



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0044599

C08K 3/04; C07F 7/18; C08K 3/06; (13) B

C08K 3/36; C08K 5/13; C08L 7/00;

(51)^{2020.01} C08K 5/3447; C08K 5/3492; C08K
5/544; C08K 5/5455; C08K 9/08; B60C
1/00; C08K 5/21

(21) 1-2021-02474

(22) 05/11/2019

(86) PCT/US2019/059766 05/11/2019

(87) WO2020/097010 A1 14/05/2020

(30) 62/755,619 05/11/2018 US

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/08/2021 401A

(71) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS, INC. (US)
260 Hudson River Road, Waterford, NY 12188 (US)

(72) YORK William Michael (US); ADEPETUN Adeyemi Adedayo (US); HWANG
Lesley (US); POHL Eric (US).

(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) CHẾ PHẨM SILAN HÌNH THÀNH HỆ POLYME, CHẾ PHẨM CAO SU VÀ QUY
TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM CAO SU NÀY

(21) 1-2021-02474

(57) Phụ gia gốc silan, các chế phẩm được điều chế theo công thức cao su bao gồm phụ gia và lớp xe có các phần đế lốp (ta lông lốp xe) được làm bằng chất phụ trợ, cùng với các phương pháp tạo thành các sản phẩm đó, được cung cấp. Các chế phẩm được điều chế theo công thức cao su chưa được lưu hoá phù hợp với các phương án được ưu tiên của sáng chế bao gồm (1) polyme sơ cấp có tính chất cao su hoặc hỗn hợp polyme, chẳng hạn như cao su tự nhiên và/hoặc cao su tổng hợp; (2) chất độn silic dioxid tăng cường; (3) mạng tạo thành monome hoặc polyme, đặc biệt là mạng nhiệt rắn tạo thành gốc, để tạo thành mạng polyme thứ cấp; và (4) silan chứa một hoặc nhiều gốc của mạng tạo thành polyme nói trên. Đặc biệt, các mạng có thể được tạo thành tại chỗ được ưu tiên. Chế phẩm được điều chế theo công thức cao su đã lưu hóa phải bao gồm silic dioxid, có mạng polyme thứ cấp được gắn kết với nó, trong nền cao su, và không gắn kết trực tiếp với chuỗi cao su thông qua liên kết sulfua.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế nói chung đề cập đến silan thủy phân, chế phẩm silan thủy phân tạo hệ polyme, các quy trình điều chế chúng và các chế phẩm cao su có chứa chất này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cacbon đen là lựa chọn ưu việt về chất độn trong lốp xe tải. Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,608,132, được kết hợp trọn vẹn vào đây bằng cách viện dẫn, chỉ ra rằng kích thước hạt và cấu trúc của cacbon đen có thể ảnh hưởng đến các đặc tính chất lượng chính nhất định của lốp xe, chẳng hạn như độ mòn đélop, lực cản lăn, tích nhiệt và độ bền xé.

Trong khi cấu trúc cao và diện tích bề mặt cao của cacbon đen có thể nâng cao khả năng chống mài mòn và độ bền xé, những đặc tính này thường dẫn đến các hợp chất của lốp có độ trễ cao. Độ trễ có thể ảnh hưởng tiêu cực đến lực cản lăn và do đó tác động tiêu cực đến mức tiêu hao nhiên liệu cho mỗi dặm di chuyển. Các quy định cho lái xe, bao gồm Tiêu chuẩn tiết kiệm nhiên liệu trung bình cho Doanh nghiệp (CAFE), các Quy định về hiệu ứng Khí thải nhà kính (GHG), các Quy định của Cơ quan Bảo vệ Môi trường (EPA) và các Quy định về Ghi nhãn Lốp xe của Châu Âu, đã khuyến khích việc tiết kiệm năng lượng. Do đó, các nhà sản xuất lốp xe đang ngày càng nỗ lực để tạo ra những loại lốp có lực cản lăn thấp hơn trong khi vẫn duy trì các đặc tính về độ chống mòn và độ bám đường (điều khiển) của lốp xe. Việc cân bằng giữa khả năng chống mài mòn, lực cản lăn và độ bám đường, khi các chế phẩm cao su sử dụng chất độn cacbon đen thông thường, đặc biệt là trong các ứng dụng lốp xe tải, xe hạng nặng và xe buýt, đã tạo ra nhu cầu về các công nghệ đạt được sự cân bằng được cải thiện trong các đặc tính về lực cản lăn, mài mòn và độ bám đường (điều khiển).

Theo bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,227,425, được kết hợp trộn vện vào đây bằng cách viện dẫn, chế phẩm đế lốp (ta lông lốp xe) được bộc lộ trong đó thành phần cao su là copolyme của dien (diene) liên hợp và hợp chất thơm chứa vinyl được điều chế ở dạng dung dịch và trong đó chất độn cacbon đen được thay thế một phần hoặc toàn bộ bằng silic dioxit và chất gắn kết silan.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,046,266, được kết hợp trộn vện vào đây bằng cách viện dẫn, chế phẩm đế lốp được bộc lộ trong đó cao su là hỗn hợp bao gồm cao su cis 1,4-polyisopren tự nhiên hoặc tổng hợp và cao su cis 1,4-polybutadien, và chất độn là hỗn hợp của chất độn cacbon đen và chất độn silic dioxit kết tủa. Mỗi thành phần cao su có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh xác định và được dùng trong phạm vi xác định. Chế phẩm đế lốp có chứa chất gắn kết silan và được chế tạo theo thứ tự bổ sung các chất độn theo quy định.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,396,940, được kết hợp trộn vện vào đây bằng cách viện dẫn, chế phẩm đế lốp được bộc lộ trong đó cao su là hỗn hợp bao gồm cao su tự nhiên được epoxy hóa và cis-1,4-polyisopren và chất độn cacbon đen được thay thế một phần hoặc toàn bộ bằng chất độn silic dioxit và chất gắn kết silan.

P.J. Martin et al., Rubber Chemistry and Technology tập 88, trang 390 (2015) đã so sánh sản phẩm lốp xe tải được chế tạo theo công thức có chứa cao su tự nhiên, cao su butadien và chất độn cacbon đen với sản phẩm được chế tạo theo công thức tương tự trong đó chất độn cacbon đen được thay thế bằng chất độn silic dioxit và chất gắn kết silan.

M. Wang et al., Rubber Chemistry and Technology tập 74, trang 124 (2001), được kết hợp trộn vện vào đây bằng cách viện dẫn, đã thảo luận về việc thay thế chất độn cacbon đen hoặc chất độn silic dioxit trong các chế phẩm cao su bằng chất độn có pha kép cacbon-silic dioxit. Chất độn có pha kép cacbon-silic dioxit có các hạt trong đó các hạt riêng lẻ chứa pha silic dioxit được phân tán mịn trong pha cacbon. Pha cacbon có thể chứa các thành phần nhỏ là hydro và oxy.

Việc thay thế một phần hoặc toàn bộ chất độn cacbon đen trong chế phẩm cao su bằng chất độn silic dioxid hoặc chất độn có pha kép cacbon-silic dioxid và việc tối ưu hóa các sản phẩm được chế tạo theo công thức thông qua việc lựa chọn cao su hoặc hỗn hợp cao su và/hoặc quy trình xử lý đã được biết đến. Các chế phẩm cao su có chứa chất độn silic dioxid hoặc chất độn có pha kép cacbon-silic dioxid có thể được gắn kết hóa học với polyme cao su bằng cách sử dụng các chất gắn kết silan. Việc gắn kết hóa học cao su với chất độn thường dẫn đến sự cân đối đáng kể giữa lực cản lăn, mài mòn và/hoặc độ bám đường (điều khiển).

Theo đó, vẫn cần cung cấp các chế phẩm cao su có sự cân bằng được cải thiện về các đặc tính trễ (lực cản thấp), đặc tính mài mòn và độ bám đường (điều khiển) thấp, có thể được sử dụng trong chế tạo lốp xe và các sản phẩm cao su khác, đặc biệt lốp xe chuyên dụng, lốp xe hạng nặng, lốp xe buýt và lốp xe tải.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo sáng chế, silan chức alkoxymetylamino thủy phân được sử dụng làm phụ gia cho chế phẩm cao su được đề xuất. Cũng được đề xuất là các chế phẩm cao su chưa lưu hóa có chứa phụ gia silan chức alkoxymetylamino thủy phân và các hợp chất cao su đã lưu hóa và lốp xe có các phần, bao gồm cả phần đế, được làm từ các hợp chất cao su chưa lưu hóa có chứa phụ gia silan chức alkoxymetylamino thủy phân. Ngoài ra còn đề xuất các phương pháp tạo thành các sản phẩm đó. Các chế phẩm cao su chưa lưu hóa phù hợp với các phương án được ưu tiên của sáng chế có thể bao gồm (a) polyme có tính chất cao su, chẳng hạn như cao su tự nhiên, cao su tổng hợp và hỗn hợp polyme và copolyme, để tạo thành mạng polyme sơ cấp; (b) chất độn tăng cường có khả năng phản ứng với silan chức alkoxymetylamino thủy phân; (c) mạng thứ cấp tạo thành nhựa hữu cơ, đặc biệt là mạng nhiệt rắn tạo thành monome, oligome hoặc polyme, để tạo thành mạng polyme thứ cấp; và (d) silan chức alkoxymetylamino thủy phân. Các chế phẩm phù hợp với sáng chế cũng có thể tùy ý bao gồm (e) hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính có khả năng phản ứng với một hoặc nhiều gốc của mạng thứ cấp tạo thành

nhựa hữu cơ (c) và/hoặc silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d). Các chế phẩm phù hợp với sáng chế cũng có thể tùy ý bao gồm hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (e) hoặc hỗn hợp nhựa hữu cơ (c) và hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (e) của chúng; và tùy ý (f) hợp chất cho lưu huỳnh có khả năng phản ứng với polyme có tính chất cao su (a) để tạo thành mạng polyme sơ cấp liên kết chéo.

Theo phương án thực hiện của sáng chế, mạng polyme sơ cấp và thứ cấp có thể được tạo ra tại chỗ (in-situ). Sản phẩm cao su đã được lưu hoá được chế tạo theo công thức bao gồm chất độn tăng cường (b), tốt hơn là silic dioxit, có khả năng phản ứng với silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d), và có mạng polyme thứ cấp được gắn kết với nó, bằng phụ gia silan chức alkoxymethylamino thủy phân, bên trong nền cao su polyme sơ cấp. Theo phương án thực hiện của sáng chế, mạng polyme thứ cấp được hình thành từ mạng tạo nên nhựa hữu cơ (c), và silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) và tùy ý hợp chất chứa hydro hoạt tính (e), trong đó mạng polyme thứ cấp không liên kết trực tiếp với chuỗi cao su thông qua liên kết sulfua.

Lốp xe, đặc biệt là lốp xe có kích thước, cấu tạo và điều chỉnh khác đi để dùng làm lốp xe hạng nặng, lốp xe chở khách, lốp xe tải, lốp xe buýt hoặc lốp xe chuyên dụng, với thành phần đế của lốp được chế tạo theo sáng chế, có thể được độn silic dioxit và cacbon đen, hoặc thậm chí không có cacbon đen. Đế lốp có thể cải thiện khả năng chống mài mòn khi so sánh với các sản phẩm đế lốp được chế tạo theo công thức tương tự mà không chứa các thành phần hình thành mạng polyme thứ cấp (b), (c), (d) và/hoặc (e). Silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) có khả năng phản ứng với một hoặc nhiều gốc của thành phần hình thành mạng thứ cấp khác nói trên.

Theo phương án thực hiện của sáng chế, sản phẩm đế lốp được chế tạo theo công thức theo sáng chế có thể cung cấp ít nhất 90% hoặc hơn, hoặc thậm chí 100% hoặc hơn khả năng chống mài mòn của phần đế lốp có cùng hoặc về cơ bản là có thành phần giống nhau, ngoại trừ các chất độn tăng cường là silic dioxit khi so

sánh với các sản phẩm để lốp được chế tạo theo công thức có chứa 100% chất độn cacbon đen và không có chất độn silic dioxit, kể cả khi lái xe trong 500, 1000 dặm hoặc nhiều hơn. Những ưu điểm này có thể đạt được khi mạng polyme thứ cấp được gắn kết với chất độn silic dioxit.

Theo đó, mục đích của sáng chế là cung cấp silan chức alkoxymetylaminohydrin được dùng làm phụ gia, chế phẩm cao su bao gồm silan chức alkoxymetylaminohydrin, lốp xe hoặc các thành phần lốp xe được làm từ các chế phẩm cao su nói trên và các phương pháp tạo thành chúng.

Tuy nhiên các mục đích khác của sáng chế sẽ phần nào rõ ràng và sẽ, rõ ràng một phần nhờ bản mô tả và phạm vi của sáng chế sẽ được nêu ở các yêu cầu bảo hộ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện trạng thái lưu hóa và lưu hóa sớm an toàn của silan so với trạng thái lưu hóa và lưu hóa sớm an toàn của TESPT.

Fig. 2 thể hiện sự gia tăng tương tác polyme – chất độn, quét biến dạng trên hợp chất đã lưu hóa ở 60°C.

Fig. 3 thể hiện gói lưu hóa cho các chế phẩm theo công thức TESPT được lựa chọn sao cho tỷ lệ lưu hóa của các hợp chất chứa TESPT tương tự như đối với các hợp chất chứa Silan A và các hợp chất chứa cacbon đen.

Mô tả chi tiết sáng chế

Lốp xe, bao gồm cả xe hạng nặng, lốp xe chở khách, lốp xe tải, lốp xe buýt hoặc lốp xe chuyên dụng, thường có cấu tạo gồm nhiều thành phần. Ví dụ như, hầu hết các loại lốp xe đều có vỏ bọc lốp, đóng vai trò như phần thân của lốp. Nhiều vỏ bọc lốp có một hoặc hai lớp bố thân. Vỏ bọc lốp có thể kết hợp lớp bố sợi thép, polyester, nylon hoặc rayon trong hợp chất cao su của vỏ bọc. Hệ thống dây đai có thể được bố trí bên trên (bên ngoài) phần vỏ bọc trong quá trình chế tạo lốp xe. Tấm gai lốp hoặc phần nắp có thể được bố trí bên trên (bên ngoài) hệ thống dây đai và/hoặc vỏ bọc. Phần gai lốp tiếp xúc với mặt đường và được chế tạo theo công

thức để nâng cao đặc tính hoạt động và độ bền của lốp xe. Các đặc tính chính bao gồm khả năng điều khiển, độ bám đường, lực cản lăn và độ chống mài mòn.

Trong bản mô tả và yêu cầu bảo hộ ở tài liệu này, các thuật ngữ và cách diễn đạt sau đây nên được hiểu như đã được mô tả.

Các dạng số ít bao gồm số nhiều và tham chiếu đến giá trị bằng số cụ thể bao gồm ít nhất giá trị cụ thể đó, trừ khi ngữ cảnh có quy định rõ ràng khác.

Ngoài các ví dụ thực tế (working examples) hoặc khi được chỉ định khác, tất cả các số liệu thể hiện lượng vật liệu, điều kiện phản ứng, khoảng thời gian, đặc tính định lượng của vật liệu, v.v., được nêu trong bản mô tả và yêu cầu bảo hộ nên được hiểu là đã được điều chỉnh trong tất cả các trường hợp bởi thuật ngữ "khoảng".

Tất cả các phương pháp được mô tả trong tài liệu này có thể được thực hiện theo bất kỳ trình tự thích hợp nào trừ khi được chỉ định khác trong tài liệu này hoặc có mâu thuẫn rõ ràng theo ngữ cảnh. Việc sử dụng bất kỳ và tất cả các ví dụ, hoặc ngôn ngữ mẫu (ví dụ, "chẳng hạn như") được cung cấp ở đây, chỉ nhằm mục đích làm sáng tỏ sáng chế tốt hơn và không đặt ra giới hạn về phạm vi của sáng chế trừ khi được chỉ định khác.

