Nenasycenou organickou sloučeninou, ze které se odvozuje funkční skupina Y, je 4-vinyl-1-cyklohexen.

1.2) Parametry provádění způsobu

- rychlost přivádění polyorganosiloxanu obsahujícího SiH 5,3 kg/h
- rychlost přivádění ethanolu + katalyzátoru 4,5 kg/h
- koncentrace platiny v ethanolu 20 ppm
- vstupní teplota polyorganosiloxanu obsahujícího SiH 47° C
- vstupní teplota ethanolu + katalyzátoru 50° C
- teplota směsi v základnovém oddílu reaktoru A 72° C
- rychlost toku plynu 1,08 m³/h
- stupeň ethoxylace ~ 0,63 (*)

(*) tato hodnota se stanoví křemíkovou NMR-analýzou (analýzou pomocí nukleární magnetické rezonance) v polyorganosiloxanu obecného vzorce II; znamená, že ze 100 výchozích jednotek $\equiv\text{SiH}$ je přibližně 63 přeměněno na jednotky $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$

- množství vinylcyklohexenu použitého za 10 hodin práce reaktoru A 51,3 kg
- teplota směsi v reaktoru 70° C

1.3) Provádění způsobu

Jednak polyorganosiloxan obsahující SiH a jednak ethanol + katalyzátor na bázi platiny se přivádějí do oddílu 5 potrubími 11 respektive 12. Rychlosti přivádění jsou uvedeny výše.

Dehydrogenokondenzační reakce probíhá v hlavním oddílu 5, přičemž se vyvíjí vodík a těkavé látky (hlavně ethanol), kteréžto plyny přecházejí do horní komory 3 trubkou 13. Těkavé látky kondenzují v chladiči 18, odebírají se potrubím 20 a poté se recyklují tak, že se přivádějí do hlavního oddílu 5. Vodík oddělený od kondenzovatelných těkavých látek

odchází trubicou 19 a jímá se.

Po určité době přivádění reaktantů dosáhne kapalná reakční směs v oddílu 5 své hladiny přetoku. Tato hladina odpovídá určité době setrvání v tomto oddílu, která v tomto případě činí 2 minuty a 48 sekund, a směs pak přetéká do nižšího oddílu 6. Objem při kterém dochází k přetékání kapaliny činí v oddílu 5 470 ml, zatímco v ostatních třech oddílech (stupních) 6, 7 a 8 činí tento objem 630 ml. Systém kaskádového přetékání kapalné reakční směsi pokračuje v nižších oddílech 7 a 8 a nakonec se polyorganosiloxan obsahující jednotky $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ a $\equiv\text{SiH}$, jehož stupeň konverze činí přibližně 0,63, shromažďuje v základnovém oddílu 9. Stupeň konverze se upravuje pomocí kontrolního systému obsahujícího senzor vodíku a výpočetní jednotku, která kontinuálně stanovuje stupeň konverze, čímž umožňuje jeho regulaci měněním rychlosti toku během reakce. Lze rovněž upravovat výšky přetoků pater 40 až 43.

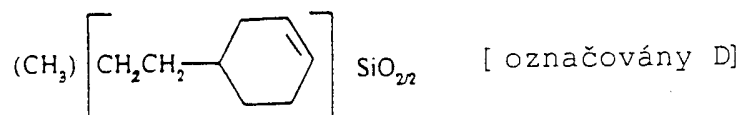
Takto získaný polyorganosiloxan obsahující jednotky $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ a $\equiv\text{SiH}$ se kontinuálně transportuje potrubím 10 do rektoru B, kde probíhá hydrosilylace, kterou přestává být produkt nebezpečný a přeměňuje se na polyorganosiloxan obecného vzorce II obsahující jednotky $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ a $\equiv\text{Si-(CH}_2)_2\text{-cyklohexenyl}$. Těkající ethanol a vinylcyklohexen se kondenzují a shromažďují a poté popřípadě recyklují za použití prostředku 23.

Polyorganosiloxan obecného vzorce II se izoluje vypuštěním rektoru 20 potrubím 22. Produktem je čirý silikonový olej s viskozitou 300 mPa.s při 25° C.

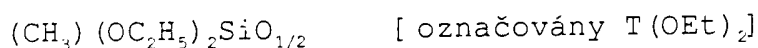
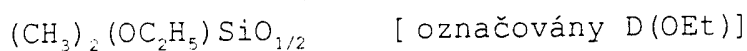
Tento olej se rovněž podrobí křemíkové NMR-analýze. Jedná se o účinný nástroj pro stanovení struktury a mikrostruktury kopolymerů obsahujících křemík. Křemíkovou NMR-analýzou ($^{29}\text{Si-NMR}$) tak bylo možné detekovat přítomnost:

- vedle sebe umístěných jednotek, ležících v lineárním

řetězci, vzorců:



- jednotek, umístěných na koncích řetězce, vzorců:



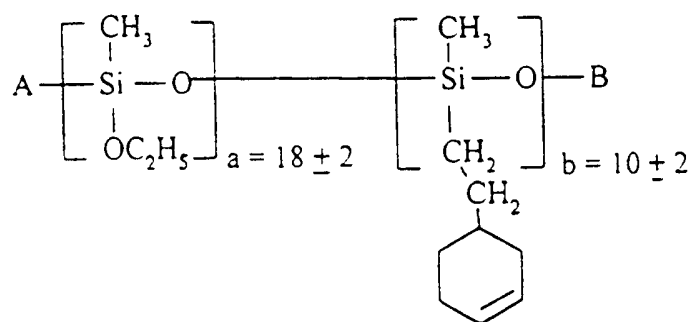
- a jednotek vzorce $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ [označovány T] ve velmi malém množství.

^{29}Si -NMR-analýzou se zjistí následující zastoupení jednotlivých jednotek:

jednotka	mol% (*)
M	~ 3,86
D(OEt)	~ 1,32
D	~ 33,90
T(OEt) ₂	~ 1,40
T(OEt)	~ 58,74
T	~ 0,78

(*) uvedená hodnota vyjadřuje počet jednotek na 100 atomů křemíku

Vezmou-li se v úvahu koncové skupiny typů M, D(OEt) a T(OEt)₂, umožňuje ^{29}Si -NMR-analýza přiřadit oleji následující průměrný vzorec:



s molárním složením, pro všechny koncové skupiny A a B, uvedeným níže:

koncové skupiny	složení
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	~ 58,7 %
$(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	~ 20,1 %
$(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	~ 21,2 %

2) Příprava několika polyorganosiloxanů obecného vzorce I obsahujících funkční jednotky $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ a $\equiv\text{Si}-(\text{ethylencyklohexylen})-\text{SH}$

V1 g suchého toluenu a poté M1 g silikonového oleje získaného výše ve stupni 1) se vnese do 2-litrového reaktoru z nerezavějící oceli vybaveného míchacím zařízením a systémem pro přivádění plynného sulfanu, přičemž vnitřní objem tohoto reaktoru se udržuje v atmosféře suchého dusíku.

Poté se vnitřní objem takto naplněného reaktoru zaplní sulfanem. Směs se míchá a teplota reakční směsi se zvýší na $T1^\circ \text{C}$ za tlaku sulfanu rovného P1 Pa. Poté se postupně v průběhu t1 minut přilévá roztok katalyzátoru, tvořený M2 g AIBN (2,2'-azobis(isobutyronitrilu)) a V2 g suchého toluenu. Po přilítí tohoto roztoku se reakční směs nechá reagovat po dobu t2 minut při teplotě $T1^\circ \text{C}$ za míchání.