Không ngôn ngữ nào trong bản mô tả được hiểu là chỉ ra bất kỳ yếu tố nào không được bảo hộ là cần thiết cho việc thực hiện sáng chế.

Các thuật ngữ, "bao gồm", "bao hàm", "chứa", "đặc trưng ở chỗ", và các thuật ngữ tương đương của chúng là các thuật ngữ bao gồm hoặc không hạn chế không loại trừ các phần tử bổ sung, không được ghi lại hoặc các bước trong phương pháp, nhưng cũng sẽ được hiểu là bao gồm các thuật ngữ thu hẹp hơn "bao gồm" và "về cơ bản là bao gồm."

Sẽ được hiểu rằng bất kỳ phạm vi số liệu nào được nêu trong tài liệu này sẽ bao gồm tất cả các phạm vi nhỏ trong phạm vi đó và bất kỳ sự kết hợp nào của các điểm cuối khác nhau của các phạm vi hoặc phạm vi nhỏ đó.

Như được sử dụng trong tài liệu này, các giá trị nguyên của chỉ số dưới theo hợp thức đề cập đến các loại phân tử và các giá trị không phải số nguyên của chỉ số dưới theo hợp thức đề cập đến hỗn hợp các loại phân tử trên cơ sở trọng lượng của phân tử trung bình, cơ sở số trung bình hoặc cơ sở tỷ lượng mol.

Trong phần mô tả sau đây, tất cả các phần trăm trọng lượng sẽ dựa trên tổng phần trăm trọng lượng của (các) vật liệu hữu cơ trừ khi được quy định khác đi và tất cả các phạm vi được đưa ra ở đây bao gồm tất cả các phạm vi nhỏ (subranges) ở giữa chúng và bất kỳ sự kết hợp nào của các phạm vi và/hoặc phạm vi nhỏ giữa chúng.

Sẽ được hiểu rõ hơn rằng bất kỳ hợp chất, vật liệu hoặc chất nào được bộc lộ rõ ràng hoặc ẩn ý trong bản mô tả và/hoặc được nêu trong yêu cầu bảo hộ là thuộc về nhóm các hợp chất, vật liệu hoặc chất có liên quan đến cấu trúc, thành phần và/hoặc chức năng bao gồm các hợp chất, vật liệu, chất điển hình riêng lẻ (individual representatives) của nhóm và tất cả các kết hợp của chúng.

Khái niệm "nhóm hydrocacbon" hoặc "gốc hydrocacbon" có nghĩa là bất kỳ hydrocacbon nào bao gồm các nguyên tử hydro và cacbon mà từ đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro đã bị loại bỏ và kể cả nhóm alkyl, alkenyl, alkynyl, xycloalkyl, xycloalkenyl, xycloalkynyl, aryl, aralkyl và arenyl. Các nhóm có thể bao gồm nhóm hydrocacbon chứa ít nhất một dị nguyên tử và cụ thể hơn, nhóm hydrocacbon chứa ít nhất một dị nguyên tử của oxy, nitơ hoặc lưu huỳnh.

Thuật ngữ "alkyl" có nghĩa là bất kỳ nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh bão hòa, hóa trị một nào; thuật ngữ "alkenyl" có nghĩa là bất kỳ nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh hóa trị một nào có chứa một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon trong đó vị trí gắn của nhóm có thể là ở liên kết đôi cacbon-cacbon hoặc ở vị trí khác trong đó; và, thuật ngữ "alkynyl" có nghĩa là bất kỳ nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh hóa trị một nào có chứa một hoặc nhiều liên kết ba cacbon-cacbon và, tùy ý, một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon, trong đó vị trí gắn của nhóm có thể là ở liên kết ba cacbon-cacbon, liên kết

đôi cacbon-cacbon hoặc ở những vị trí khác trong đó. Ví dụ về các alkyl bao gồm metyl, etyl, propyl và isobutyl. Ví dụ về các alkenyl bao gồm vinyl, propenyl, alyl, metaly, etylydenyl norbornan, etylyden norbornyl, etylydenyl norbornen và etylyden norbornenyl. Ví dụ về các alkynyl bao gồm axetylenyl, propargyl và metylaxetylenyl.

Polyme có tính chất cao su (a)

"Polyme có tính chất cao su", được sử dụng trong tài liệu này, là polyme hữu cơ chứa ít nhất hai liên kết đôi cacbon-cacbon và trực chính bao gồm một chuỗi hoặc các chuỗi nguyên tử cacbon, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án của sáng chế, polyme có tính chất cao su (a) có thể là ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm chất đàn hồi và cao su gốc dien. Polyme có tính chất cao su (a) có thể là bất kỳ loại nào đã được biết đến nhiều trong lĩnh vực này và được mô tả trong nhiều tài liệu, trong đó có hai ví dụ, được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn, bao gồm The Vanderbilt Rubber Handbook; R.F. Ohm, ed.; R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT; 1990 và Manual For The Rubber Industry; T. Kempermann, S. Koch, J. Sumner, eds.; Bayer AG, Leverkusen, Germany; 1993.

Một số ví dụ tiêu biểu không có tính giới hạn về polyme có tính chất cao su thích hợp (a), thành phần cao su của chế phẩm, bao gồm các thành phần được chọn từ nhóm gồm có cao su tự nhiên (NR), polyisopren tổng hợp (IR), polybutadien (BR), nhiều loại copolyme của butadien, các copolyme khác nhau của isopren, cao su styren-butadien trong môi trường dung dịch (SSBR), cao su styren-butadien trong môi trường nhũ tương (ESBR), terpolyme etylen-propylen (EPDM), cao su acrylonitril-butadien (NBR) và các kết hợp của chúng. Được hiểu rằng cao su tự nhiên (NR) gồm cao su từ các nguồn thực vật tự nhiên khác nhau, bao gồm nhưng không giới hạn, cây cao su, cây bồ công anh, cây guayule, v.v.

Các monome thích hợp để điều chế các polyme có tính chất cao su trong tài liệu này có thể được chọn từ nhóm gồm có các dien liên hợp, chẳng hạn như các ví dụ không giới hạn của isopren và 1,3-butadien; và các hợp chất thơm vinyl thích

hợp, chẳng hạn như các ví dụ không giới hạn của styren và alpha methyl styren; và các kết hợp của chúng. Polyme có tính chất cao su có thể là cao su có thể lưu hoá được bằng lưu huỳnh. Các chất đàn hồi, hoặc cao su gốc dien, có thể được chọn, là ít nhất một trong số các cao su cis-1,4-polyisopren, bao gồm cao su tự nhiên và cao su polyisopren tổng hợp, và cụ thể hơn là cao su tự nhiên, cao su copolyme styren/butadien được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương, cao su styren/butadien được điều chế bằng phản ứng trùng hợp dung dịch hữu cơ, cao su 3,4-polyisopren, cao su isopren/butadien, cao su terpolyme styren/isopren/butadien, cao su cis-1,4-polybutadien, cao su polybutadien vinyl trung bình (35-50% vinyl), cao su polybutadien vinyl cao (50-75% vinyl), copolyme styren/isopren, cao su terpolyme styren/butadien/acrylonitril được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương và cao su copolyme butadien/acrylonitril. Cao su styren/butadien có nguồn gốc từ phản ứng trùng hợp nhũ tương (ESBR) cũng được coi là cao su gốc dien để sử dụng trong tài liệu này bao gồm những loại có hàm lượng styren thông thường tương đối là từ 20 đến 28% styren liên kết hoặc đối với một số ứng dụng, ESBR có hàm lượng styren liên kết ở mức trung bình đến tương đối cao, cụ thể là, hàm lượng styren liên kết từ 30 đến 45%. Cao su terpolyme styren/butadien/acrylonitril được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương có chứa từ 2 đến 40 phần trăm trọng lượng acrylonitril liên kết trong terpolyme cũng được coi là cao su gốc dien để sử dụng trong bản mô tả này.

Polyme có tính chất cao su (a) cũng có thể là cao su được chức năng hóa. Cao su được chức năng hóa là cao su được biến đổi bởi ít nhất một nhóm chức có chứa nguyên tử không phải là cacbon hoặc hydro. Các nhóm chức thường là nhóm alkoxysilyl, nhóm chứa thiếc, nhóm amino, nhóm hydroxyl, nhóm axit carboxylic, nhóm polysiloxan, nhóm epoxy, và những nhóm tương tự, hoặc sự kết hợp của các nhóm chức này. Các nhóm chức có thể được đưa vào polyme có tính chất cao su trong quá trình điều chế cao su tổng hợp bằng cách đồng trùng hợp các monome được sử dụng để tạo ra cao su với monome chứa nhóm chức. Ngoài ra, các polyme

có tính chất cao su (a) có thể được biến đổi với nhóm chức bằng việc ghép nhóm chức vào polyme có tính chất cao su đã được hình thành.

Polyme có tính chất cao su được chức năng hóa có thể được dùng kết hợp với các polyme có tính chất cao su không được chức năng hóa khác. Hỗn hợp này có thể chứa ít nhất từ khoảng 5 đến khoảng 95 phần trăm cao su của ít nhất một cao su styren-butadien, được chức năng hóa với ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm phthaloxyanino, các nhóm chứa thiếc, hydroxyl, epoxy, carboxylat, amino, alkoxysilyl và sulfido, trong đó hàm lượng styren là từ 0 đến khoảng 12% trọng lượng, và từ khoảng 5 đến khoảng 95 phần trăm cao su của ít nhất một polyme có tính chất cao su khác. Các polyme có tính chất cao su được chức năng hóa (cao su) thường có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) theo DSC là từ -75 đến -120°C ở trạng thái chưa lưu hóa.

Theo phương án khác của sáng chế, polyme có tính chất cao su (a) có thể là polyme dien được chức năng hóa hoặc được biến đổi bởi dẫn xuất alkoxysilan. Có thể sử dụng cao su styren-butadien được điều chế bằng phản ứng trùng hợp dung dịch hữu cơ được chức năng hóa silan và cao su 1,4-polybutadien được điều chế bằng phản ứng trùng hợp dung dịch hữu cơ được chức năng hóa silan. Các chế phẩm cao su này đã được biết đến; xem, ví dụ như, Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,821,290, toàn bộ nội dung được kết hợp trọn vẹn vào đây bằng cách viện dẫn.

Theo phương án khác của sáng chế, polyme có tính chất cao su (a) là polyme dien được chức năng hóa hoặc được biến đổi bởi dẫn xuất thiếc. Ví dụ, các copolyme gắn kết với thiếc của styren và butadien có thể được điều chế bằng cách đưa vào chất gắn kết thiếc trong phản ứng đồng trùng hợp monome styren và 1,3-butadien trong dung dịch dung môi hữu cơ, thường ở cuối hoặc gần cuối phản ứng trùng hợp. Những cao su styren-butadien được gắn kết với thiếc như vậy được những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực biết đến; Ví dụ, xem Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,268,439, toàn bộ nội dung được kết hợp trọn vẹn vào đây bằng cách viện dẫn. Trong thực tế, ít nhất khoảng 50%, và tốt hơn là từ khoảng 60 đến

khoảng 85%, thiếc được liên kết với các đơn vị butadien của cao su styren-butadien để tạo ra liên kết thiếc-dienyl.

Các đặc tính của cao su tự nhiên (NR) đặc biệt hữu ích trong sản xuất lốp xe hạng nặng, lốp xe buýt và lốp xe tải. Một lý do quan trọng cho điều này là do cao su tự nhiên có hàm lượng cis-1,4-polyisopren cao và khả năng của nó để trải qua quá trình kết tinh do sự căng kéo/biến dạng. Theo một phương án của sáng chế, polyme có tính chất cao su (a) bao gồm cao su tự nhiên, hoặc hỗn hợp của cao su tự nhiên và cao su tổng hợp. Tốt hơn là, khi polyme có tính chất cao su (a) là hỗn hợp các cao su, thì cao su tự nhiên phải có mặt ở ít nhất khoảng 10 phần cao su tự nhiên trên một trăm phần cao su, tốt hơn là khoảng 30 phần cao su tự nhiên trên một trăm phần cao su, tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 50 phần cao su tự nhiên trên một trăm phần cao su, và thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất khoảng 70 phần cao su tự nhiên trên một trăm phần cao su.

Chất độn tăng cường (b)

Các chế phẩm cao su chưa được lưu hoá có chứa silan chức alkoxymetylamino thủy phân theo sáng chế tốt hơn là bao gồm chất độn tăng cường (b). Chất độn tăng cường (b) phải là vật liệu có mô-đun cao hơn so với polyme có tính chất cao su (a) của chế phẩm cao su và phải có khả năng hấp thụ ứng suất khi chế phẩm cao su đã được lưu hoá bị căng/biến dạng. Chất độn tăng cường (b) có thể là vật liệu phản ứng với silan chức alkoxymetylamino thủy phân (d) và có thể bao gồm cấu trúc dạng sợi, hạt và dạng tấm. Chúng có thể bao gồm các khoáng chất vô cơ, silicat, silic dioxit, đất sét, gốm sứ và đất tảo silic. Chất độn tăng cường phản ứng với silan chức alkoxymetylamino (d) có thể là một hạt riêng rẽ hoặc nhóm các hạt ở dạng tập hợp hoặc kết tụ. Silan chức alkoxymetylamino (d) có thể phản ứng với bề mặt của chất độn. Silic dioxit kết tủa dạng hạt có thể hữu ích như chất độn tăng cường phản ứng với silan chức alkoxymetylamino (d), đặc biệt là khi silic dioxit có silanol bề mặt phản ứng. Các silic dioxit có thể được cung cấp ở dạng hydrat hóa hoặc được chuyển thành dạng hydrat hóa bằng phản ứng với

nước. Chất độn tăng cường (b) có thể được sử dụng với số lượng từ 1 đến 150 phần chất độn tăng cường (b) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a), tốt hơn là từ 25 đến 90 phần chất độn tăng cường (b) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a) và tốt hơn nữa là từ 40 đến 80 phần chất độn tăng cường (b) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a).

Các ví dụ tiêu biểu không có tính giới hạn về chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) bao gồm ít nhất một oxit của á kim hoặc oxit kim loại như silic dioxit sinh nhiệt, silic dioxit kết tủa, titan dioxit, nhôm silicat, nhôm oxit (alumina) và vật liệu chứa silic bao gồm đất sét và bột talc và sự kết hợp của chúng.

Theo phương án cụ thể trong tài liệu này, chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) là silic dioxit được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp với một hoặc nhiều chất độn khác, ví dụ, chất độn hữu cơ và/hoặc vô cơ không phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d). Ví dụ tiêu biểu không có tính giới hạn là sự kết hợp của silic dioxit và cacbon đen, chẳng hạn làm chất độn tăng cường cho các sản phẩm cao su khác nhau, bao gồm ví dụ không có tính giới hạn về các đế cho lốp xe. Nhôm oxit có thể được dùng riêng rẽ hoặc kết hợp với silic dioxit. Thuật ngữ "nhôm oxit" ở đây dùng để chỉ oxit nhôm, hoặc Al_2O_3 . Việc dùng nhôm oxit trong các chế phẩm cao su đã được biết đến; ví dụ, xem Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,116,886 và EP 631 982, toàn bộ nội dung của cả hai đều được kết hợp trọn vẹn vào đây bằng cách viện dẫn.

Chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) có thể được sử dụng làm chất mang cho silan chức alkoxymethylamino (d). Các chất độn khác có thể được sử dụng làm chất mang không phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d). Tính chất không phản ứng của chất độn được chứng minh bằng khả năng silan chức alkoxymethylamino (d) được chiết xuất ở hơn 50% lượng silan đã nạp bằng dung môi hữu cơ. Quy trình chiết xuất được mô tả trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 6,005,027, toàn bộ nội dung được kết hợp trọn vẹn vào đây

bằng cách viện dẫn. Đại diện của chất mang không phản ứng bao gồm, nhưng không giới hạn, các polyme hữu cơ xốp và cacbon đen. Lượng silan chức alkoxymethylamino (d) có thể được nạp trên chất mang tốt hơn là từ 0,1 đến 70 phần trăm và tốt hơn nữa là từ 10 đến 50 phần trăm, tính trên tổng trọng lượng của chất mang và silan chức alkoxymethylamino (d).

Theo một phương án không giới hạn của sáng chế, các chất độn khác có thể được trộn với chất độn tăng cường phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) về cơ bản có thể là trơ với silan chức alkoxymethylamino (d) mà chúng được trộn lẫn như trường hợp với cacbon đen hoặc polyme hữu cơ. Theo phương án khác, ít nhất hai chất độn tăng cường có phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) có thể được trộn với nhau và có thể phản ứng với nhau. Chất độn tăng cường có chức năng bề mặt hydroxyl á kim, chẳng hạn như silic dioxit và các hạt chứa silic khác có chức năng silanol bề mặt, có thể được sử dụng kết hợp với chất độn tăng cường có chứa chức năng bề mặt hydroxyl kim loại, chẳng hạn như nhôm oxit và các chất độn chứa silic khác.

Theo một phương án của sáng chế, silic dioxit kết tủa được sử dụng làm chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d). Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, chất độn silic dioxit có thể được đặc trưng bởi việc có diện tích bề mặt hấp phụ Brunauer, Emmett và Teller (BET), được đo bằng cách sử dụng khí nitơ, trong phạm vi từ khoảng 40 đến khoảng 600 m²/g, tốt hơn là trong phạm vi từ khoảng 50 đến khoảng 300 m²/g và tốt hơn nữa là trong khoảng từ 100 đến khoảng 220 m²/g. Phương pháp BET để đo diện tích bề mặt, được mô tả trong *Journal of the American Chemical Society*, Tập 60, trang 304 (1930), là phương pháp được sử dụng trong tài liệu này. Theo phương án được ưu tiên khác, silic dioxit thường được đặc trưng bởi việc có giá trị hấp thụ dibutylphthalat (DBP) trong phạm vi từ khoảng 100 đến khoảng 350, tốt hơn là từ khoảng 150 đến khoảng 300 và tốt hơn nữa là từ khoảng 200 đến khoảng 250. Theo các phương án khác, chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) là chất độn

nhôm oxit và nhôm silicat, và có diện tích bề mặt CTAB trong khoảng từ 80 đến khoảng 220 m²/g. Diện tích bề mặt CTAB là diện tích bề mặt bên ngoài được xác định bởi xetyl trimetylmoni bromua với độ pH khoảng 9; phương pháp đo của nó được mô tả trong ASTM D 3849.

Diện tích bề mặt độ xốp của thủy ngân là diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phép đo độ xốp thủy ngân. Trong kỹ thuật này, thủy ngân thâm nhập vào các lỗ của mẫu sau khi xử lý nhiệt để loại bỏ các chất bay hơi. Trong phương án cụ thể hơn, các điều kiện thiết lập sử dụng mẫu 100 miligam, loại bỏ các chất bay hơi trong 2 giờ ở 105 °C và áp suất khí quyển xung quanh và sử dụng phạm vi đo từ áp suất khí quyển xung quanh đến 2000 bar. Những đánh giá như vậy có thể được thực hiện theo phương pháp được mô tả trong Winslow, et al. in ASTM bulletin, p.39 (1959) hoặc theo DIN 66133; để đánh giá như vậy, có thể sử dụng máy đo độ xốp CARLO-ERBA 2000. Chất độn tăng cường (b) đặc biệt hữu ích phản ứng với silan chức alkoxymetylamin (d) bao gồm silic dioxit, có diện tích bề mặt riêng của độ xốp của thủy ngân trung bình trong khoảng từ 100 đến 300 m²/g, tốt hơn là từ khoảng 150 đến khoảng 275 m²/g và tốt hơn nữa là từ khoảng 200 đến khoảng 250 m²/g.

Sự phân bố kích thước lỗ thích hợp cho chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymetylamin (d) bao gồm các ví dụ không giới hạn là silic dioxit, nhôm oxit và nhôm silicat, theo đánh giá độ xốp của thủy ngân, được coi là năm phần trăm hoặc ít hơn các lỗ rỗng của nó có đường kính nhỏ hơn 10 nm; từ khoảng 60 đến khoảng 90 phần trăm lỗ rỗng của nó có đường kính từ 10 đến 100 nm; từ khoảng 10 đến khoảng 30 phần trăm lỗ rỗng của nó có đường kính từ 100 đến 1000 nm; và, từ khoảng 5 đến khoảng 20 phần trăm lỗ rỗng của nó có đường kính lớn hơn 1000 nm. Các chất độn tăng cường (b) này thường có thể có kích thước hạt cuối cùng trung bình trong khoảng từ 0,005 đến khoảng 0,075 μm, tốt hơn là từ khoảng 0,01 đến khoảng 0,05 μm như được xác định bằng kính hiển vi điện tử, mặc dù các hạt có thể có kích thước trung bình nhỏ hơn hoặc lớn hơn. Có

thể sử dụng nhiều loại silic dioxit thương mại khác nhau trong tài liệu này, chẳng hạn như các loại silic dioxit sẵn bán từ PPG Industries mang nhãn hiệu HI-SIL, cụ thể là HI-SIL 210 và 243; silic dioxit sẵn bán từ Solvay, ví dụ như: ZEOSIL 1165MP; silic dioxit sẵn bán từ Evonik, ví dụ như: VN2 và VN3, v.v. và silic dioxit sẵn bán từ Huber, ví dụ như: HUBERSIL 8745.

Theo một phương án của sáng chế, chất độn có thể bao gồm chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) với hàm lượng nằm trong khoảng từ 15 đến khoảng 95 phần trăm trọng lượng silic dioxit, nhôm oxit và/hoặc nhôm silicat kết tủa, tốt hơn là silic dioxit và tương ứng, từ khoảng 5 đến khoảng 85 phần trăm trọng lượng cacbon đen có giá trị CTAB nằm trong khoảng từ 80 đến khoảng 150, tốt hơn là, chất độn có thể bao gồm từ khoảng 60 đến khoảng 95 phần trăm trọng lượng silic dioxit, nhôm oxit và/hoặc nhôm silicat, tốt hơn là silic dioxit và tương ứng, từ khoảng 40 đến khoảng 50 phần trăm trọng lượng cacbon đen. Chất độn silic dioxit, nhôm oxit và/hoặc nhôm silicat kết tủa và cacbon đen có thể được trộn trước hoặc trộn với nhau trong quá trình sản xuất cao su lưu hóa.

Các phần của đế lốp được chế tạo theo công thức thông thường với chất độn cacbon đen. Cacbon đen cung cấp cho các phần đế lốp khả năng chống mòn đặc biệt, giúp lốp xe đi được quãng đường dài hơn và bền hơn. Khi silic dioxit được sử dụng làm chất độn, nó có thể tạo thành một mạng silic dioxit - silic dioxit trong quá trình sản xuất lốp xe. Mạng này có thể can thiệp vào các đặc tính của lốp, chẳng hạn như lực cản lăn. Việc thêm silan thông thường vào sản phẩm lốp được chế tạo theo công thức có thể làm giảm lực cản lăn bằng cách hạn chế sự hình thành mạng silic dioxit - silic dioxit và cố định các chuỗi polyme trên bề mặt silic dioxit. Tuy nhiên, không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta tin rằng việc liên kết silan với chuỗi cao su thông qua lưu huỳnh có thể làm tăng hàm lượng *trans* của cao su tự nhiên, như đã thảo luận trong J.I. Cuneen, Rubber Chemistry and Technology, tập 33, trang 445, 1960; và J.I. Cuneen and F.W. Shipley, Journal of Polymer Science, tập 36, trang 77, 1959. Điều này có thể ảnh hưởng xấu đến các đặc tính

hiệu năng như tính chống mòn. Hơn nữa, việc hạn chế nghiêm trọng tính di động của chuỗi có thể ảnh hưởng đến khả năng của cao su tự nhiên để trải qua quá trình kết tinh do sự căng kéo/biến dạng và ảnh hưởng đến tính chống mòn và độ bền xé.

Mạng polyme thứ cấp

Đã xác định được rằng những nhược điểm của việc sử dụng silan thông thường trong cao su được chế tạo theo công thức chứa đầy silic dioxit, đặc biệt là tính chống mòn, có thể được giải quyết bằng những gì được cho là gắn kết với chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức năng alkoxymethylamino (d), với một “mạng polyme thứ cấp” củng cố. Mạng polyme thứ cấp này tốt hơn là được hình thành tại chỗ (*in-situ*) trong nền cao su và không liên kết trực tiếp với các chuỗi cao su của mạng polyme sơ cấp thông qua các liên kết sulfua. Mạng polyme thứ cấp có thể được hình thành từ nhựa hữu cơ do mạng polyme thứ cấp tạo thành (c) hoặc có thể được hình thành từ nhựa hữu cơ do mạng polyme thứ cấp tạo thành (c) và các hợp chất chứa hydro hoạt tính (e). Các mạng polyme thứ cấp này tốt hơn là nhựa nhiệt rắn phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) theo sáng chế.

Lực cản lăn có thể được giảm xuống bằng cách làm silic dioxit không thấm nước. Tăng thể tích chất độn hiệu quả làm thúc đẩy tính chống mòn và độ bền xé. Hơn nữa, mạng polyme thứ cấp có thể tăng cường độ gia cố và độ bền của đế lốp thành phẩm dưới các biến dạng tĩnh và động.

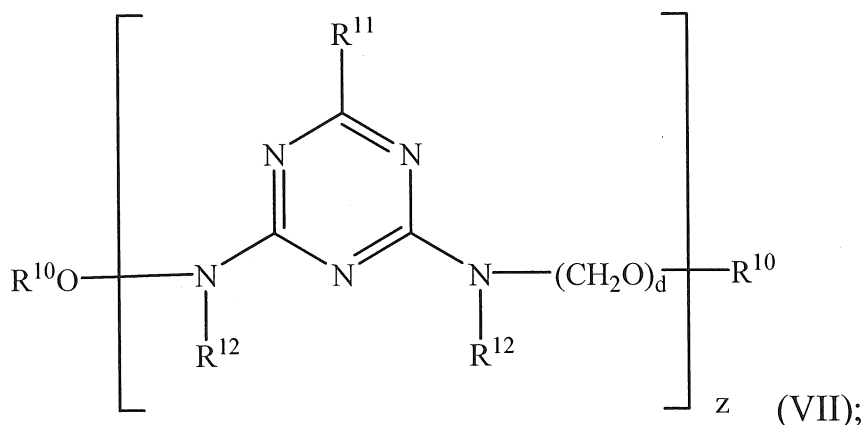
Phản ứng trùng hợp của mạng polyme thứ cấp này được cho là phát triển từ bề mặt chất độn tăng cường, đặc biệt là bề mặt silic dioxit, đã phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d). Các silan chức alkoxymethylamino (d) này có thể hoạt động như chất khởi đầu hoặc chất đồng khởi đầu trong quá trình trộn và/hoặc lưu hóa cao su. Mạng polyme thứ cấp thu được có thể tạo ra thêm các điểm liên kết chuỗi vật lý và hóa học cho pha cao su. Những liên kết này, cùng với mạng polyme thứ cấp thu được và silic dioxit, được cho là tạo ra cấu trúc phân cấp có sự thay đổi độ cứng, hữu ích cho việc truyền tải từ các chuỗi polyme có tính chất cao su sang silic dioxit trong quá trình biến dạng tĩnh và động, do đó tăng cường độ bền xé và

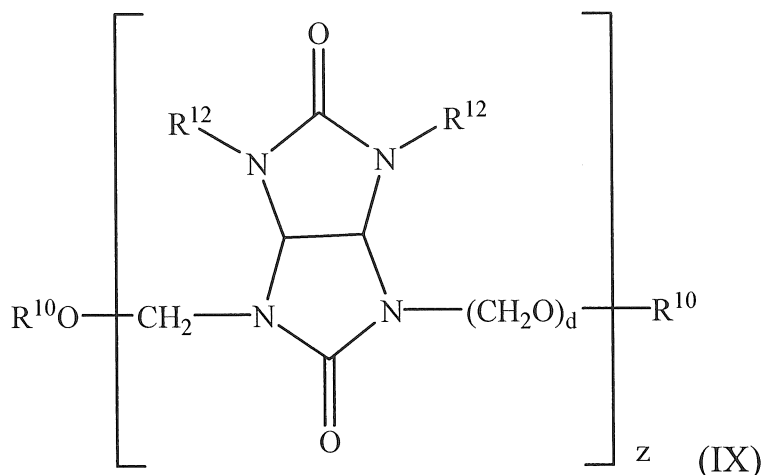
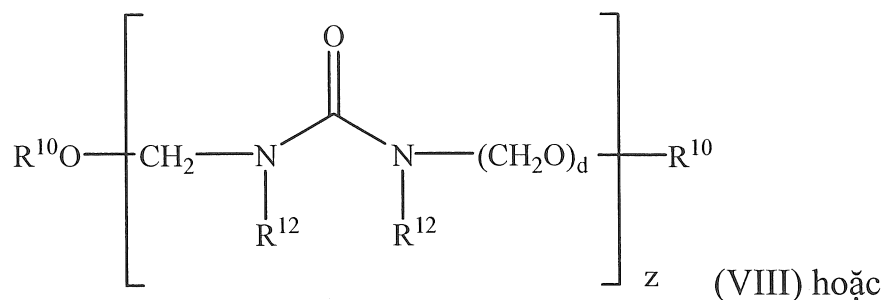
tính chống mòn và làm giảm độ mài mòn. Phản ứng trùng hợp mạng polyme thứ cấp từ bề mặt chất độn có thể dẫn đến việc tạo ra cấu trúc mạng trên bề mặt chất độn và làm tăng thể tích hiệu dụng của chất độn. Cấu trúc mạng và thể tích hiệu dụng chất độn này tạo ra sự tăng cường bổ sung, điều này cũng giúp cải thiện tính chống mòn.

Các mạng polyme như vậy được hình thành từ nhựa hữu cơ do mạng polyme thứ cấp tạo thành (c) và các hợp chất chứa hydro hoạt tính (e). Các nhựa hữu cơ do mạng polyme thứ cấp tạo thành (c) này bao gồm polyisoxyanat, polyisoxyanurat, nhựa epoxy, nhựa amino và polyuretan. Các hợp chất chứa hydro hoạt tính do mạng polyme thứ cấp tạo thành (e) bao gồm, nhưng không giới hạn ở, polyol, polyamin, polyure, polyamit, polyacrylat chứa hydroxyl, polymetacrylat chứa hydroxyl, polycarboxylat, nhóm alkyl, aryl, hoặc alkylen được thế hydroxyl, nhóm alkyl, aryl, alkylen được thế amin, nhóm alkyl, aryl hoặc alkylen được thế thiol.

Theo một phương án của sáng chế, nhựa hữu cơ (c) là nhựa amino. Nhựa amino có thể là nhựa được hình thành từ phản ứng của các hợp chất chứa $-NH$, formaldehit và rượu. Tốt hơn là, nhựa amino có nguồn gốc từ 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, benzoguanamin, ure, glycoluril và poly(met)acrylamit.