Po uplynutí doby t2 se zařízení promyje proudem dusíku a poté se odpaří rozpouštědlo na rotační odparce zahříváním na teplotu přibližně 80 až 100°C za sníženého tlaku

přibližně 7×10^2 Pa po dobu 1 hodiny a 30 minut.

Izoluje se M3 g světle žlutého silikonového oleje a který se analyzuje protonovou NMR a ^{29}Si -NMR.

V následující tabulce jsou uvedeny podmínky provádění způsobu pro každý z příkladů:

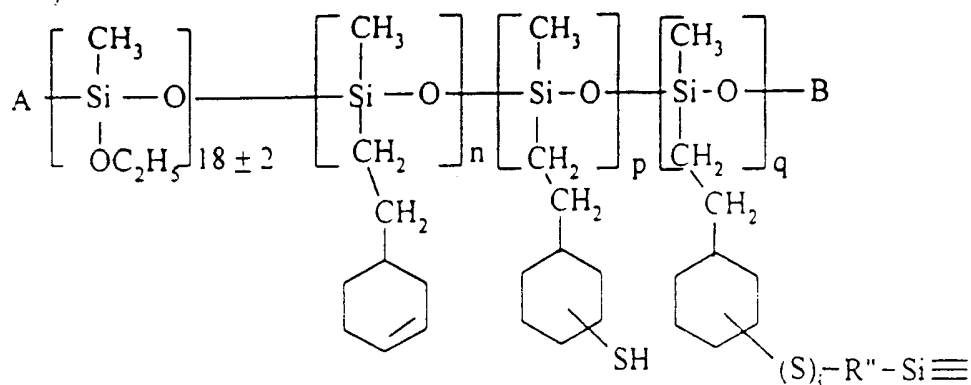
pří- klad	V1 g	M1 g	T1 ° C	P1 10^5 Pa	t1 min	M2 g	V2 g	t2 min	M3 g
1	415,14	140,02	70	13	60	4,22	214,84	130	121
2	403,98	140,59	70	13	90	4,20	210,07	240	119
3	415,30	140,09	70	13	60	4,21	210,77	120	120

Pomocí ^{29}Si -NMR-analýzy provedené na polyorganosiloxanech obecného vzorce I z příkladů 1 až 3 bylo nalezeno následující průměrné zastoupení jednotlivých jednotek:

jednotka	mol% (*)
M	~ 3,58
D(OEt)	~ 1,22
D(*)	~ 33,92
T(OEt) ₂	~ 1,31
T(OEt)	~ 59,43
T	~ 0,54

(*) D zde představuje cyklické funkční jednotky (n, p, q) ležící v řetězci

Vezmou-li se v úvahu koncové skupiny typů M, D(OEt) a T(OEt)₂, umožňuje ^{29}Si -NMR-analýza přiřadit olejům z příkladů 1 až 3 následující průměrný vzorec:

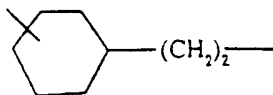


kde

$\underline{n} + \underline{p} + \underline{q} = 10 \pm 2$ (přičemž molární zastoupení proměnných $\underline{n}$,

$\underline{p}$ a $\underline{q}$ je určeno jak je uvedeno níže),

R'' představuje skupinu



(přičemž volná vazba methylenové skupiny je navázána na atom křemíku), a

všechny koncové skupiny A a B mají průměrné molární složení uvedené níže:

koncové skupiny	průměrné složení
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-}$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	~ 58,6 %
$(\text{CH}_2)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO-}$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	~ 20,0 %
$(\text{CH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SiO-}$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	~ 21,4 %

Protonová NMR-analýza umožňuje stanovit následující molární složení cyklických funkčních jednotek, uvedené v tabulce:

příklad	molární složení v %		
	n	p	q
1	18,9	72,5	8,6
2	17,9	73,3	8,8
3	15,8	75,2	9,0

Příklad 4 a 5

Tyto příklady ilustrují použití a vlastnosti multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I připraveného v příkladu 2 (POS-2) jednak v kompozici elastomeru reprezentativní pro formulace pro podrážky bot (příklad 4) a jednak v kompozici elastomeru reprezentativní pro formulace pro komponenty pásů vozidel (příklad 5), kteréžto kompozice jsou vyztužovány bílým plnidlem na bázi vysoce dispergovatelného precipitovaného oxidu křemičitého.

1) Složení kompozic:

V interním mísiči typu Brabender se připraví následující kompozice, jejichž složení, vyjádřené v hmotnostních dílech, je uvedeno níže v tabulce I:

Tabulka I

složky		podrážky bot		komponenty pásu	
		kontro- la 1	pří- klad 4	kontro- la 2	pří- klad 5
kaučuk NR (SMR 5L)	(1)	--	--	85	85
kaučuk SBR 1502	(2)	80	80	--	--
kaučuk BR 1220	(3)	20	20	15	15
oxid křemičitý	(4)	50	50	65	65
oxid zinečnatý	(5)	2	2	5	5

složky	podrážky bot		komponenty pásu	
	kontro- la 1	pří- klad 4	kontro- la 2	pří- klad 5
kyselina stearová (6)	2	2	2	2
mikrokrytalický vosk (7)	-- 8	-- 8	1 --	1 --
Norsolene SP 70 (8)	2,5	2,5	3	3
PEG 4000 (9)	1	1	--	--
MBTS (10)	1,2	1,2	--	--
CBS (11)	0,15	0,15	--	--
TMTD (12)	--	--	2	2
TBBS (13)	--	--	1,4	1,4
DPG (14)	2,1	2,1	1,7	1,7
síra (15)	--	4	--	4
POS-2				

legenda k tabulce I:

- (1) přírodní kaučuk malajského původu, prodáváný firmou Safic-Alcan;
- (2) styren-butadienový kopolymer prodáváný firmou Shell Chimie;
- (3) polybutadien s vysokým obsahem 1,4-cis-adičních produktů, prodáváný firmou SMPC;
- (4) oxid křemičitý Zeosil 165 GR, ve formě granulí s průměrnou maximální velikostí 8 mm, prodáváný firmou Rhône-Poulenc Chimie; CTAB povrchová plocha: přibližně 160 m²/g, BET povrchová plocha: přibližně 170 m²/g, poměr BET/CTAB: přibližně 1,06;
- (5) a (6): aktivátory vulkanizace;

- (7) činidlo usnadňující zpracování, kterým je vosk prodáváný firmou La Cérésine pod obchodním označením CERELUX[®] 120;
- (8) plastifikátor, kterým je aromatická pryskyřice ropného původu, prodávána firmou Norsolor;
- (9) polyethylenglykol s molekulovou hmotností 4000 (mezifázové činidlo oxid křemičitý/kaučuk);
- (10) merkaptobenzothiazol-disulfid (látko urychlující vulkanizaci);
- (11) N-cyklohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid (látko urychlující vulkanizaci);
- (12) tetramethylthiuram-disulfid (látko urychlující vulkanizaci);
- (13) N-terc.butyl-2-(benzothiazyl)sulfenamid (látko urychlující vulkanizaci);
- (14) difenylguanidin (látko urychlující vulkanizaci);
- (15) vulkanizační činidlo.

2) Přípravy kompozic

Kompozice reprezentativní pro formulace pro podrážky bot se připraví jednostupňovým způsobem následovně:

Jednotlivé složky se vnesou do interního mísiče typu Brabender v pořadí, v dobách a při teplotách uvedených níže:

čas	teplota	složky
0 minut	100° C	elastomery (SBR, BR)
2 minuty		oxid křemičitý, PEG 4000, Norsolene a kyselina stearová
4 minuty		POS-2
5 minut 30 sekund		oxid zinečnatý

Mísič se vypustí jakmile teplota dosáhne 160° C (t.j. po přibližně 7 minutách).