Theo một phương án của sáng chế, nhựa hữu cơ (c) có Công thức hóa học (VII), (VIII) hoặc (IX):





trong đó

mỗi R^{10} độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc hydro, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc hydro và thậm chí tốt hơn nữa là methyl hoặc etyl;

mỗi R^{11} độc lập với nhau là phenyl, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^{10})_2$ hoặc $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{OR}^{10})$;

mỗi R^{12} độc lập với nhau là hydro hoặc $-\text{CH}_2\text{OR}^{10}$; và

mỗi d và z là một số nguyên, trong đó d là 0 hoặc 1, tốt hơn là 1, và z là từ 1 đến 40, tốt hơn là từ 1 đến 15, thậm chí tốt hơn là từ 1 đến 3. Nhựa hữu cơ (c) có thể được sử dụng với lượng từ 0,1 đến 30 phần nhựa hữu cơ (c) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a), cụ thể hơn là từ 0,2 đến 15 phần nhựa hữu cơ (c) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a) và cụ thể hơn nữa là từ 0,3 đến 10 phần nhựa hữu cơ (c) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a).

Theo một phương án của sáng chế, R^{10} là nhóm alkyl có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon, mỗi R^{11} và R^{12} độc lập là $-N(CH_2OR^{10})_2$, d là 1 và z là từ 1 đến 3.

Theo một phương án khác, ít nhất hai nhóm R^{10} là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và ít nhất một nhóm R^{10} là hydro.

Theo một phương án khác, nhựa amino có ít nhất một R^{12} , là hydro hoặc $-CH_2OH$, và ít nhất hai R^{12} là CH_2OR^{10} , trong đó R^{10} độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ tiêu biểu và không có tính giới hạn về nhựa amino, còn được gọi là nhựa aminoplast, là 1,1,3,3-tetra-metoxymethylure, 1,3,3-tris-metoxymethylure, 1,3-bis-metoxymethylure, 1,1-bis-metoxymethylure, 1,1,3,3-tetra-etoxymethylure, 1,3,3-tris-etoxymethylure, 1,3-bis-etoxymethylure, 1,1-bis-etoxymethylure, 1,1,3,3-tetra-propoxymethylure, 1,3,3-tris-propoxymethylure, 1,3-bis-propoxymethylure, 1,1-bis-propoxymethylure, 1,1,3,3-tetra-butoxymethylure, 1,1,3,3-tetra-phenoxy-methylure, N-(1,3,3-tris-etoxymethylureidomethyl)-1,1,3,3-tetra-etoxymethylure, N, N'-bis-(1,3,3-tris-etoxymethylureidomethyl)-1,3-bis-etoxymethylure, N, N'-bis-(1,3,3-tris-etoxymethylureido-metoxymethyl)-1,3-bis-etoxymethylure, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-metoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-pentakis-metoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-tetrakis-metoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-etoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-pentakis-etoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-tetrakis-etoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-propoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-pentakis-propoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-tetrakis-propoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-phenoxy-methyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-pentakis-phenoxy-methyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-tetrakis-phenoxy-methyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, 1,3,4,6-tetrakis-metoxymethyl-

tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, 1,3,4,6-tetrakis-etoxyethyl-
 tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, 1,3,4,6-tetrakis-propoxymethyl-
 tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, 1,3,4,6-tetrakis-phenoxyethyl-
 tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, 1,3,4-tris-etoxyethyl-tetrahydro-
 imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, 1,4-bis-etoxyethyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion,
 1,3,4-tris-metoxymethyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion và 1,3,4-tris-phenoxyethyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion.

Nhựa hữu cơ có thể mua trong thương mại. Ví dụ như: nhựa amino có thể được mua thương mại từ PERFERE, trước đây là INEOS Melamin GmbH, dưới các tên thương mại, RESIMENE® 747 ULF, RESIMENE®755, RESIMENE®757, RESIMENE® 764, RESIMENE® CE 8824 ULF và MAPRENAL® UF 134/60B.

Silan chức alkoxyethylamino thủy phân (d)

Silan chức alkoxyethylamino thủy phân (d) theo sáng chế, là các hợp chất hữu cơ chứa ít nhất một nhóm silyl thủy phân và ít nhất một, tốt hơn là ít nhất hai nhóm chức alkoxyethylamino trong đó nhóm chức alkoxyethylamino được liên kết với phần còn lại của hợp chất hữu cơ để tạo thành liên kết cộng hóa trị N-C, trong đó nguyên tử cacbon được lai hóa sp^2 . Cacbon được lai hóa sp^2 có nghĩa là nguyên tử cacbon liên kết với ba nguyên tử khác để tạo thành cấu trúc phẳng, và cũng chứa một orbital p vuông góc với mặt phẳng tạo thành từ nguyên tử cacbon và ba nguyên tử khác liên kết với nó. Cacbon được lai hóa sp^2 bao gồm ví dụ $\text{--}\underline{\text{C}}(\text{=C})\text{--}$, $\text{--}\underline{\text{C}}(\text{=O})\text{--}$, $\text{--}\underline{\text{C}}(\text{=N})\text{--}$ hoặc $\text{--}\underline{\text{C}}(\text{=S})\text{--}$, trong đó hai dấu gạch nối thể hiện liên kết hóa học với các nguyên tử khác, và nguyên tử cacbon gạch chân là các nguyên tử cacbon được lai hóa sp^2 .

Theo một phương án của sáng chế, nhóm chức alkoxyethylamino có Công thức hóa học (I):



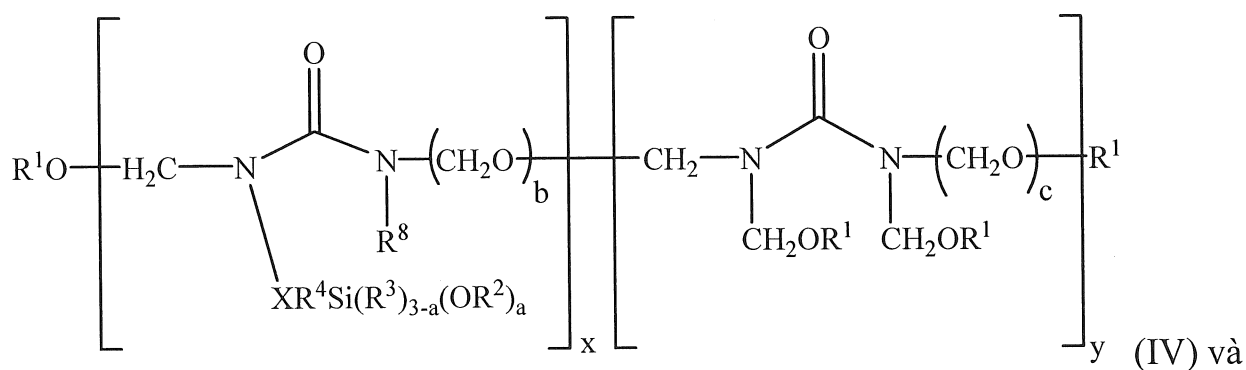
trong đó R^1 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và thậm chí tốt hơn nữa là metyl hoặc etyl, và nguyên tử nitơ được liên kết với nguyên tử cacbon được lai hóa sp^2 .

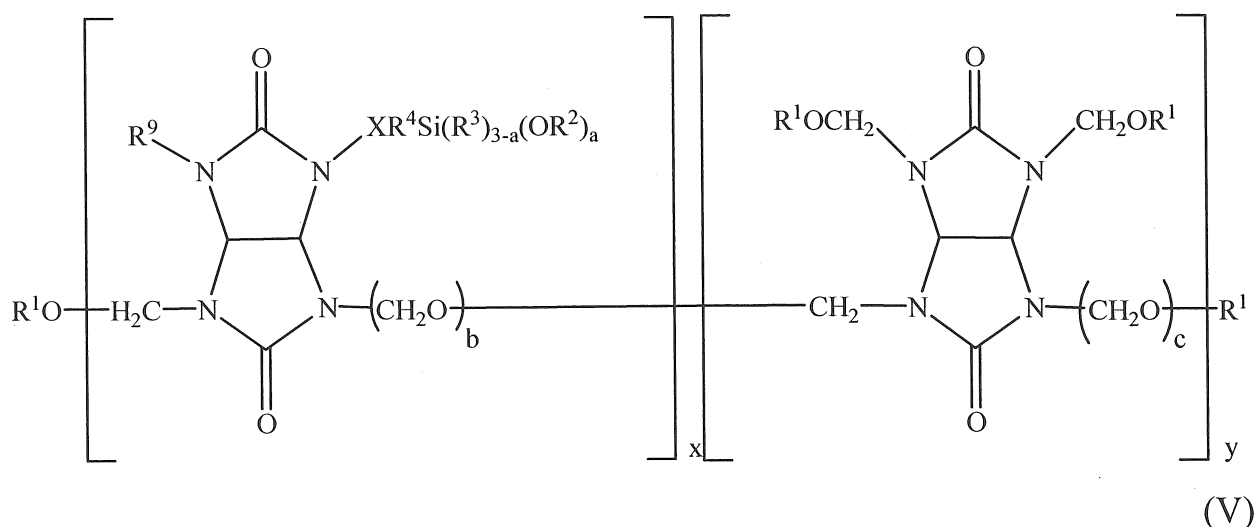
Silan chức alkoxydimethylamino thủy phân theo sáng chế cũng có thể chứa ít nhất một nhóm silyl thủy phân. Theo một phương án của sáng chế, các nhóm silyl có Công thức hóa học (II):



trong đó mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và thậm chí tốt hơn nữa là etyl; mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl; R^4 là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkylen có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và thậm chí tốt hơn nữa là propylen; X là nhóm $-SCH_2-$, $R^1OC(=O)NCH_2-$, $-NR^1C(=O)N(R^1)CH_2-$, $R^1_2N(C=O)NCH_2-$, $-NR^1(C=O)OCH_2-$, $-OCH_2-$, $-NR^1CH_2-$ hoặc $-OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2-$, tốt hơn là nhóm $-SCH_2-$ hoặc $-NR^1CH_2-$, và thậm chí tốt hơn nữa là $-SCH_2-$, trong đó nguyên tử cacbon metylen của nhóm được liên kết với nguyên tử nitơ, hoặc $-NH(C=O)-$, $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ hoặc liên kết hóa học tạo thành liên kết giữa nhóm R^4 và nguyên tử nitơ được thể hiện trong Công thức (II); chỉ số dưới a là một số nguyên trong đó a là 1, 2 hoặc 3,

Theo phương án khác của sáng chế, silan chức alkoxyethylamino thủy phân (d) theo sáng chế được chiết xuất từ nhựa amino. Các hợp chất chứa amino hữu ích trong việc điều chế silan chức alkoxyethylamino thủy phân bao gồm, nhưng không giới hạn ở, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, benzoguanamin, ure, glycoluril và copolyme của (met)acrylamit. Nhựa amino được tạo ra bằng cách cho các hợp chất chứa amino phản ứng với formaldehyt và sau đó với rượu.

$$\left[\text{R}^1\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}\left(\text{XR}^4\text{Si}(\text{R}^3)_{3-a}(\text{OR}^2)_a\right)-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}(\text{R}^6)-\left(\text{CH}_2\text{O}\right)_b \right]_x \left[\text{CH}_2-\text{N}\left(\text{CH}_2\text{OR}^1\right)-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}\left(\text{CH}_2\text{OR}^1\right)-\left(\text{CH}_2\text{O}\right)_c \right]_y \quad (\text{III})$$




Trong đó

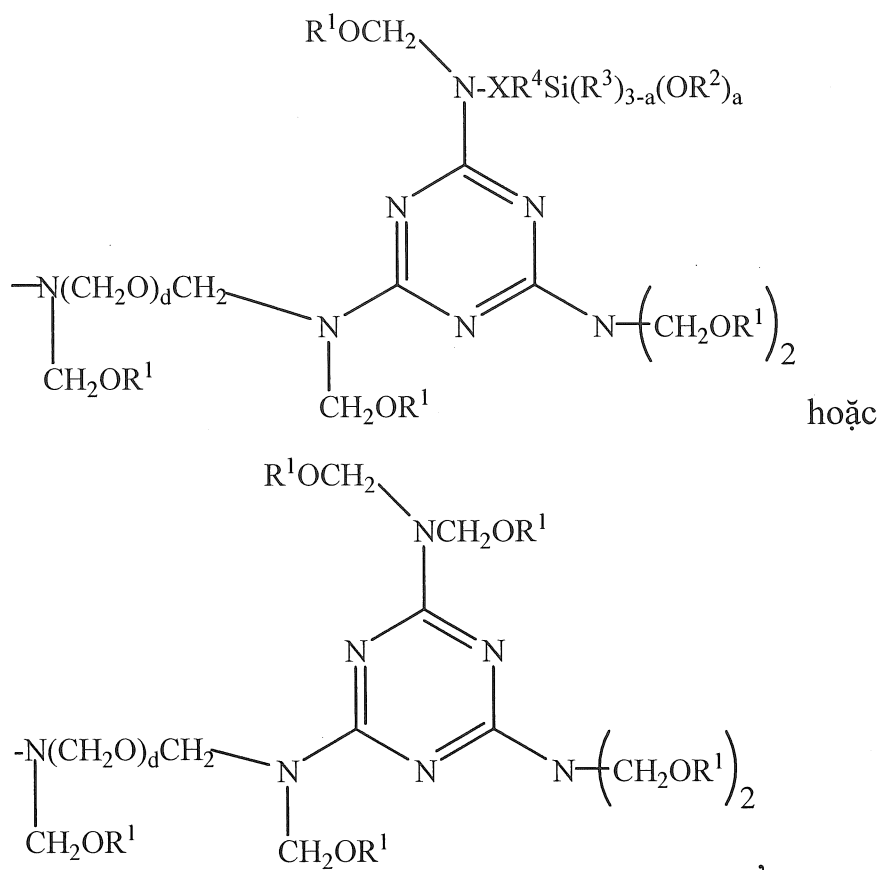
mỗi R^1 độc lập với nhau là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là methyl;

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là etyl;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

mỗi R^4 độc lập là nhóm alkylene có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylene có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylene có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylene có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkylene có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là propylen;

mỗi R^5 và R^7 độc lập với nhau là phenyl, $-(CH_2OR^1)_2$, $-N(CH_2OR^1)(XR^4Si(R^3)_{3-a}(OR^2)_a)$, $-N(XR^4Si(R^3)_{3-a}(OR^2)_a)_2$,



tốt hơn là $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^1)_2$ hoặc $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^1)(\text{XR}^4\text{Si}(\text{R}^3)_{3-a}(\text{OR}^2)_a)$;

mỗi R^6 , R^8 và R^9 độc lập với nhau là hydro, $-\text{CH}_2\text{OR}^1$ hoặc $-\text{XR}^4\text{Si}(\text{R}^3)_3$.

$a(\text{OR}^2)_a$, cụ thể hơn là $-\text{CH}_2\text{OR}^1$;

mỗi X độc lập là nhóm $-\text{SCH}_2-$, $\text{R}^1\text{OC}(=\text{O})\text{NCH}_2-$, $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)\text{CH}_2-$, $\text{R}^1_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{NCH}_2-$, $-\text{NR}^1(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{NR}^1\text{CH}_2-$, hoặc $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, tốt hơn nữa là nhóm $-\text{SCH}_2-$ hoặc $-\text{NR}^1\text{CH}_2-$, và thậm chí tốt hơn nữa là $-\text{SCH}_2-$, trong đó nguyên tử cacbon metylen của nhóm được liên kết với nguyên tử nitơ, hoặc X độc lập là $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ hoặc một liên kết hóa học tạo thành liên kết giữa nhóm R^4 và nguyên tử nitơ, với điều kiện nguyên tử nitơ được liên kết với nguyên tử cacbon được lai hóa sp^2 ; các chỉ số dưới a, b, c, d, x và y độc lập với nhau là các số nguyên trong đó a là 1, 2 hoặc 3, tốt hơn là 3; b là 0 hoặc 1, tốt hơn nữa là 1; c là 0 hoặc 1, tốt hơn là 1; x là từ 1 đến 20, tốt hơn là 1, 2 hoặc 3; và y là từ 0 đến 20, tốt hơn là 0.