Získaná směs se poté vnese do mnohoválcového mísiče, v němž se udržuje teplota 30° C a směs se v něm kalandruje. Do tohoto mísiče se vnese MBTS, CBS, TMTD a síra. Po homogenizaci a trojnásobném průchodu zařízením se výsledná směs kalandruje na desky o tloušťce 2,5 až 3 mm.

Kompozice reprezentativní pro formulace pro komponenty pásů se připraví dvoustupňovým způsobem následovně:

Dva níže uvedené stupně se postupně provádějí v interním mísiči typu Brabender:

čas	teplota	složky
<u>stupeň 1</u>		
0 minut	100° C	elastomer SMR
2 minuty		elastomer BR
3 minuty		2/3 oxidu křemičitého, PEG 4000 a vosk
4 minuty 30 sekund		1/3 oxidu křemičitého a kyselina stearová
5 minut 30 sekund		POS-2
7 minut	160° C	vypuštění míchacího zařízení
<u>stupeň 2</u>		
0 minut	100° C	výsledná směs ze stupně 1
1 minuta	160° C	oxid zinečnatý
3 minuty		vyjmutí směsi

Směs získaná ve stupni 2 se poté vnese do mnohoválcového mísiče, kde se kalandruje, jak bylo uvedeno výše. Do tohoto mísiče se přidá TBBS, DPG a síra.

3) Rheologické vlastnosti

Měření se provádějí na kompozicích v nevulkanizovaném stavu. Výsledky testu viskozity (Monsanto), který se provádí při teplotě 170° C za použití rheometru Monsanto 100 S, jsou uvedeny níže v tabulce IV.

Při provádění tohoto testu se testovaná kompozice umístí do testovací komory nastavené na teplotu 170° C a měří se odporový moment sil vyvolávaný kompozicí vůči nízkoamplitudové oscilaci bikonického rotoru obsaženého v testovací komoře, přičemž kompozice zcela vyplňuje danou komoru. Z křivky změny momentu sil jako funkce času se stanoví následující údaje: minimální moment sil, který odráží viskozitu kompozice při dané teplotě; maximální moment sil, který odráží stupeň zesítení v důsledku působení vulkanizačního systému; a čas (T-90) nutný pro dosažení vulkanizovaného stavu odpovídajícího 90 % plné vulkanizace (tento čas je považován za optimální vulkanizaci).

Tabulka II

rheologie Monsanto	podrážky bot		složky pásu	
	kontrola 1	příklad 4	kontrola 2	příklad 5
minimální moment	20,4	19,3	25,7	14,7
maximální moment	105,6	106	106,7	101,1
změna momentu	85,2	86,7	81	86,4
T-90	6 min 13 s	7 min 15 s	6 min 40 s	3 min 21 s

4) Mechanické vlastnosti

Měření se provádějí na optimálně vulkanizovaných kompozicích (vulkanizovaných po dobu T-90 uvedenou pro každou

z kompozic v tabulce II, při teplotě 170° C).

Měřené vlastnosti a získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce III:

Tabulka III

mechanické vlastnosti	podrážky bot		komponenty pásu	
	kontro- la 1	pří- klad 4	kontro- la 2	pří- klad 5
10% modul (1)	0,51	0,65	0,7	0,88
100% modul (1)	1,25	2,32	1,58	2,34
300% modul (1)	3,5	9,3	4,9	8,6
index vyztužení (2)	2,8	4	3,1	3,67
mez pevnosti v tahu (1)	15,3	17,7	20,5	20,6
tvrdost A podle Shorea (3)	66	66	72	73
rezistence vůči odírání (4)	102	76	163	140

Legenda k tabulce III:

- (1) Tahové zkoušky se provádějí podle informací ve standardu NF T 46-002 za použití zkušebních vzorků typu H2. 10% modul, 100% modul, 300% modul a mez pevnosti v tahu jsou vyjádřeny v MPa.
- (2) Index vyztužení odpovídá poměru 300% modul/100% modul.
- (3) Měření se provádí podle informací ve standardu ASTM D 3240. Uvedená hodnota se naměří v čase 15 sekund.
- (4) Měření se provádí podle informací ve standardu NF T 46-012 za použití metody 2 s rotačním držákem zkušebního vzorku. Naměřenou hodnotou je ztráta hmoty (v mm³) v důsledku odírání. Čím nižší je tato hodnota, tím lepší je rezistence vůči odírání.

Obecně vykazují kompozice obsahující POS-2, ve srovnání se srovnatelnými kompozicemi, které neobsahují POS-2, podstatně vyšší moduly a rovněž podstatně zlepšenou rezistenci vůči odírání. Tvrdosti vulkanizátů nejsou modifikovány. Toto zvýšení modulů a toto zlepšení rezistence vůči odírání nepochybně dokazuje, že multifunkcionalizované polyorganosiloxany obecného vzorce I a zejména ty, které obsahují funkční jednotky $\equiv\text{Si}$ -(řetězec se sekundární skupinou SH), vykazují vysokou kopulační schopnost umožňující, aby byl povrch oxidu křemičitého chemicky navázán na kaučuk.

Příklady 6 až 9

Příklady přípravy multifunkcionalizovaných polyorganosiloxanů obecného vzorce I pomocí způsobu podle vynálezu

1) Příprava polyorganosiloxanu obecného vzorce II obsahujícího funkční jednotky $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ a $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2$ -cyklohexenyl

Způsob se provádí dávkově.

Výchozím polyorganosiloxanem obsahujícím SiH je polymethylhydrogenosiloxanový olej s trimethylsilylovými koncovými skupinami obsahující přibližně 1438 miliekvivalentů jednotek $\equiv\text{SiH}$ na 100 g oleje.

Dehydrogenokondenzační reakce se provádí v reaktoru o objemu 3 l, vybaveném mechanickým míchacím systémem, přičemž vnitřní objem reaktoru se udržuje v atmosféře suchého dusíku.

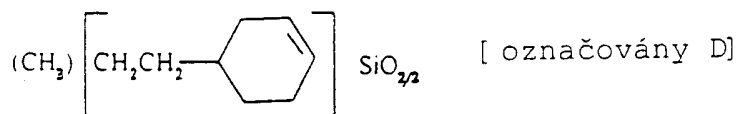
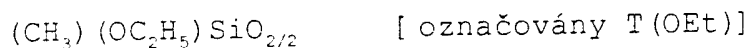
Do reaktoru se vnese 350 g toluenu společně s 0,08 g Karstedtova katalyzátoru. Pomocí dvou čerpadel se v průběhu 5 hodin a 10 minut při teplotě místnosti (25° C) přidá 155,9 g ethanolu a 400 g polymethylhydrogensiloxanového oleje. Teplota směsi se postupně zvýší z 18,7° C na 39,3° C.

Takto získaná reakční směs se izoluje a poté se v průběhu 4 hodin a 45 minut nalije do směsi tvořené 100 g

ethanolu, 308,5 g 4-vinyl-1-cyklohexenu a 0,08 Karstedtova katalyzátoru, předeřtáté na teplotu 74° C. Během přilévání se teplota zvýší ze 74° C na 79° C. V zahřívání na teplotu 79° C se pokračuje po dobu 5 hodin a po uplynutí této doby jsou všechny funkční jednotky $\equiv\text{SiH}$ zreagované. Poté se reakční směs zbaví těkavých složek zahříváním na teplotu 70° C za sníženého tlaku $5,32 \times 10^2$ Pa po dobu 5 hodin. Takto se získá 760,3 g čirého silikonového oleje.