Các ví dụ tiêu biểu và không có tính giới hạn về silan chức alkoxyethylamino thủy phân (d) bao gồm 1-(5-trimetoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tris-metoxyethylure, 1,3-bis-(1-(5-trimetoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-metoxyethylure, 3,3-bis-(3-dimetoxyethyl-2-thiapropyl)-1,1-bis-metoxyethylure, 1-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tetra-ethoxyethylure, 1-(5-triethoxyethyl-2-aza-2-methyl-pentyl)-1,3,3-tris-ethoxyethylure, 1,3-bis-(7-triethoxyethyl-2,4-diaza-3-oxo-heptyl)-1,3-bis-ethoxyethylure, 3,3-bis-(1-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-1,1-bis-ethoxyethylure, 1-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tris-propoxyethylure, 1-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tris-propoxyethylure, 1,3-bis-(5-tripropoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-propoxyethylure, 3,3-bis-(5-tripropoxyethyl-2-thiapentyl)-1,1-bis-propoxyethylure, 1,3-bis-(5-tripropoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tetra-butoxyethylure, 1-(5-triphenoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tetra-phenoxyethylure, N-[1-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3-tris-ethoxyethylureidomethyl]-1,3,3-tetra-ethoxyethylure, N, N'-bis-[(1-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-ethoxyethylureidomethyl)-1,3-bis-ethoxyethylure, N, N'-bis-[1-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-ethoxyethylureido-methoxyethyl]-1,3-bis-ethoxyethylure, N-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-N,N',N',N'',N''-pentakis-methoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N, N''-bis-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-N,N',N',N''-tetrakis-methoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N', N''-(5-triethoxyethyl-2-thiapentyl)-N,N,N',N''-tetrakis-methoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N-(5-triethoxyethyl-2-aza-2-methyl-pentyl)-N,N',N',N'',N''-pentakis-ethoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N''-(7-triethoxyethyl-2,4-diaza-3-oxo-heptyl)-N,N,N',N',N''-pentakis-ethoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N',N''-(7-triethoxyethyl-2,4-diaza-3-oxo-heptyl)-N,N,N',N''-tetrakis-ethoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N-(5-triethoxyethyl-2-aza-2-methyl-pentyl)-N,N',N',N'',N''-pentakis-propoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N-(5-triethoxyethyl-2-aza-2-methyl-pentyl)-N,N',N',N'',N''-pentakis-phenoxyethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, 1-(5-triethoxyethyl-2-thia-pentyl)-3,4,6-tris-methoxyethyl-tetrahydro-imidazo[4,5-

d]imidazol-2,5-dion, 1-(5-trietoxysilyl-2-aza-2-metyl-pentyl)-3,4,6-tris-etoxy-metyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, 3,6-bis-(5-trietoxysilyl-2-thia-pentyl)-1,4-bis-etoxy-metyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, 6-(5-trietoxysilyl-2-aza-2-metyl-pentyl)-1,3,4,-tris-metoxymetyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion và 6-(5-trietoxysilyl-2-thia-pentyl)-1,3,4,-tris-phenoxy-metyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion, tốt hơn là 1-(5-trimetoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tris-metoxymetylure, N-[1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3-tris-etoxy-metylureidometyl]-1,3,3-tetra-etoxy-metylure, N-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-N,N',N',N'',N''-pentakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N, N''-bis-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-N,N',N',N''-tetrakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N', N''-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-N,N',N',N''-tetrakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N-(5-trietoxysilyl-2-aza-2-metyl-pentyl)-N,N',N',N'',N''-pentakis-etoxy-metyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin và 1-(5-trietoxysilyl-2-thia-pentyl)-3,4,6-tris-metoxymetyl-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2,5-dion.

Theo một phương án của sáng chế, silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân được tạo thành bằng cách kết hợp silan chứa nhóm chức với nhựa amino. Nhựa amino có thể là thành phần trong nhựa hữu cơ do mạng polyme thứ cấp tạo thành (c). Silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) có thể được tạo thành trước khi cho thêm silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) vào chế phẩm cao su. Có thể sử dụng silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) với lượng từ 0,1 đến 30 phần silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a), cụ thể hơn là, từ 0,5 đến 15 phần silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a) và thậm chí cụ thể hơn nữa là từ 1 đến 10 phần silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a). Theo cách khác, silan chứa nhóm chức có thể được cho thêm vào chế phẩm cao su chứa nhựa amino (c) có thể được sử dụng để tạo thành mạng polyme thứ cấp, để tạo ra silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) tại chỗ (*in*

situ). Khi silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) được tạo ra tại chỗ, thì silan chứa nhóm chức có thể được sử dụng với lượng từ 0,1 đến 30 phần silan chứa nhóm chức trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a), cụ thể hơn là từ 0,2 đến 15 phần silan chứa nhóm chức trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a) và thậm chí cụ thể hơn nữa là từ 0,3 đến 10 phần silan chứa nhóm chức trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a) và nhựa hữu cơ có thể được sử dụng với lượng từ 0,2 đến 35 phần nhựa hữu cơ (c) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a), cụ thể hơn là từ 0,4 đến 15 phần nhựa hữu cơ (c) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a) và thậm chí cụ thể hơn nữa là từ 1 đến 10 phần nhựa hữu cơ (c) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a).

Theo một phương án khác của sáng chế, silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) được điều chế bằng quy trình sau:

(i) cho nhựa amino có cấu trúc theo Công thức chung (VII), (VIII) hoặc (IX), trong đó R^{12} là $-CH_2OR^{10}$, tiếp xúc với silan chứa nhóm chức có Công thức chung (X):



trong đó

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là etyl;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

R^4 là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkylen có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là propylen;

X^1 là $-O-$, $-S-$, $-NR^{13}-$, $-NR^{13}C(=O)NR^{13}-$, trong đó R^{13} là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là hydro hoặc nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là hydro;

a là số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2, hoặc

cho nhựa amino có cấu trúc theo Công thức chung (VII), (VIII) hoặc (IX), trong đó ít nhất một R^{12} là hydro hoặc $-CH_2OH$, tiếp xúc với silan chứa nhóm chức có Công thức chung (XI):



trong đó

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là etyl;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

R^4 là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkylen có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là propylen;

X^2 là $-Cl$, $-Br$, $-OCH_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-CH_2$, $-N=C=O$, $-NR^{13}C(=O)NR^{13}_2$ hoặc $-NR^{13}C(=O)OR^{13}$ trong đó R^{13} là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ

6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là hydro hoặc nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là hydro;

a là số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2;

(ii) cho nhựa amino ở bước (i) phản ứng với silan chứa nhóm chức ở bước (i); và, tùy ý

(iii) loại bỏ các sản phẩm phụ được chọn từ nhóm $R^{10}OH$, $R^{13}OH$, R^{13}_2NH , HCl hoặc HBr khỏi hỗn hợp phản ứng nếu sản phẩm phụ được tạo thành trong phản ứng.

Tỷ lệ mol của nhóm $-X^1H$ so với nhóm $R^{10}OCH_2N-$ hoặc nhóm $-X^2$ so với nhóm R^{12} là trong khoảng từ 0,1 đến 0,8, tốt hơn là từ 0,2 đến 0,5. Sản phẩm của phản ứng, silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d), có ít nhất một nhóm $(R^2O)_aR^3_{3-a}SiR_4X-$ và ít nhất hai nhóm $R^{10}OCH_2N-$ hoặc có ít nhất một nhóm $(R^2O)_aR^3_{3-a}SiR_4X-$ và ít nhất một nhóm $(R^{10}OCH_2)_2N-$.

Các ví dụ tiêu biểu, không có tính giới hạn về silan chứa nhóm chức có Công thức (X) bao gồm 3-mercaptopropyltrimetoxysilan, 3-mercaptopropyltriethoxysilan, 3-mercaptopropyltripropoxysilan, 3-mercaptopropyldimethoxyethoxysilan, 3-mercaptopropylmethyldiethoxysilan, 3-mercaptopropyldimethylethoxysilan, mercaptomethyltriethoxysilan, 4-mercapto-3,3-dimethylbutyltriethoxysilan, 3-mercaptopropylethoxy-[1,3,2]dioxasilinan, 3-mercaptopropyl-(3-hydroxy-2-methylpropoxy)-5-methyl-[1,3,2]dioxasilinan, 6-mercaptohexyltriethoxysilan, 3-aminopropyltriethoxysilan, N-ethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-ethyl-3,3-dimethyl-4-aminobutyltriethoxysilan, n-phenyl-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-ureidopropyltriethoxysilan, 3-ureidopropyltrimetoxysilan và các hỗn hợp của chúng.

Các ví dụ tiêu biểu, không có tính giới hạn về silan chứa nhóm chức có Công thức (XI) bao gồm N-(3-triethoxypropyl)-O-methylcarbamate, N-(3-triethoxysilylpropyl)-O-ethylcarbamate, 3-ureidopropyltriethoxysilan, 3-

ureidopropyltrimetoxysilan, isoxyanatometyltriethoxysilan,
 isoxyanatometylmethyldietoxysilan, 3-isoxyanatopropyltrimetoxysilan, 3-
 isoxyanatopropyltriethoxysilan, chlorometyltriethoxysilan, 3-chloropropyltriethoxysilan,
 3-brompropyltriethoxysilan, 3-glyxidoxypropyltriethoxysilan, 3-
 glyxidoxypropyltrimetoxysilan, 3-glyxidoxypropylmethyldietoxysilan, 3-
 glyxidoxypropylmethyldimethoxysilan và các chất tương tự.

Phản ứng có thể được xúc tác. Các chất xúc tác điển hình là axit Brønsted-Lowry, chẳng hạn như axit có lưu huỳnh, axit phosphoric, axit p-toluen sulfonic và axit clohydric, các chất xúc tác axit được mang trên nhựa polyme dạng rắn, chẳng hạn như polystyren được sulfonat hóa dạng rắn và nhựa polystyren được phosphonat hóa dạng rắn hoặc axit Lewis ví dụ, dibutyltin oxit, dung dịch pha loãng thiếc dibutyl, tetra alkyl titanat, phức zirconi hoặc titan, và các chất tương tự. Có thể tùy ý loại bỏ chất xúc tác khỏi silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) bằng cách lọc chất xúc tác axit được mang trên nhựa polyme dạng rắn, trung hòa axit Brønsted-Lowry với bazơ, hấp thụ chất xúc tác axit trên chất hấp thụ và tiếp theo là lọc hỗn hợp phản ứng hoặc loại bỏ chất xúc tác axit bằng cách sử dụng nhựa trao đổi ion, sau đó là lọc. Phản ứng có thể được thực hiện khi có hoặc không có dung môi, chẳng hạn như dung môi hydrocacbon, dung môi ete, dung môi clo hóa và các chất tương tự.

Các phản ứng có thể được thực hiện ở áp suất thấp so với khí quyển, khí quyển hoặc cao hơn khí quyển, trong khoảng từ 0,01 kg lực/cm² đến 5 kg lực/cm², tốt hơn là từ 1 kg lực/cm² đến 1 kg lực/cm² và nhiệt độ, và nhiệt độ trong khoảng từ 15°C đến 150°C, tốt hơn nữa là từ 30°C đến 100°C.

Theo phương án khác của sáng chế, silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) được điều chế bằng quy trình bao gồm (i) cho nhựa amino có cấu trúc theo Công thức chung (VII), (VIII) hoặc (IX), trong đó R¹² là -CH₂OR¹⁰, tiếp xúc với silan chứa nhóm chức có Công thức chung (X), (ii) cho nhựa amino phản ứng với silan chứa nhóm chức ở bước (i) và theo tùy ý (iii) loại bỏ rượu, R¹⁰OH. Phản ứng

có thể được thực hiện trong lò phản ứng khi không có polyme có tính chất cao su (a) hoặc tại chỗ trong chế phẩm cao su bao gồm polyme có tính chất cao su (a) và theo tùy ý chất độn tăng cường (b), trong đó silan chứa nhóm chức hình thành silanol và silanol này đã phản ứng với chất độn tăng cường (b) để tạo liên kết hóa học cộng hóa trị với chất độn.

Tốt hơn là silan chứa nhóm chức có thể là silan được chức năng hóa mercapto, silan được chức năng hóa ureido, silan được chức năng hóa amino, silan được chức năng hóa carbamato, silan được chức năng hóa epoxy, silan được chức năng hóa isoxyanato hoặc silan được chức năng hóa isoxyanato bị chặn.

Silan được chức năng hóa mercapto được sử dụng để điều chế chức alkoxymethylamino thủy phân có Công thức chung (VI):



trong đó

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon và tốt hơn nữa là etyl;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

R^4 là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm alkylen có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và tốt hơn nữa là propylen, và

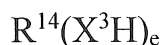
a là số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2.

Hợp chất chứa hydro hoạt tính (e)

Các hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) là các hợp chất hữu cơ chứa ít nhất hai nhóm chức có nguyên tử hydro liên kết với dị nguyên tử của oxy hoặc nitơ. Các

nhóm chức của các hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) bao gồm hydroxyl, amido, ureido và amino. Hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) có thể được sử dụng với lượng từ 0,1 đến 30 phần hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a), cụ thể hơn là từ 0,2 đến 15 phần hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a) và thậm chí cụ thể hơn nữa là từ 0,3 đến 10 phần hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) trên 100 phần polyme có tính chất cao su (a).

Theo một phương án của sáng chế, hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) có Công thức chung (XII):



trong đó R^{14} là nhóm hữu cơ đa hóa trị có từ 1 đến 100 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm hydrocacbon đa hóa trị chứa từ 1 đến 50 nguyên tử cacbon hoặc hydrocacbon đa hóa trị chứa từ 1 đến 100 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là từ 1 đến 50 nguyên tử cacbon và chứa ít nhất một dị nguyên tử của oxy hoặc nitơ; X^3 là -NH-, -NR¹⁵-, -C(O)NH-, -C(=O)NR¹⁵-, -NHC(=O)NH-, -NH(=O)NR¹⁵-, -S-, -C(=O)O- hoặc -O-, tốt hơn là -NH-, -NR¹⁵- hoặc -O-, trong đó R¹⁵ độc lập là một nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc hydro, tốt hơn là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc hydro và thậm chí tốt hơn nữa là hydro, metyl hoặc etyl; và e là một số nguyên từ 2 đến 15, tốt hơn là từ 2 đến 10 và thậm chí tốt hơn nữa là 2, 3, 4 hoặc 5. X^3-H là một nhóm chức hydro hoạt tính, bao gồm các nhóm chức amino, nhóm chức amido, nhóm chức carbamato, nhóm chức ureido, nhóm chức hydroxyl hoặc nhóm chức mercapto.

Các ví dụ tiêu biểu và không có tính giới hạn về hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) bao gồm diol, triol hoặc polyol béo, chẳng hạn như etylen glycol, propylen glycol, 1,3-butanediol, dietylen glycol, trietylen glycol, polyetylen glycol có trọng

lượng phân tử lên đến khoảng 2000 gam/mol, tốt hơn là từ 190 đến khoảng 2000 gam/mol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, polypropylen glycol có trọng lượng phân tử từ khoảng 250 đến khoảng 2500 gam/mol, glyxerin, trimetylolmetan, trimetyloletan, trimetylolpropan, pentaerythritol, glyxerin monostearat và sorbitan monostearat; diol, triol hoặc polyol thơm, chẳng hạn như nhựa catechol, resorxinol, phloroglucinol, hydroquinon, phenol-formaldehyt, bao gồm nhựa novolac trong đó tỷ lệ mol formaldehyt trên phenol nhỏ hơn một và nhựa resole trong đó tỷ lệ mol formaldehyt trên phenol lớn hơn hoặc bằng một, nhựa penacolite, sản phẩm cộng terephtaldehyt, nhựa 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, bis(4-hydroxyphenyl)metan và resorxinol-formaldehyt; polyamin, chẳng hạn như etylen diamin, dietylen triamin, trietylen tetraamin, bis-(2-aminoetyl)ete và 2-aminoetyl heptanamit; và nhựa formaldehyt ure, tốt hơn là nhựa catechol, resorxinol, hydroquinon, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, nhựa novolac, nhựa resole và nhựa resorxinol-formaldehyt.

Hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) có thể được mua trong thương mại, chẳng hạn như GP[®] 161G66, GP[®] 4864 triazone, GP[®] 445D05, GP[®] 48634, GP[®] 5018, GP[®] 5236 and GP[®] 7648 có sẵn bán từ Georgia-Pacific Chemicals, nhựa penacolite P-19-s, B-20-s và r-2170 có sẵn bán từ OXY INDSPEC Chemical Corporation, và Cellobond[™] Resin J6030L và Cellobond[™] J60021X01 có sẵn bán từ Hexion.

Hợp chất cấp lưu huỳnh (f)

Hợp chất cấp lưu huỳnh (f) có thể được sử dụng để liên kết chéo với polyme có tính chất cao su để tạo thành mạng sơ cấp liên kết chéo. Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, hợp chất cấp lưu huỳnh (f) được cho là cấp các nguyên tử lưu huỳnh trong điều kiện lưu hóa. Hợp chất cấp lưu huỳnh (f) thường có nhiều hơn hai nguyên tử lưu huỳnh liên kết với nhau để tạo thành chuỗi các nguyên tử lưu huỳnh. Polysulfua và nguyên tố lưu huỳnh là các hợp chất cấp lưu huỳnh (f), tốt hơn là lưu huỳnh, S₈.

Quá trình lưu hóa có thể được tiến hành khi có hợp chất cấp lưu huỳnh (f), thường được gọi là chất lưu hóa. Nó phản ứng với polyme có tính chất cao su (a) có chứa các liên kết đôi cacbon-cacbon để tạo thành cao su liên kết chéo, hoặc được lưu hóa. Một số ví dụ không giới hạn về các chất lưu hóa lưu huỳnh thích hợp bao gồm, ví dụ, nguyên tố lưu huỳnh (lưu huỳnh tự do) hoặc hợp chất cấp lưu huỳnh như các ví dụ không có tính giới hạn của amino disulfua, polysulfua dạng polyme hoặc các sản phẩm cộng lưu huỳnh-olefin. Những chất này và các chất lưu hóa thông thường và đã biết khác được thêm vào với lượng thông thường trong bước trộn được gọi là bước trộn có có tính hiệu quả trong quá trình điều chế các chế phẩm cao su.

Các hợp chất cấp lưu huỳnh thường được sử dụng ở khoảng từ 0,1 đến khoảng 5 phr, tốt hơn là từ khoảng 1 đến khoảng 3 phr và thậm chí tốt hơn nữa là từ khoảng 1,5 đến khoảng 2,5 phr.

Các thành phần khác trong chế phẩm cao su

Các chế phẩm cao su có thể được kết hợp với các vật liệu phụ gia thường được sử dụng khác như, ví dụ, chất làm chậm và chất gia tốc, phụ gia chế biến như dầu, nhựa như nhựa dính, chất làm dẻo, bột màu, axit béo, kẽm oxit, sáp, chất chống oxy hóa và chất chống ozon hóa, chất peptit hóa, và các chất tương tự. Tùy thuộc vào mục đích sử dụng của chế phẩm cao su, các phụ gia cao su này và/hoặc các chất phụ gia cao su khác được sử dụng với lượng thông thường.

Chất gia tốc lưu hóa cũng có thể được sử dụng nếu muốn. Các ví dụ không có tính giới hạn về chất gia tốc lưu hóa bao gồm các dẫn xuất benzothiazol, alkyl thiuram disulfua, guanidin and thiocarbamat. Các ví dụ khác về chất gia tốc này bao gồm, nhưng không giới hạn ở, mercapto benzothiazol, tetrametyl thiuram disulfua, tetrabenzyl thiuram disulfua, benzothiazol disulfua, diphenylguanidin, kẽm dithiocarbamat, alkylphenoldisulfua, kẽm butyl xanthat, N-dixyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, N-xyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, N-oxydietylenbenzothiazol-2-sulfenamid, N,N-diphenylthioure,

dithiocarbamylsulfenamid, N,N-diisopropylbenzothiozol-2-sulfenamid, kẽm-2-mercaptotoluimidazol, dithiobis(N-metylpiperazin), dithiobis(N-beta-hydroxy etyl piperazin) và dithiobis(dibenzyl amin). Theo phương án khác, các chất cấp lưu huỳnh bổ sung khác bao gồm, ví dụ, dẫn xuất thiuram và morpholin. Theo phương án cụ thể hơn, các chất cấp tiêu biểu như vậy bao gồm, nhưng không giới hạn ở, dimorpholin disulfua, dimorpholin tetrasulfua, tetrametyl thiuram tetrasulfua, benzothiazyl-2,N-dithiomorpholin, thioplasts, dipentametylen thiuram hexasulfua và disulfuacapolactam.

Chất gia tốc có thể được sử dụng để kiểm soát thời gian và/hoặc nhiệt độ cần thiết cho quá trình lưu hóa và cải thiện các đặc tính của chất lưu hóa. Theo một phương án của sáng chế, có thể sử dụng hệ thống chất gia tốc duy nhất, tức là chất gia tốc chính. Theo phương án khác, thông thường và tốt hơn là, (các) chất gia tốc chính được sử dụng với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến khoảng 4 phr, và tốt hơn là từ khoảng 0,8 đến khoảng 2,0 phr. Theo phương án được ưu tiên, có thể sử dụng kết hợp chất gia tốc chính và chất gia tốc phụ với chất gia tốc phụ được sử dụng với lượng nhỏ hơn, ví dụ, từ khoảng 0,05 đến khoảng 3 phr để kích hoạt và cải thiện các đặc tính của chất lưu hóa. Theo phương án khác, cũng có thể sử dụng chất gia tốc có hoạt tính chậm. Theo phương án khác, chất làm chậm lưu hóa cũng có thể được sử dụng. Các loại chất gia tốc phù hợp là những loại như ví dụ không có tính giới hạn, về amin, disulfua, guanidin, thioure, thiazol, thiuram, sulfenamid, dithiocarbamat, xanthat và các kết hợp của chúng. Theo phương án được ưu tiên, chất gia tốc chính là sulfenamid. Theo phương án khác, nếu sử dụng chất gia tốc thứ hai, thì chất gia tốc phụ có thể là hợp chất guanidin, dithiocarbamat hoặc thiuram, chẳng hạn như tetrabenzyl thiuram disulfua được sử dụng ở mức từ 0,1 đến khoảng 0,3 phr, tốt hơn nữa là khoảng 0,2 phr.

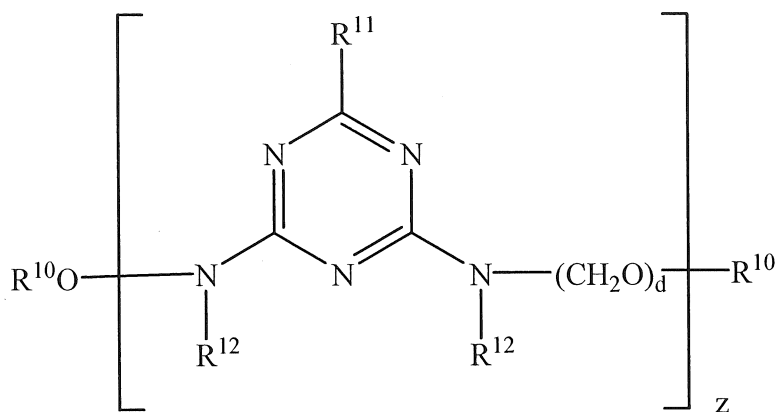
Có thể sử dụng các loại nhựa dính tùy chọn ở mức từ khoảng 0,5 đến khoảng 10 phr và tốt hơn là từ khoảng 1 đến khoảng 5 phr. Theo phương án được ưu tiên, lượng chất hỗ trợ điều chế nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 50 phr. Các chất hỗ

trợ điều chế thích hợp có thể bao gồm, ví dụ không có tính giới hạn, dầu điều chế gốc thơm, naphten và/hoặc parafin và các kết hợp của chúng. Theo phương án khác, lượng chất chống oxy hóa được ưu tiên là từ khoảng 1 đến khoảng 5 phr. Các chất chống oxy hóa tiêu biểu bao gồm, ví dụ không có tính giới hạn, diphenyl-p-phenylendiamin và các chất khác, ví dụ, các chất được bộc lộ trong Vanderbilt Rubber Handbook (1978), các trang 344-346, được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn. Theo phương án khác, lượng chất chống ozon hóa được ưu tiên nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 5 phr. Lượng axit béo theo tùy ý được ưu tiên, có thể bao gồm, ví dụ không có tính giới hạn, axit stearic, nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 đến khoảng 3 phr. Lượng kẽm oxit được ưu tiên nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến khoảng 5 phr. Lượng sáp được ưu tiên, ví dụ, sáp vi tinh thể, nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 5 phr. Lượng peptit được ưu tiên nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến khoảng 1 phr. Các peptit phù hợp bao gồm, ví dụ không có tính giới hạn, pentaclorothiophenol, dibenzamidodiphenyl disulfua và các kết hợp của chúng.

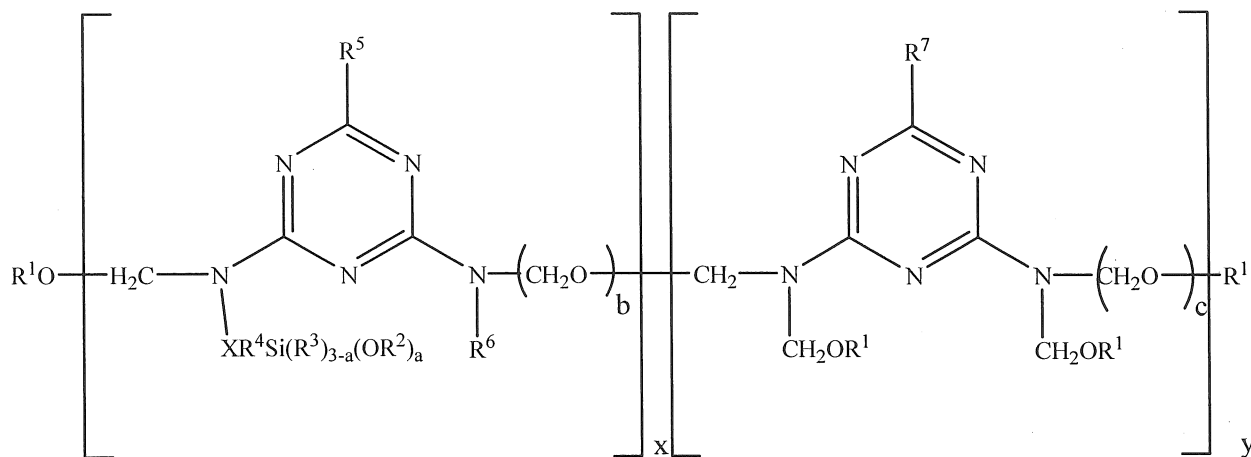
Theo một phương án của sáng chế, chế phẩm cao su chưa lưu hóa chứa silan chức alkoxymetylamino thủy phân (d), và chế phẩm cao su tốt hơn là bao gồm (a) ít nhất một polyme có tính cao su được dùng để tạo thành mạng sơ cấp, (b) ít nhất một chất độn tăng cường có khả năng phản ứng với silan chức alkoxymetylamino thủy phân (d); (c) ít nhất một nhựa hữu cơ được tạo thành từ mạng polyme thứ cấp; (d) ít nhất một silan chức alkoxymetylamino thủy phân có thể phản ứng với chất độn tăng cường (b), và theo tùy ý, (e) ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính hoặc (e) ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính và (f) ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh, đặc biệt là lưu huỳnh (S_8) hoặc ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh, đặc biệt là lưu huỳnh (S_8). Thành phần polyme có tính cao su (a) bao gồm một hoặc nhiều thành phần cao su trong đó các thành phần cao su cộng dồn lại lên đến khoảng 100 phr (phần trăm cao su). Theo một phương án của sáng chế, cao su tự nhiên phải có khoảng từ 50 đến 100 phr của phần hỗn hợp polyme sơ cấp của

chế phẩm cao su, tốt hơn là khoảng 75 đến 100 phr. Chất độn tăng cường (b) có thể bao gồm từ khoảng 1 đến khoảng 150 phr của chế phẩm cao su, tốt hơn là từ khoảng 15 đến 90 phr, tốt hơn nữa là từ khoảng 20 đến 55 phr. Theo một phương án của sáng chế, chất độn tăng cường (b) là silic dioxit, tốt hơn là silic dioxit kết tủa. Bản thân silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) và/hoặc các vật liệu để hình thành mạng thứ cấp (nhựa hữu cơ được tạo thành từ mạng và các hợp chất chứa hydro hoạt tính) có thể bao gồm từ khoảng 6 đến 50% phần trọng lượng chất độn tăng cường của chế phẩm được điều chế theo công thức, tốt hơn là từ khoảng 8 đến 25% trọng lượng chất độn tăng cường, tốt hơn nữa là khoảng 12 đến 25% trọng lượng chất độn tăng cường (b) trong chế phẩm được điều chế theo công thức.

Theo một phương án về chế phẩm cao su theo sáng chế, polyme có tính chất cao su (a) chứa cao su tự nhiên; chất độn tăng cường (b) là silic dioxit kết tủa; nhựa hữu cơ (c) là nhựa amino có cấu trúc theo Công thức (VII):



trong đó R^{10} là hydro, metyl, etyl hoặc propyl, R^{12} là metoxymetyl, etoxymetyl hoặc propoxymetyl, R^{11} là N,N-bis-(metoxymetyl)-aminometyl, N,N-bis-(etoxymetyl)-aminometyl hoặc N,N-bis-(propoxymetyl)-aminometyl, và z là từ 1 đến 40; hợp chất chứa hydro hoạt tính (d) là nhựa catechol, resorxinol, hydroquinon, phenol-formaldehyt, nhựa 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, bis(4-hydroxyphenyl)metan hoặc resorxinol-formaldehyt; silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) có cấu trúc theo Công thức (III):



trong đó R^1 là metyl, etyl hoặc propyl; R^2 là metyl, etyl hoặc propyl; R^3 là metyl; R^4 là propylen; mỗi R^5 và R^7 là N,N-bis-(metoxymetyl)-aminometyl, N,N-bis-(etoxymetyl)-aminometyl hoặc N,N-bis-(propoxymetyl)-aminometyl, mỗi X độc lập là nhóm $-SCH_2-$ hoặc $-NR^1CH_2-$, trong đó nguyên tử cacbon metylen của nhóm được liên kết với nguyên tử nitơ; a là 2 hoặc 3, x là 1, 2, 3, 4 hoặc 5, và y là 0 hoặc 1; hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) là nhựa catechol, resorxinol, hydroquinon, phenol-formaldehyt, nhựa 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, bis(4-hydroxyphenyl)metan hoặc resorxinol-formaldehyt; và hợp chất cấp lưu huỳnh (f) là lưu huỳnh.

Theo một phương án, chế phẩm cao su bao gồm:

- (a) polyme có tính chất cao su hoặc hỗn hợp polyme;
- (b) ít nhất một chất độn tăng cường phản ứng với silan chức alkoxymetyl amino thủy phân;
- (c) ít nhất một loại nhựa hữu cơ;
- (d) ít nhất một silan chức alkoxymetyl amino thủy phân;
- (e) theo tùy ý, ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính; và
- (f) theo tùy ý, ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh.

Theo phương án khác, chế phẩm cao su bao gồm silan chức alkoxymetyl amino (d) với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến khoảng 20 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, thành phần có

tính chất cao su (a) với hàm lượng từ khoảng 25 đến khoảng 95 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymethylamino (d) với hàm lượng từ khoảng 2 đến khoảng 70 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, nhựa hữu cơ (c) với hàm lượng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) với hàm lượng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su và lượng hợp chất cấp lưu huỳnh (f) với hàm lượng từ khoảng 0,2 đến khoảng 5 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su.