Tento olej se podrobí křemíkové NMR-analýze (^{29}Si -NMR), která umožní detekovat přítomnost:

- vedle sebe umístěných jednotek, ležících v lineárním řetězci, vzorců:



- jednotek, umístěných na koncích řetězce, vzorců:



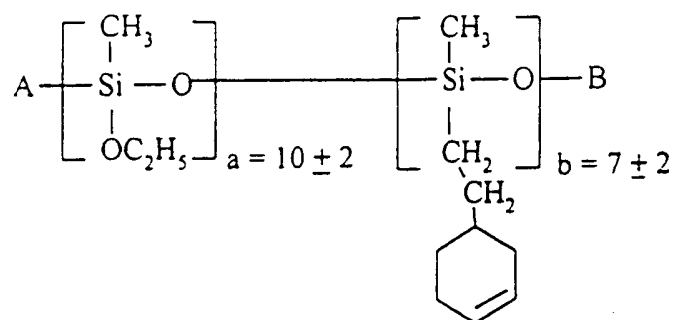
- a jednotek vzorce $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ [označovány T] ve velmi malém množství.

^{29}Si -NMR-analýzou se zjistí následující zastoupení jednotlivých jednotek:

jednotka	mol% (*)
M	~ 10,5
D(OEt)	~ 1,0
D	~ 36,0
T(OEt)	~ 51,5
T	~ 1,0

(*) uvedená hodnota vyjadřuje počet jednotek na 100 atomů křemíku

Vezmou-li se v úvahu koncové skupiny typů M a D(OEt), umožňuje ^{29}Si -NMR-analýza přiřadit oleji následující průměrný vzorec:



s molárním složením, pro všechny koncové skupiny A a B, uvedeným níže:

koncové skupiny	složení
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	~ 91,3 %
$(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	~ 8,7 %

2) Příprava několika polyorganosiloxanů obecného vzorce I obsahujících funkční jednotky $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$, a $\equiv\text{Si}-(\text{ethylencyklohexenyl})-\text{SH}$

Provede se způsob popsany výše v příkladech 1 až 3, část 2).

V následující tabulce jsou uvedeny podmínky provádění způsobu pro každý z příkladů:

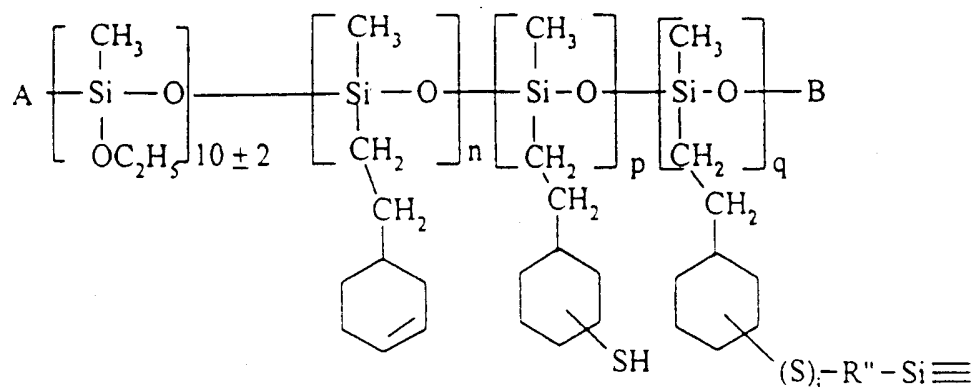
pří- klad	V1 g	M1 g	T1 ° C	P1 10 ⁵ Pa	t1 min	M2 g	V2 g	t2 min	M3 g
6	428,50	140,95	75	13	60	4,04	197,81	60	119,8
7	425,02	140,02	75	13	90	4,03	200,13	60	119,0
8	425,16	140,21	75	13	60	4,03	200,11	60	119,2
9	425,20	140,66	75	13	60	4,02	204,12	60	119,5

Čtyři polyorganosiloxany obecného vzorce I z příkladů 6 až 9 se smíchají, čímž se vytvoří směs polyorganosiloxanů, která zde bude dále označována "POS-(6 až 9)". ²⁹Si-NMR-analýzou se zjistí následující zastoupení jednotlivých jednotek v této směsi:

jednotka	mol% (*)
M	~ 10
D(OEt)	stopy
D (*)	~ 36
T(OEt)	~ 53
T	< 1

(*) D zde představuje cyklické funkční jednotky (n, p, q) ležící v řetězci

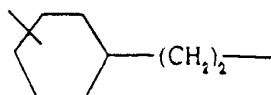
Vezmou-li se v úvahu koncové skupiny typů M a D(OEt), umožňuje ²⁹Si-NMR-analýza přiřadit směsi POS-(6 až 9) následující průměrný vzorec:



kde

$\underline{n} + \underline{p} + \underline{q} = 7 \pm 2$ (přičemž molární zastoupení proměnných $\underline{n}$, $\underline{p}$ a $\underline{q}$ je určeno jak je uvedeno níže),

R'' představuje skupinu



(přičemž volná vazba methylenové skupiny je navázána na atom křemíku), a všechny koncové skupiny A a B mají průměrné molární složení uvedené níže:

koncové skupiny	průměrné složení
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-}$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	~ 100 %
$(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO-}$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	stopy

Protonová NMR-analýza umožňuje stanovit následující molární složení cyklických funkčních jednotek, uvedené v tabulce:

POS- (6 až 9)	molární složení v %		
	n	p	q
	34,3	62,8	2,9

Příklady 10 až 12

Tyto příklady ilustrují použití a vlastnosti multifunkcionalizovaných polyorganosiloxanů obecného vzorce I, konkrétně:

- příklad 10 ilustruje použití a vlastnosti multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I, kterým je kombinace polyorganosiloxanů připravená v příkladech 6 až 9 a označovaná POS-(6 až 9),
- příklad 11 ilustruje použití a vlastnosti kombinace POS-(6 až 9) s činidlem usnadňujícím zpracování, kterým je α,ω -dihydroxypolydimethylsiloxanový olej s viskozitou rovnou 50 mPa.s (olej 48V50), a
- příklad 12 ilustruje použití a vlastnosti kombinace POS-(6 až 9) s činidlem usnadňujícím zpracování, kterým je potahující polyorganosiloxan obecného vzorce VI obsahující funkční jednotky $\equiv\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ a $\equiv\text{Si-oktýl}$ (POS-12),

v kompozici elastomeru vyztužené bílým plnidlem, reprezentativní pro formulace pro podrážky bot.

1) Složení kompozic:

V interním mísiči typu Brabender se připraví následující kompozice, jejichž složení, vyjádřené v hmotnostních dílech, je uvedeno níže v tabulce IV:

Tabulka IV

složky		kontro- la 3	pří- klad 10	pří- klad 11	pří- klad 12
kaučuk NR (SMR 5L)	(1)	100	100	100	100
oxid křemičitý	(4)	50	50	50	50
oxid zinečnatý	(5)	3,5	3,5	3,5	3,5

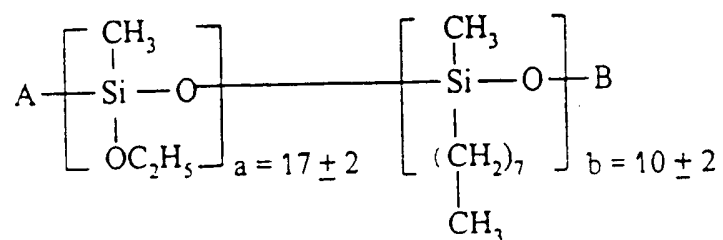
složky	kontro- la 3	pří- klad 10	pří- klad 11	pří- klad 12
kyselina stearová (6)	3,5	3,5	3,5	3,5
CBS (11)	3	3	3	3
síra (15)	1,7	1,7	1,7	1,7
POS- (6 až 9)	--	3,5	3,5	3,5
olej 48 V 50 (16)	--	--	3	--
POS-12 (17)	--	--	--	3

legenda k tabulce IV:

(1), (4), (5), (6), (11) a (15): viz legenda k tabulce I;

(16) α, ω -dihydroxypolydimethylsiloxanový olej s viskozitou rovnou 50 mPa.s, obsahující průměrně 3,58 siloxylových jednotek $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ na molekulu;

(17) potahující polyorganosiloxan následující průměrného obecného vzorce



s následujícím molárním složením pokud jde o všechny skupiny A a B

koncové skupiny	složení
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	~ 46,7 %
$(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	~ 17,3 %
$(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}-$ nebo/a $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	~ 36,0 %

POS-12 se připraví způsobem popsáným v příkladech 1 až 3, část 1), s tím, že se 4-vinyl-1-cyklohexen nahradí 1-oktenem.

2) Příprava kompozic

Kompozice reprezentativní pro formulace pro podrážky bot se připraví jednostupňovým způsobem následovně:

Jednotlivé složky se vnesou do interního mísiče typu Brabender v pořadí, v dobách a při teplotách uvedených níže:

čas	teplota	složky
0 minut	80° C	elastomer
2 minuty	100° C	2/3 oxidu křemičitého a podle daného příkladu POS-(6 až 9) samotný nebo v kombinaci s olejem 48 V 50 nebo POS-12
4 minuty	120° C	1/3 oxidu křemičitého + kyselina stearová + oxid zinečnatý

Získaná směs se poté vnese do mnohoválcového mísiče, v němž se udržuje teplota 60° C a směs se v něm kalandruje. Do tohoto mísiče se vnese CBS a síra. Po homogenizaci a trojnásobném průchodu zařízením se výsledná směs kalandruje na desky o tloušťce 2,5 až 3 mm.

3) Rheologické vlastnosti

Směsi se hodnotí v nevulkanizovaném stavu pomocí testu viskozity (Monsanto) prováděného při teplotě 170° C, jak je popsán výše v příkladech 4 a 5, část 3. Z křivky změny momentu sil jako funkce času se stanoví následující údaje: minimální moment sil, maximální moment sil (a změna momentu sil) a čas (T-90), spolu s časem navulkanizování TS-2, který odpovídá času nutnému pro zvýšení o 2 body nad minimální moment sil při dané teplotě (170° C) a odráží čas, během

kterého je možné zpracovávat nevulkanizované směsi při této teplotě bez vyvolání vulkanizační reakce.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce V

Tabulka V

rheologie Monsanto	kontro- la 3	pří- klad 10	pří- klad 11	pří- klad 12
minimální moment	13,8	9	6,5	7,2
maximální moment	83,4	93,5	100,5	98,26
změna momentu	69,6	84,5	94,0	91,0
TS-2	12 min 40 s	14 min	8 min 50 s	13 min 30 s
T-90	21 min 35 s	21 min 40 s	12 min 45 s	19 min 20 s

4) Mechanické vlastnosti vulkanizátů

Měření se provádějí na optimálně vulkanizovaných kompozicích (vulkanizovaných po dobu T-90 uvedenou pro každou z kompozic v tabulce V, při teplotě 170° C).

Měřené vlastnosti a získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce VI:

Tabulka VI

mechanické vlastnosti	kontro- la 3	pří- klad 10	pří- klad 11	pří- klad 12
100% modul (1)	1,35	2,5	2,7	2,45
300% modul (1)	4,3	9,1	9,6	9,1
mez pevnosti v tahu (1)	23	23,8	22,8	25,3

mechanické vlastnosti	kontro- la 3	pří- klad 10	pří- klad 11	pří- klad 12
% prodloužení (1)	750	590	520	615
tvrdost A podle Shorea (3)	61	66	67	61
rezistence vůči odírání (4)	175	131	142	145

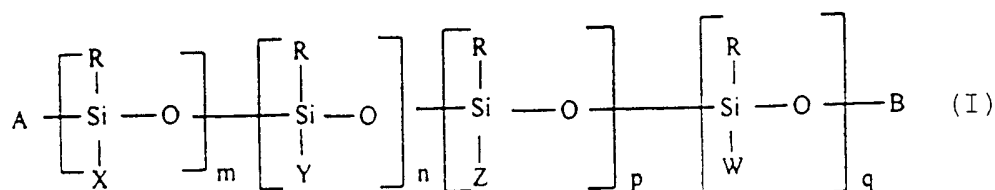
Legenda k tabulce VI:

(1), (3) a (4): viz legenda k tabulce III

Pokud se multifunkcionalizovaný polyorganosiloxan obecného vzorce I použije v kombinaci s činidlem usnadňujícím zpracování, jako je zejména hydroxylovaný silikonový olej nebo potahující polyorganosiloxan obecného vzorce VI, lze pozorovat následující jevy: v nevulkanizovaných směsích (tabulka V) dojde k dalšímu snížení viskozity, a pokud jde o vlastnosti vulkanizátů (tabulka VI), je možné další zlepšení modulů, přičemž se zachovává zlepšení rezistence vůči odírání.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy multifunkcionalizovaných polyorgano-siloxanů obsahujících alkoxylové polární funkční skupiny a funkční skupiny vždy obsahující thiolovou skupinu SH, které jsou statistickými, sekvenčně polymerovanými nebo blokovými lineárními kopolymery následujícího průměrného obecného vzorce I



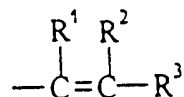
ve kterém

symboly R, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylový zbytek,

symboly X, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy lineární nebo rozvětvený alkoxylový zbytek s 1 až 15 atomy uhlíku,

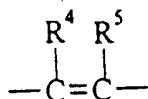
symboly Y, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy řetězec R', který obsahuje ethylenicky nenasycenou skupinu, kterýžto řetězec je navázán na atom křemíku vazbou Si-C, kde

řetězec R' obsahuje 2 až 30 atomů uhlíku a popřípadě jeden nebo více oxidovaných heteroatomů, a ethylenicky nenasycená skupina řetězce R' je buď přítomná jako zakončení řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



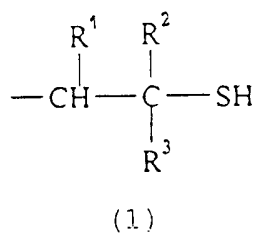
kde symboly R¹, R² a R³, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 3

atomy uhlíku,
nebo je přítomná v poloze uvnitř řetězce, přičemž se
jedná o skupinu typu

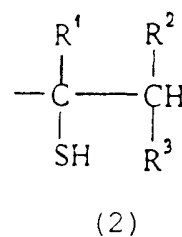


kde symboly R^4 a R^5 , které jsou stejné nebo
rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo
lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 3
atomy uhlíku, přičemž tato poloha uvnitř řetězce
může být na cyklické nebo polycyklické části
řetězce R' tvořené jedním nebo více kruhy s 5 až
12 členy,

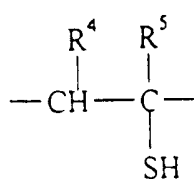
symboly Z , které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy
řetězec R'' navázaný na skupinu SH , kterýžto řetězec je
navázan na atom křemíku vazbou $\text{Si}-\text{C}$, kde
řetězec R'' je odvozen od výše definovaného řetězce R'
přidáním atomu vodíku respektive skupiny SH na jednom
či druhém z atomů uhlíku ethylenicky nenasycené
skupiny, které jsou k sobě vázány dvojnou vazbou, a
skupina SH je
buď přítomná jako zakončení řetězce, přičemž se jedná o
skupinu typu



nebo/a

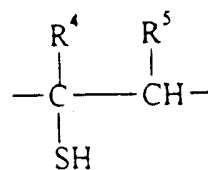


kde symboly R^1 , R^2 a R^3 , mají výše definované
významy,
nebo je přítomná v poloze uvnitř řetězce, přičemž se
jedná o skupinu typu