Vẫn theo phương án khác, chế phẩm cao su bao gồm sự kết hợp của:

(i) mạng polyme sơ cấp bao gồm (a) polyme có tính chất cao su hoặc hỗn hợp polyme và (b) ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh; và

(ii) mạng polyme thứ cấp bao gồm sản phẩm phản ứng của (b) ít nhất một chất độn tăng cường, (c) ít nhất một nhựa hữu cơ, (d) ít nhất một silan chức alkoxymethylamino thủy phân (e) ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính.

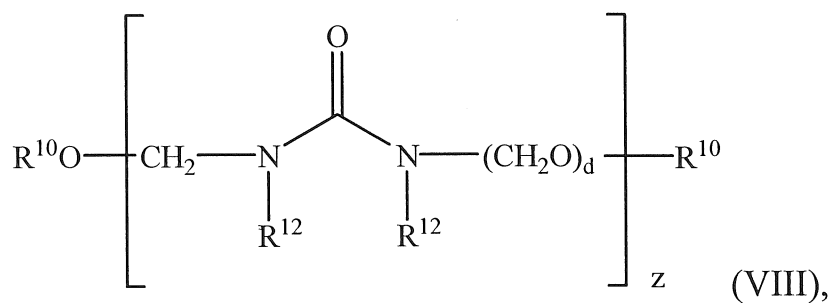
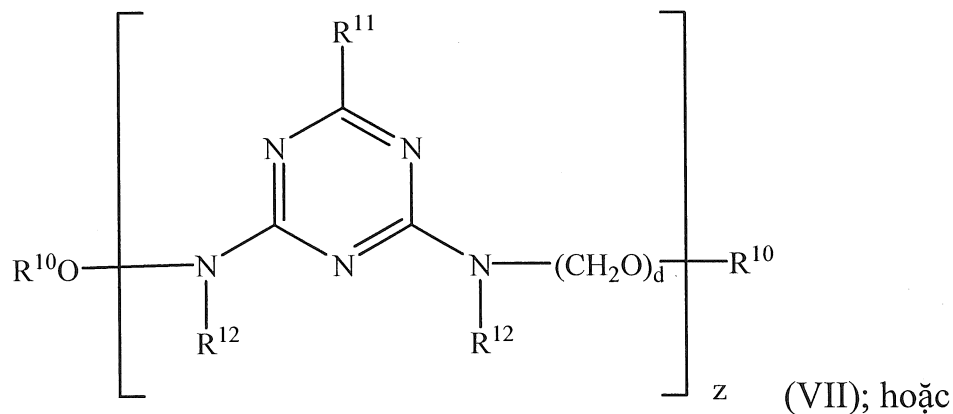
Trong mạng polyme sơ cấp, polyme có tính chất cao su (a) được chọn từ nhóm gồm có cao su tự nhiên (NR), polyisopren tổng hợp (IR), polybutadien (BR), các copolyme khác nhau của butadien, copolyme của isopren, cao su styren-butadien trong môi trường dung dịch (SSBR), cao su styren-butadien trong môi trường nhũ tương (ESBR), terpolyme etylen-propylen (EPDM), cao su acrylonitril-butadien (NBR) và cao su được chức năng hóa được biến đổi bởi ít nhất một nhóm alkoxysilyl, nhóm chứa thiếc, nhóm amino, nhóm hydroxyl, nhóm axit carboxylic, nhóm polysiloxan, nhóm epoxy hoặc nhóm phthaloxyanino. Đặc biệt, polyme có tính chất cao su (a) bao gồm cao su tự nhiên hoặc hỗn hợp của cao su tự nhiên và cao su butadien.

Trong mạng polyme sơ cấp, ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh (f) đặc biệt là lưu huỳnh.

Trong mạng polyme thứ cấp, chất độn tăng cường (b) trước khi phản ứng với silan chức alkoxyethylamino (d) có thể có cấu trúc dạng sợi, hạt hoặc dạng tấm bao gồm các oxit á kim hoặc oxit kim loại có các nhóm hydroxyl bề mặt có khả năng phản ứng với silan chức alkoxyethylamino (d). Đặc biệt, chất độn tăng cường (b) trước khi phản ứng với silan chức alkoxyethylamino (d) có thể là silicat, đất sét, gốm sứ, đất tảo silic, silic dioxit sinh chất, silic dioxit kết tủa, titan dioxit, nhôm silicat, nhôm oxit, bột talc và hỗn hợp của chúng và đặc biệt hơn là silic dioxit kết tủa.

Trong mạng polyme thứ cấp, trước khi polyme hữu cơ (c) phản ứng với các chất phản ứng khác được sử dụng để hình thành mạng polyme thứ cấp, polyme hữu cơ (c) có thể là polyisocyanat, polyisocyanurat, nhựa epoxy, nhựa amino và polyuretan.

Theo một phương án, polyme hữu cơ (c) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác được sử dụng để hình thành mạng polyme thứ cấp có thể là nhựa amino có cấu trúc hóa học theo Công thức (VII) hoặc (VIII):



trong đó

mỗi R^{10} độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc hydro;

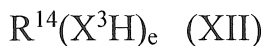
mỗi R^{11} độc lập là phenyl, $-N(CH_2OR^{10})_2$ hoặc $-NH(CH_2OR^{10})$;

mỗi R^{12} độc lập với nhau là hydro hoặc $-CH_2OR^{10}$; và

mỗi d và z là số nguyên, trong đó d là 0 hoặc 1 và z là từ 1 đến 40.

Các ví dụ tiêu biểu và không có tính giới hạn về nhựa amino trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác được sử dụng để hình thành mạng polyme thứ cấp bao gồm 1,1,3,3-tetra-metoxymetylure, 1,3,3-tris-metoxymetylure, 1,3-bis-metoxymetylure, 1,1-bis-metoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-etoxymetylure, 1,3,3-tris-etoxymetylure, 1,3-bis-etoxymetylure, 1,1-bis-etoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-propoxymetylure, 1,3,3-tris-propoxymetylure, 1,3-bis-propoxymetylure, 1,1-bis-propoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-butoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-phenoxy-metylure, N-(1,3,3-tris-etoxymetylureidometyl)-1,1,3,3-tetra-etoxymetylure, N, N'-bis-(1,3,3-tris-etoxymetylureidometyl)-1,3-bis-etoxymetylure, N, N'-bis-(1,3,3-tris-etoxymetylureido-metoxymetyl)-1,3-bis-etoxymetylure, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-pentakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N''-tetrakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-pentakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N''-tetrakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-propoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-pentakis-propoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N''-tetrakis-propoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-phenoxy-metyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-pentakis-phenoxy-metyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin và N,N,N',N''-tetrakis-phenoxy-metyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin.

Trong mạng polyme thứ cấp, hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (e) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác được sử dụng để hình thành mạng polyme thứ cấp có cấu trúc theo Công thức (XII):

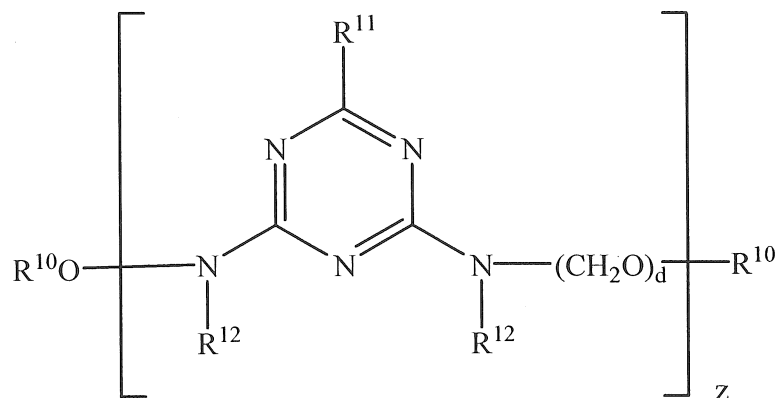


trong đó R^{14} là nhóm hữu cơ đa hóa trị có từ 1 đến 100 nguyên tử cacbon hoặc hydrocacbon đa hóa trị có chứa từ 1 đến 100 nguyên tử cacbon chứa ít nhất một dị nguyên tử của oxy hoặc nitơ; X^3 là $-NH-$, $-NR^{15}-$, $-C(O)NH-$, $-C(=O)NR^{15}-$, $-NHC(=O)NH-$, $-NH(=O)NR^{15}-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ hoặc $-O-$, trong đó R^{15} độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc hydro.

Theo một phương án, R^{14} chứa ít nhất một nhóm chức ete, nhóm chức amino, nhóm chức este, nhóm chức xeton, nhóm chức aldehyt, nhóm chức amido, nhóm chức carbamato hoặc nhóm chức ureido.

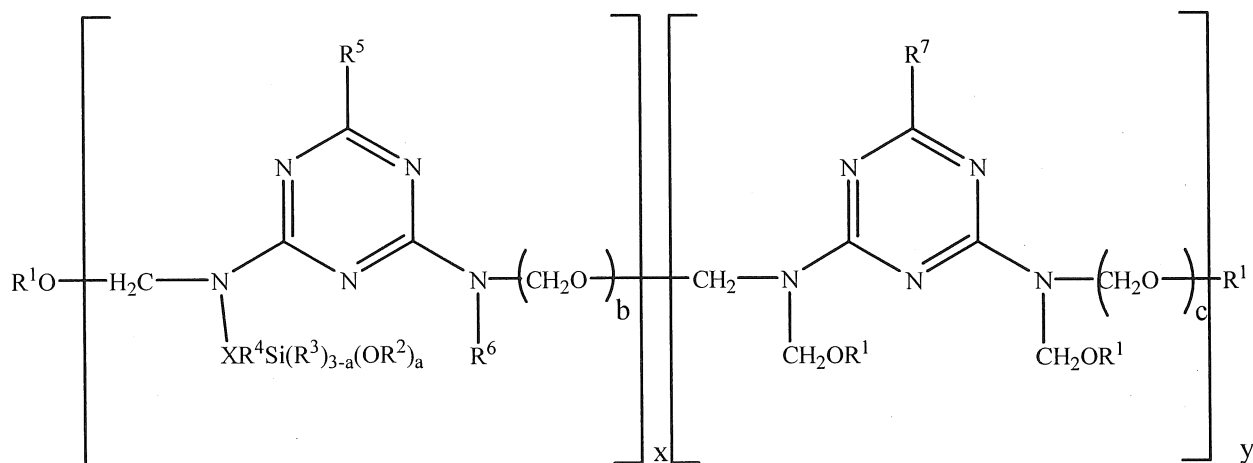
Ví dụ tiêu biểu và không có tính giới hạn về hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (d) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác được sử dụng để hình thành mạng polyme thứ cấp bao gồm etylen glycol, propylen glycol, 1,3-butandiol, dietylen glycol, trietylen glycol, polyetylen glycol có trọng lượng phân tử từ 194 đến khoảng 2000 gam/mol, dipropylen glycol, tripropylen glycol polypropylen glycol có trọng lượng phân tử từ 250 đến 2500 gam/mol, glyxerin, trimetylolmetan, trimetyloletan, trimetylolpropan và pentaerythritol, nhựa catechol, resorxinol, hydroquinon, phenol-formaldehyt, nhựa 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, bis(4-hydroxyphenyl)metan, resorxinol-formaldehyt, nhựa etylen diamin, dietylen triamin, trietylen tetraamin, bis-(2-aminoetyl)ete, 2-aminoetyl heptanamit, glyxerin monostearat, sorbitan monostearat và ure formaldehyt.

Theo một phương án cụ thể, mạng polyme thứ cấp được hình thành từ phản ứng của silic dioxit kết tủa, nhựa amino có cấu trúc theo Công thức (VII):



trong đó R^{10} là metyl, etyl hoặc propyl, R^{12} là metoxymetyl, etoxymetyl hoặc propoxymetyl, R^{11} là N,N-bis-(metoxymetyl)-aminometyl, N,N-bis-(etoxymetyl)-aminometyl hoặc N,N-bis-(propoxymetyl)-aminometyl,

hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) là nhựa catechol, resorxinol, hydroquinon, phenol-formaldehyt, nhựa 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, bis(4-hydroxyphenyl)metan hoặc resorxinol-formaldehyt và silan chức alkoxymetyl amino thủy phân (d) có cấu trúc theo Công thức (III):



trong đó R^1 là metyl, etyl hoặc propyl; R^2 là metyl, etoxy hoặc propyl, R^3 là metyl, R^4 là propylen; mỗi R^5 và R^7 là N,N-bis-(metoxymetyl)-aminometyl, N,N-

bis-(etoxymetyl)-aminometyl hoặc N,N-bis-(propoxymetyl)-aminometyl, X là –SCH₂–; a là 2 hoặc 3, x là 1, 2, 3, 4 hoặc 5, và y là 0 hoặc 1.

Theo một phương án, lượng thành phần (b), (c), (d) và (e) trước phản ứng để tạo thành mạng polyme thứ cấp là silan chức alkoxymetylaminosilane (d) với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến khoảng 20 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymetylaminosilane (d) với hàm lượng từ khoảng 2 đến khoảng 70 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, nhựa hữu cơ (c) với hàm lượng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su và hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) với hàm lượng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su.

Trong chế phẩm cao su đã lưu hóa, mạng polyme sơ cấp được lưu hóa để tạo thành polyme cao su liên kết chéo hoặc hỗn hợp polyme liên kết chéo bằng cách đưa chế phẩm cao su chịu nhiệt độ cao trong một thời gian đủ để phản ứng polyme có tính chất cao su hoặc hỗn hợp hoặc các polyme có tính chất cao su (a) với ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh (f).

Quy trình cung cấp chế phẩm cao su

Theo phương án khác của sáng chế, quy trình cung cấp các chế phẩm cao su được mô tả trong tài liệu này bao gồm việc trộn các thành phần (a), (b), (c), (d), (e) và (f), như được bộc lộ ở trên, với lượng hiệu quả. Theo một phương án của quy trình phù hợp với sáng chế, hàm lượng hữu hiệu silan chức alkoxymetylaminosilane (d) có thể nằm trong khoảng từ 0,2 đến khoảng 20, tốt hơn là từ khoảng 0,5 đến khoảng 15 và tốt hơn nữa là từ khoảng 2 đến khoảng 10, phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su. Hàm lượng hữu hiệu thành phần có tính chất cao su (a) có thể nằm trong khoảng từ 25 đến khoảng 95, tốt hơn là từ khoảng 50 đến khoảng 90 và tốt hơn nữa là từ khoảng 60 đến khoảng 80, phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su. Hàm lượng hữu hiệu chất

độn tăng cường phản ứng với silan chức alkoxymetylamin (d) có thể nằm trong khoảng từ 2 đến khoảng 70, tốt hơn nữa là từ khoảng 5 đến khoảng 55 và tốt hơn nữa là từ khoảng 20 đến khoảng 50, phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su. Hàm lượng hữu hiệu nhựa hữu cơ (c) có thể nằm trong khoảng từ 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là từ khoảng 2 đến khoảng 15 phần trăm trọng lượng và tốt hơn nữa là từ khoảng 5 đến khoảng 10, phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su. Hàm lượng hữu hiệu của hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) có thể nằm trong khoảng từ 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng, tốt hơn là từ khoảng 2 đến khoảng 15 phần trăm trọng lượng và tốt hơn nữa là từ khoảng 5 đến khoảng 10, phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su. Hàm lượng hữu hiệu của hợp chất cấp lưu huỳnh (f) có thể nằm trong khoảng từ 0,2 đến khoảng 5, tốt hơn là từ khoảng 0,5 đến khoảng 2,5 và tốt hơn nữa là từ khoảng 1 đến khoảng 2, phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su.