(3)

nebo/a



(4)

kde symboly R^4 a R^5 mají vždy výše definované významy, přičemž tato poloha uvnitř řetězce může být na cyklické nebo polycyklické části řetězce tvořené jedním nebo více kruhy s 5 až 12 členy, symboly W , které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy

seskupení $-\text{R}''-(\text{S})_i-\text{R}''-\text{Si}\equiv$, kde

i je celé číslo větší nebo rovné 1, a

symbol v pravé části, $\text{Si}\equiv$, představuje atom křemíku patřící jinému polyorganosiloxanovému řetězci nebo témuž polyorganosiloxanovému řetězci,

symboly $\underline{m}$, $\underline{n}$, $\underline{p}$ a $\underline{q}$ představují vždy celé číslo nebo zlomek, s těmi podmínkami, že

součet $\underline{m} + \underline{n} + \underline{p} + \underline{q}$ leží v rozmezí 2 až 300,

$\underline{m}$ leží v rozmezí 1 až 150,

součet $\underline{n} + \underline{p} + \underline{q}$ leží v rozmezí 1 až 150,

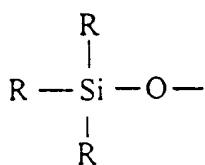
$\underline{n}$ leží v rozmezí 0 až 85,

$\underline{p}$ leží v rozmezí 1 až 100, a

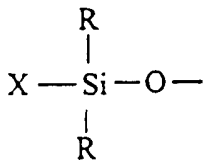
$\underline{q}$ leží v rozmezí 0 až 25,

symboly A a B představují koncové skupiny, které obsahují

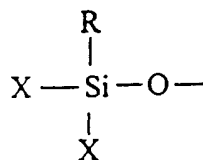
pokud jde o symbol A , buď zbytky (1), (2i) nebo (3i) samotné, nebo směsi zbytků (i) se zbytky (2i) nebo/a (3i) nebo/a (4i)



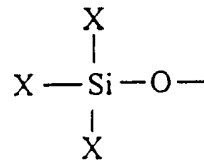
(1)



(2i)



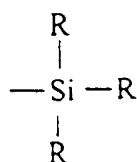
(3i)



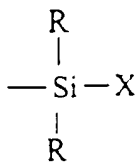
(4i)

pokud jde o symbol B , buď zbytky (5i), (6i) nebo (7i)

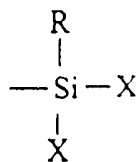
samotné, nebo směsi zbytků (5i) se zbytky (6i) nebo/a (7i) nebo/a (8i)



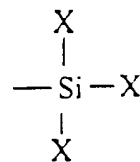
(5i)



(6i)



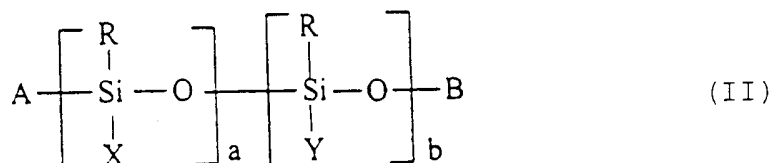
(7i)



(8i)

kde mají symboly R a X výše definované významy,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá sulfan reagovat se statistickým, sekvenčně polymerovaným nebo blokovým lineárním kopolymerem průměrného obecného vzorce II



ve kterém

symboly A, B, R, X a Y mají významy definované výše u obecného vzorce I,

symboly a a b znamenají vždy celá čísla nebo zlomky a lze je definovat tak, že

a odpovídá stejné definici jako je definice m uvedená výše u obecného vzorce I,

b = n + p + q, kde symboly n, p a q a jejich součet odpovídají definicím uvedeným výše u obecného vzorce I,

a

součet a + b odpovídá stejné definici jako je definice

součtu m + n + p + q uvedená výše u obecného vzorce I,

přičemž reakce sulfanu s polyorganosiloxanem obecného vzorce II se provádí za přítomnosti katalyzátoru na bázi jedné nebo více sloučenin iniciujících volné radikály při teplotě ležící v rozmezí od teploty místnosti, tedy 23° C, do 150° C.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e

t í m , že se sulfan nechá reagovat s polyorganosiloxanem obecného vzorce II, ve kterém symboly R představují vždy methylový, ethylový, n-propylový, isopropylový či n-butylový zbytek,

symboly X znamenají vždy lineární nebo rozvětvený alkoxylový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku,

symboly A a B představují **koncové skupiny**, kterými jsou na jedné straně buď zbytky (i), (2i) nebo (3i) samotné nebo směsi tvořené zbytky (i) + [(2i) nebo/a (3i) nebo/a (4i)] a na druhé straně buď zbytky (5i), (6i) nebo (7i) samotné nebo směsi tvořené zbytky (5i) + [(6i) nebo/a (7i) nebo/a (8i)], kde mají symboly R a X výše definované významy, přičemž molární složení koncových skupin je následující:

- 0 až 100 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (i) nebo/a (5i),

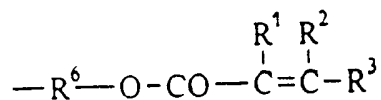
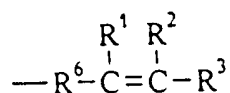
- 0 až 100 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(R)_2XSi$, které poskytují zbytky obecných vzorců (2i) nebo/a (6i),

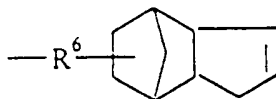
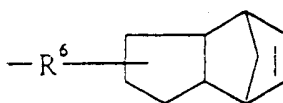
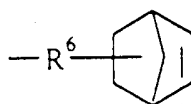
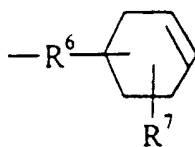
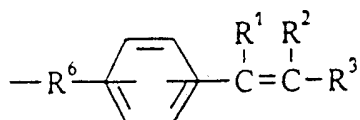
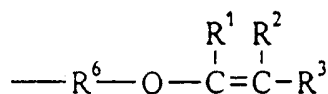
- 0 až 100 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $R(X)_2Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (3i) nebo/a (7i), a

- 0 až 20 mol% všech koncových skupin obsahuje jednotky $(X)_3Si$, které poskytují zbytky obecných vzorců (4i) nebo/a (8i),

přičemž součet všech zbytků musí být vždy rovný 100 mol%,

symboly Y jsou vybrány z následujícího souboru





ve kterém

symboly R^1 , R^2 a R^3 , které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy atom vodíku nebo methylový zbytek, R^6 znamená dvojvazný zbytek $-(CHR^6)_j-$, kde R^6 představuje atom vodíku nebo methylovou skupinu, přičemž jednotlivé jednotky CHR^6 mohou být stejné nebo rozdílné, a j je celé číslo v rozmezí od 1 do 6, a R^7 představuje atom vodíku nebo methylový zbytek, součet $a + b$ leží v rozmezí 10 až 100, a je číslo v rozmezí od 1 do 50 a b je číslo v rozmezí od 1 do 50.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se při reakci sulfanu a polyorganosiloxanu

obecného vzorce II jako katalyzátor používá alespoň jedna sloučenina iniciující volné radikály patřící do skupiny azoorganických sloučenin a organických peroxidů.

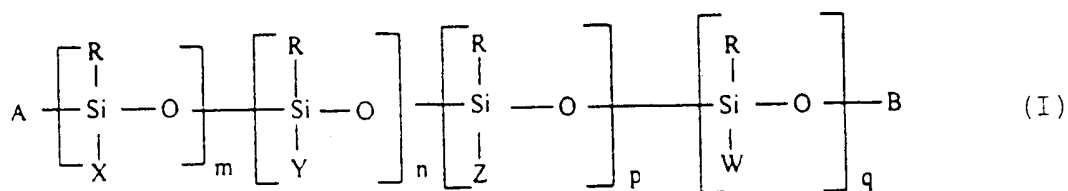
4. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se reakce mezi sulfanem a polyorganosiloxanem obecného vzorce II provádí při teplotě v rozmezí 50°C až 120°C .

5. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že se reakce mezi sulfanem a polyorganosiloxanem obecného vzorce II provádí v uzavřeném reaktoru za tlaku v rozmezí $5 \times 10^5\text{ Pa}$ až $20 \times 10^5\text{ Pa}$.

6. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že se reakce mezi sulfanem a polyorganosiloxanem obecného vzorce II provádí v homogenním prostředí za přidání rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel, která je vhodná pro polyorganosiloxan obecného vzorce II a katalyzátor.

7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že se použijí aprotická nepolární rozpouštědla vybraná ze skupiny zahrnující chlorbenzen, toluen, xylen, hexan, cyklohexan, oktan a dekan.

8. Multifunkcionalizované polyorganosiloxany obsahující alkoxylové polární funkční skupiny a funkční skupiny vždy obsahující thiolovou skupinu SH, získané způsobem podle libovolného z nároků 1 až 7, které jsou statistickými, sekvenčně polymerovanými nebo blokovými lineárními kopolymery následujícího průměrného obecného vzorce I



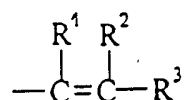
ve kterém

symboly R, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylový zbytek,

symboly X, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy lineární nebo rozvětvený alkoxylový zbytek s 1 až 15 atomy uhlíku,

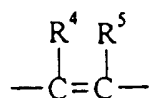
symboly Y, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy řetězec R', který obsahuje ethylenicky nenasycenou skupinu, kterýžto řetězec je navázán na atom křemíku vazbou Si-C, kde

řetězec R' obsahuje 2 až 30 atomů uhlíku a popřípadě jeden nebo více oxidovaných heteroatomů, a ethylenicky nenasycená skupina řetězce R' je buď přítomná jako zakončení řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



kde symboly R¹, R² a R³, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 3 atomy uhlíku,

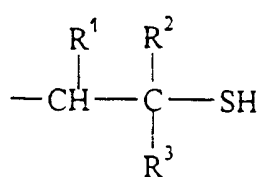
nebo je přítomná v poloze uvnitř řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



kde symboly R⁴ a R⁵, které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku nebo lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 3

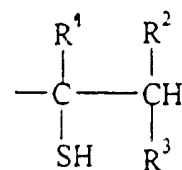
atomy uhlíku, přičemž tato poloha uvnitř řetězce může být na cyklické nebo polycyklické části řetězce R' tvořené jedním nebo více kruhy s 5 až 12 členy,

symboly Z, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy řetězec R'' navázaný na skupinu SH, kterýžto řetězec je navázaný na atom křemíku vazbou Si-C, kde řetězec R'' je odvozen od výše definovaného řetězce R' přidáním atomu vodíku respektive skupiny SH na jednom či druhém z atomů uhlíku ethylenicky nenasycené skupiny, které jsou k sobě vázány dvojnou vazbou, a skupina SH je buď přítomná jako zakončení řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



(1)

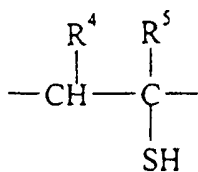
nebo/a



(2)

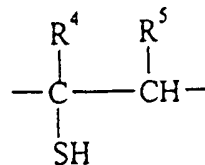
kde symboly R¹, R² a R³, mají výše definované významy,

nebo je přítomná v poloze uvnitř řetězce, přičemž se jedná o skupinu typu



(3)

nebo/a



(4)

kde symboly R⁴ a R⁵ mají vždy výše definované významy, přičemž tato poloha uvnitř řetězce může být na cyklické nebo polycyklické části řetězce tvořené jedním nebo více kruhy s 5 až 12 členy,

symboly W, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy

seskupení $-R''-(S)_i-R''-Si\equiv$, kde

i je celé číslo větší nebo rovné 1, a

symbol v pravé části, $Si\equiv$, představuje atom křemíku patřící jinému polyorganosiloxanovému řetězci nebo témuž polyorganosiloxanovému řetězci,

symboly $\underline{m}$, $\underline{n}$, $\underline{p}$ a $\underline{q}$ představují vždy celé číslo nebo zlomek, s těmi podmínkami, že

součet $\underline{m} + \underline{n} + \underline{p} + \underline{q}$ leží v rozmezí 2 až 300,

$\underline{m}$ leží v rozmezí 1 až 150,

součet $\underline{n} + \underline{p} + \underline{q}$ leží v rozmezí 1 až 150,

$\underline{n}$ leží v rozmezí 0 až 85,

$\underline{p}$ leží v rozmezí 1 až 100, a

$\underline{q}$ leží v rozmezí 0 až 25,

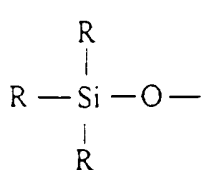
a dále

- buď symbol $\underline{n}$ má hodnotu 0 a symbol $\underline{q}$ pak má hodnotu jinou než 0,

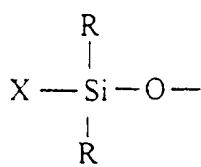
- nebo symbol $\underline{n}$ má hodnotu jinou než 0 a symbol $\underline{q}$ pak má hodnotu 0 nebo jinou než 0,

symboly A a B představují koncové skupiny, které obsahují

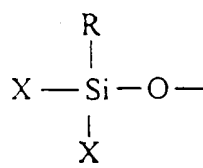
pokud jde o symbol A, buď zbytky (i), (2i) nebo (3i) samotné, nebo směsi zbytků (i) se zbytky (2i) nebo/a (3i) nebo/a (4i)



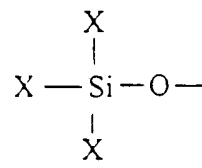
(i)



(2i)

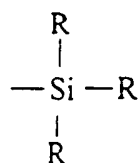


(3i)

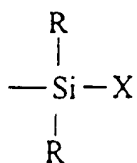


(4i)

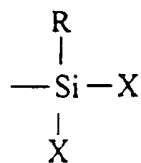
pokud jde o symbol B, buď zbytky (5i), (6i) nebo (7i) samotné, nebo směsi zbytků (5i) se zbytky (6i) nebo/a (7i) nebo/a (8i)



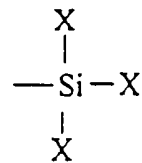
(5i)



(6i)



(7i)



(8i)

kde mají symboly R a X výše definované významy.

9. Použití účinného množství alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I připraveného způsobem podle libovolného z nároků 1 až 7, nebo/a alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu podle nároku 8 jako antiblokujícího modulátoru v křemíkových kompozicích.

10. Použití účinného množství alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I připraveného způsobem podle libovolného z nároků 1 až 7, nebo/a alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu podle nároku 8 jako potahovacího činidla pro bílé plnidlo pro účely usnadnění začlenění plnidla do plněných křemíkových kompozic a umožnění vyztužení získaných křemíkových produktů.

11. Použití účinného množství alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I připraveného způsobem podle libovolného z nároků 1 až 7, nebo/a alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu podle nároku 8 jako kopulačního činidla bílé plnidlo/elastomer v kompozicích jednoho nebo více přírodních nebo syntetických elastomerů obsahujících bílé plnidlo jako vyztužující plnidlo, kteréžto kompozice jsou určeny pro výrobu výrobků z elastomeru či elastomerů.

12. Použití podle nároku 11, kde použitými polyorganosiloxany jsou polyorganosiloxany obecného vzorce I

vybrané ze souboru zahrnujícího polyorganosiloxany připravené způsobem podle nároku 2, ve kterých symboly Z, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy řetězec R" navázaný na skupinu SH sekundární povahy.

13. Kompozice jednoho nebo více elastomerů obsahující vyztužující bílé plnidlo, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jsou získány za použití účinného množství alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu obecného vzorce I připraveného způsobem podle libovolného z nároků 1 až 7, nebo/a alespoň jednoho multifunkcionalizovaného polyorganosiloxanu podle nároku 8.

14. Kompozice podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyorganosiloxany jsou polyorganosiloxany obecného vzorce I vybrané ze souboru zahrnujícího polyorganosiloxany připravené způsobem podle nároku 2, ve kterých symboly Z, které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy řetězec R" navázaný na skupinu SH sekundární povahy.

15. Kompozice podle nároku 13 nebo 14, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že obsahují
- na 100 hmotnostních dílů elastomeru, nebo elastomerů,
- 100 hmonostních dílů vyztužujícího bílého plnidla, a
- 15 hmotnostních dílů polyorganosiloxanu na 100 hmotnostních dílů vyztužujícího bílého plnidla.

16. Kompozice podle libovolného z nároků 13 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že bílé plnidlo tvoří oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo směs těchto dvou látek.

17. Kompozice podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
- oxidem křemičitým je normální nebo vysoce dispergova-

- telný precipitovaný oxid křemičitý, který zejména vykazuje BET specifickou povrchovou plochu menší nebo rovnou $450 \text{ m}^2/\text{g}$, a
- oxidem hlinitým je vysoce dispergovatelný oxid hlinitý, který zejména vykazuje BET specifickou povrchovou plochu mezi 30 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ a vysoký podíl povrchových reaktivních funkčních skupin Al-OH .

18. Kompozice podle libovolného z nároků 13 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že použitý elastomer, nebo elastomery, jsou vybrány ze souboru zahrnujícího

- (1) homopolymery získané polymerací monomeru, kterým je konjugovaný dien se 4 až 22 atomy uhlíku,
- (2) kopolymery získané kopolymerací jednoho nebo více z výše uvedených konjugovaných dienů mezi sebou nebo s jedním nebo více ethylenicky nenasycenými monomery vybranými ze skupiny zahrnující:
 - aromatické vinylové monomery s 8 až 20 atomy uhlíku,
 - vinylnitrilové monomery se 3 až 12 atomy uhlíku,
 - monomery na bázi esterů akrylových kyselin, odvozené od kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové a alkanolů s 1 až 12 atomy uhlíku,
- (3) kopolymery získané kopolymerací ethylenu s α -olefinem se 3 až 6 atomy uhlíku,
- (4) ternární kopolymery získané kopolymerací ethylenu a α -olefinu se 3 až 6 atomy uhlíku s nekonjugovaným dienovým monomerm se 6 až 12 atomy uhlíku,
- (5) přírodní kaučuk,
- (6) kopolymery získané kopolymerací isobutenu a isoprenu, tedy butylkaučuky, jakož i jejich halogenované verze,
- (7) vzájemné směsi několika z výše uvedených elastomerů (1) až (6),
- (8) chlorsulfonované polyethyleny,
- (9) fluorované uhlovodíky, a
- (10) elastomery typu epichlorhydrin/ethylenoxid nebo poly-

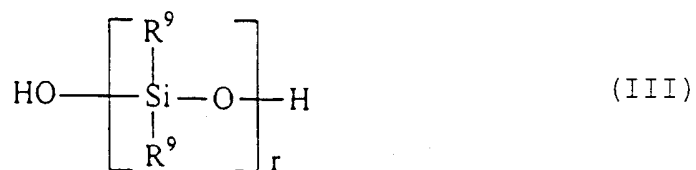
epichlorhydrinového typu.

19. Kompozice podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují jeden nebo více elastomerů vybraných ze skupiny zahrnující polybutadien, polychloropren, polyisopren, poly(styren-butadien), poly(akrylonitril-butadien) v hydrogenované nebo nehydrogenované formě, poly(styren-butadien-isopren), terpolymer (ethylen-propylen-nekonjugovaný dienový monomer), přírodní kaučuk a butylkaučuk.

20. Kompozice podle libovolného z nároků 13 až 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále obsahují všechny nebo některé z dalších složek a pomocných aditiv normálně používaných v oboru kompozic elastomeru a kaučuku.

21. Kompozice podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále obsahují činidlo usnadňující zpracování vybrané ze skupiny zahrnující

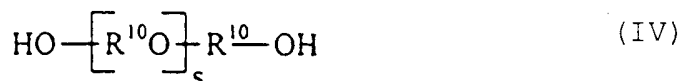
1) α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxanové oleje obecného vzorce III



kde

r má hodnotu dostatečnou pro to, aby olej vykazoval dynamickou viskozitu při 25° C mezi 5 a 1000 mPa.s, a organické zbytky R^9 představují methylové, ethylové, propylové nebo/a fenylové zbytky,

2) polyalkylenglykoly obecného vzorce IV



kde

s má hodnotu dostatečnou pro to, aby sloučenina obecného vzorce IV vykazovala číselnou průměrnou molekulovou hmotnost mezi 100 a 30000, a

zbytky R^{10} , které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy lineární nebo rozvětvený alkylenový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku,

3) hydrolyzovatelné silany obecného vzorce V

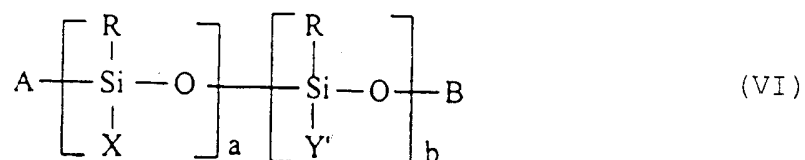


kde

symbolsy R^{11} představují vždy lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylový zbytek s 5 až 8 atomy uhlíku, arylový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku nebo aralkylový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku v arylové části a 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, a

symbolsy E znamenají hydrolyzovatelné skupiny a znamenají vždy alkoxy skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, aryloxy skupinu se 6 až 12 atomy uhlíku, acyloxy skupinu s 1 až 13 atomy uhlíku nebo ketiminoxy skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

4) potahující polyorganosiloxany, kterými jsou buď polyorganosiloxany obecného vzorce II, kde jednotlivé obecné symbolsy mají významy uvedené výše v nároku 1 v definici obecného vzorce II, nebo podobné polyorganosiloxany obecného vzorce VI



kde

symbolsy A, B, R, X, a a b mají významy uvedené výše v nároku 1 v definici obecného vzorce II, a

symbolsy Y' , které jsou stejné nebo rozdílné, představují vždy lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu se 7 až 30

atomy uhlíku, a

- 5) směsi alespoň dvou z výše uvedených činidel 1) až 4).

22. Výrobky vyrobené z elastomeru nebo elastomerů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že mají základní těleso obsahující kompozici podle libovolného z nároků 13 až 21.

23. Výrobky podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jsou vybrány ze skupiny zahrnující lože motorů, komponenty pásů vozidel, podrážky bot, kola pro lanové dráhy, izolace pro domácí elektrické spotřebiče a pláště kabelů.

Obz. 1

1/1