Theo phương án khác của sáng chế, quy trình điều chế chế phẩm cao su có thể theo tùy ý bao gồm việc lưu hóa chế phẩm cao su, trước, trong và/hoặc sau khi đúc chế phẩm cao su. Chế phẩm cao su lưu hóa phải chứa lượng mạng polyme thứ cấp vừa đủ để góp phần tạo ra độ cứng cao hơn và độ mài mòn tốt hơn. Tổng lượng kết hợp của chất độn tăng cường phản ứng với silan chức alkoxymetylamin (d) có thể thấp đến 5 và tốt hơn là có thể nằm trong khoảng từ khoảng 10 đến khoảng 150 phần trên một trăm phần polyme có tính chất cao su (a) (phr) và tốt hơn là trong khoảng từ khoảng 25 đến khoảng 85 phr, và thậm chí tốt hơn nữa là từ khoảng 50 đến khoảng 70 phr.

Theo một phương án của sáng chế, silan chức alkoxymetylamin thủy phân (d) có thể được trộn trước, hoặc phản ứng trước, với các hạt, tập hợp và/hoặc kết tụ của chất độn tăng cường (b) hoặc được cho thêm vào hỗn hợp cao su trong quá trình điều chế hoặc trộn polyme có tính chất cao su (a) và chất độn tăng cường (b). Theo phương án khác, silan chức alkoxymetylamin (d) và chất độn tăng cường (b)

được cho thêm riêng rẽ vào hỗn hợp của quy trình có chứa thành phần polyme có tính chất cao su (a). Chất độn tăng cường (b) và silan chức alkoxymetylamino thủy phân (d) có thể được coi là gắn kết hoặc phản ứng tại chỗ để tạo thành chất độn tăng cường trong đó silan chức alkoxymetylamino (d) được liên kết hóa học với chất độn.

Theo một phương án của sáng chế, quy trình điều chế chế phẩm cao su bao gồm nhiều bước. Trong bước không có tính hiệu quả (i), các thành phần (a), (b) và (d) được trộn lẫn trong các điều kiện làm việc phản ứng-cơ học. Như được sử dụng trong tài liệu này, khái niệm "điều kiện làm việc phản ứng-cơ học" phải được hiểu là các điều kiện về nhiệt độ cao, thời gian lưu trú và lực cắt phổ biến với thiết bị làm việc cơ học, chẳng hạn như máy đùn, máy trộn xen kẽ hoặc máy trộn tiếp tuyến, các điều kiện này là đủ để mang lại một hoặc nhiều điều sau đây:

a) quy trình phản ứng thủy phân của silan chức alkoxymetylamino (d) với nước, có trong chất độn tăng cường (b), để tạo thành silanol chức alkoxymetylamino;

b) quy trình phản ứng của các silanol này với chất độn tăng cường (b) để hình thành liên kết hóa học cộng hóa trị với chất độn;

c) sự phân hủy của chất độn tăng cường (b) kết tụ thành các tập hợp nhỏ hơn và/hoặc các hạt chất độn riêng lẻ; và,

d) sự phân tán vào polyme có tính chất cao su (a) chất độn tăng cường (b) được liên kết cộng hóa trị với silan chức alkoxymetylamino được thủy phân và sau đó được ngưng tụ.

Trong bước không có tính hiệu quả (ii), nhựa hữu cơ (c) và/hoặc các thành phần chứa hydro hoạt tính (e) được thêm vào hỗn hợp của bước (i). Trong bước không có tính hiệu quả (ii), các thành phần (a), (b), (c), (d) và (e) được trộn lẫn trong các điều kiện làm việc phản ứng-cơ học, trong đó các điều kiện về nhiệt độ cao, thời gian lưu trú và lực cắt phổ biến với thiết bị làm việc cơ học, chẳng hạn

như máy đùn, máy trộn xen kẽ hoặc máy trộn tiếp tuyến, các điều kiện đó là đủ để mang lại một hoặc nhiều điều sau đây:

e) sự phân tán vào hỗn hợp của polyme có tính chất cao su (a), chất độn tăng cường (b) được liên kết cộng hóa trị với silan chức alkoxymethylamino được thủy phân và sau đó được ngưng tụ ở bước (i) nhựa hữu cơ (c) và hợp chất chứa hydro hoạt tính (e);

f) phản ứng của chất độn tăng cường (b) được liên kết cộng hóa trị với silan chức alkoxymethylamino được thủy phân và sau đó được ngưng tụ với nhựa hữu cơ (c) hoặc hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) hoặc nhựa hữu cơ (c) và hợp chất chứa hydro hoạt tính (e); và theo tùy ý

g) phản ứng của nhựa hữu cơ (c) với hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) nếu có mặt để tạo thành mạng thứ cấp phân tán trong mạng sơ cấp và cung cấp chế phẩm cao su chưa lưu hóa.

Nếu nhựa hữu cơ (c) hoặc các thành phần chứa hydro hoạt tính (d) không được cho thêm vào trong bước (ii), thì thành phần còn thiếu có thể được thêm vào trong bước trộn không có tính hiệu quả thứ hai (ii).

Trong bước có tính hiệu quả (iii), hợp chất cấp lưu huỳnh (f) được thêm vào hỗn hợp của bước (ii).

Trong bất kỳ bước nào (i), (ii) hoặc (iii), các thành phần khác có thể được thêm vào chế phẩm cao su. Ví dụ tiêu biểu và không có tính giới hạn về các thành phần khác bao gồm chất kích hoạt, chất hỗ trợ điều chế, chất gia tốc, sáp, dầu, chất chống ozon hóa và chất chống oxy hóa,

Chế phẩm cao su thường được trộn trong thiết bị trộn ở điều kiện cắt cao, nơi nó tự động nóng lên do quá trình trộn, chủ yếu do lực cắt và ma sát liên quan xảy ra trong hỗn hợp cao su.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, hỗn hợp của lượng theo yêu cầu polyme có tính chất cao su (a), chất độn tăng cường (b) và silan chức alkoxymethylamino thủy phân (d) ở bước (i) về cơ bản được trộn đồng nhất theo

điều kiện làm việc phản ứng - cơ học ở bước trộn (i) được thực hiện liên tục hoặc không liên tục. Việc trộn không liên tục có thể được áp dụng khi có thể xảy ra sự tích tụ nhiệt quá mức và chế phẩm cao su có thể cần được làm nguội. Việc làm nguội cao su sẽ tránh hoặc giảm thiểu sự phân hủy nhiệt của (các) thành phần polyme có tính chất cao su hoặc các thành phần khác trong chế phẩm cao su. Tốt hơn là, bước trộn (i) được tiến hành ở nhiệt độ từ 100°C đến 200°C và tốt hơn nữa là từ 140°C đến 180°C.

Trong bước (iii), ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh (f) cùng với các chất gia tốc lưu hóa khác, có thể được trộn với chế phẩm cao su từ bước (ii). Việc trộn phải được thực hiện trong các điều kiện làm việc không phản ứng cơ học. Như được sử dụng trong tài liệu này, khái niệm điều kiện "làm việc không phản ứng cơ học" phải được hiểu là các điều kiện về nhiệt độ dưới môi trường, môi trường xung quanh hoặc nhiệt độ cao hơn môi trường một chút, thời gian lưu trú và lực cắt phổ biến với thiết bị làm việc cơ học, chẳng hạn như máy đùn, máy trộn hỗn hợp, máy trộn tiếp tuyến, hoặc máy cán, các điều kiện đó là đủ để tạo ra sự phân tán của hợp chất cấp lưu huỳnh (f), ví dụ như chất lưu hóa và chất gia tốc lưu hóa vào trong chế phẩm cao su của bước (ii) mà không dẫn đến sự lưu hóa đáng kể nào của chế phẩm cao su. Nhiệt độ thấp và lực cắt thấp được áp dụng một cách thuận lợi trong bước (iii).

Trong bước (iii), thời gian lưu trú có thể thay đổi đáng kể và thường được chọn để hoàn thành sự phân tán của chất lưu hóa. Thời gian lưu trú trong hầu hết các trường hợp có thể từ 0,5 đến 30 phút và tốt hơn là từ 5 đến 20 phút.

Nhiệt độ được áp dụng trong bước (iii) có thể nằm trong khoảng từ 5°C đến 150°C, tốt hơn là từ 30°C đến 120°C và tốt hơn nữa là từ 50°C đến 110°C. Nhiệt độ này thấp hơn nhiệt độ được sử dụng cho các điều kiện làm việc phản ứng cơ học để ngăn chặn hoặc làm hạn chế quá trình lưu hóa sớm của cao su có thể lưu hóa được bằng lưu huỳnh, đôi khi được gọi là sự đốt cháy chế phẩm cao su, có thể xảy ra ở nhiệt độ cao hơn.

Chế phẩm cao su có thể được đề nguội, ví dụ, trong hoặc sau bước (iii) hoặc giữa bước (i) và bước (ii) hoặc giữa bước (ii) và bước (iii), đến nhiệt độ 50°C hoặc thấp hơn.

Theo phương án khác của sáng chế, khi muốn đúc và lưu hóa chế phẩm cao su, chế phẩm cao su được đặt vào khuôn mong muốn và được làm nóng đến ít nhất khoảng 130°C và lên đến khoảng 200°C trong thời gian từ 1 đến 60 phút để lưu hóa cao su.

Các chế phẩm cao su được ưu tiên để tạo thành các phần đế lốp phù hợp với các phương án được ưu tiên của sáng chế bao gồm (a) polyme sơ cấp có tính chất cao su hoặc hỗn hợp polyme, (b) các hạt chất độn silic dioxit tăng cường, (c) nhựa hữu cơ có khả năng hình thành mạng polyme thứ cấp, có thể được tạo ra tại chỗ, (d) silan chức alkoxymethylamino thủy phân có thể phản ứng với chất độn tăng cường (b) và/hoặc hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) trong đó các thành phần (b), (c), (d) và (e) góp phần vào mạng thứ cấp nói trên.

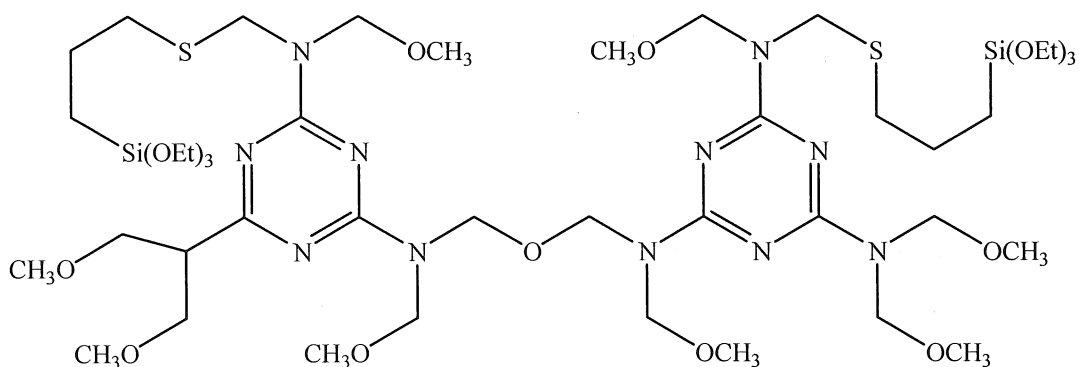
Chế phẩm cao su trong tài liệu này có thể được dùng cho các mục đích khác nhau. Theo một phương án của sáng chế, đề xuất một mặt hàng trong đó có ít nhất một thành phần là chế phẩm cao su đã lưu hóa được mô tả ở đây. Theo phương án khác trong tài liệu này, lớp xe được đề xuất có ít nhất một thành phần trong đó, ví dụ, đế lốp, là chế phẩm cao su được lưu hóa được mô tả ở đây. Theo phương án được ưu tiên khác, ví dụ, chế phẩm cao su có thể được dùng để sản xuất các mặt hàng như đế giày, ống mềm, con dấu, áo cap, miếng đệm và các mặt hàng công nghiệp khác. Các sản phẩm như vậy có thể được chế tạo, tạo hình, đúc và được lưu hóa bằng nhiều phương pháp thông thường và đã biết khác nhau đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật. Đặc biệt là, các chế phẩm và phương pháp phù hợp với sáng chế đặc biệt thích hợp để sản xuất lớp xe, đặc biệt là lớp xe tải hoặc xe buýt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

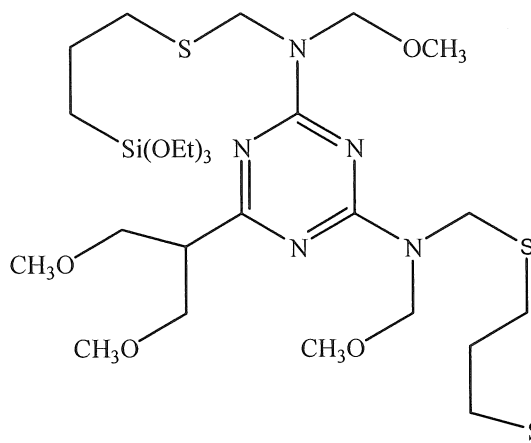
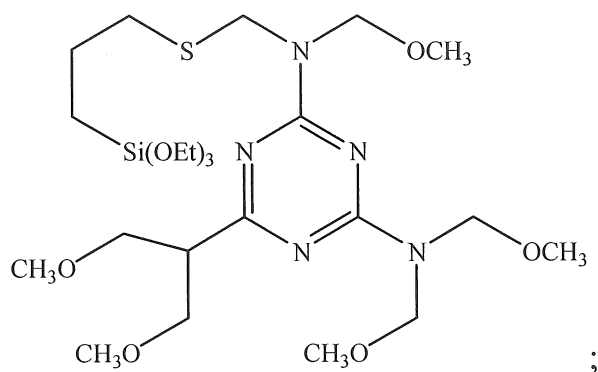
Các khía cạnh và thuộc tính của các phương án được ưu tiên theo sáng chế sẽ được mô tả với sự tham chiếu đến các ví dụ sau, những ví dụ này chỉ được trình bày cho mục đích minh họa và không nên được hiểu là giới hạn.

Ví dụ 1 - Điều chế Silan A

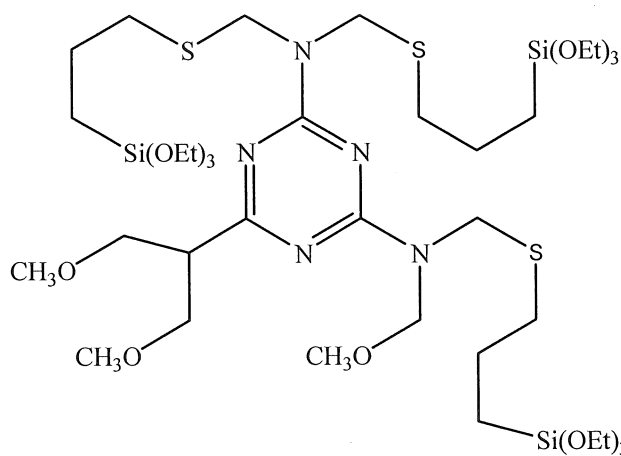
Quy trình điều chế silan chức alkoxymethylamino (d) theo sáng chế, trong đó tỷ lệ mol của silan chứa nhóm chức so với nhựa amino là khoảng 1:1 được mô tả dưới đây: Hexametoxymethylmelamin (815 gam, có sẵn từ Ineos dưới dạng Resimene 3520) và 3-mercaptopropyltriethoxysilan (497,9 gam, có sẵn từ Momentive Performance Materials với tên thương mại Silquest® A-1891 silane) được nạp vào một bình đáy tròn 2 lít được trang bị máy khuấy từ, đầu chung cất đường dẫn ngắn, một lớp phủ làm nóng và một bộ điều khiển nhiệt độ. Các chất bên trong được đun nóng đến 40°C cho đến khi các thành phần trở nên trộn lẫn. Sau đó axit sulfuric (0,3 gam) được thêm vào bình phản ứng. Các chất bên trong được đun nóng từ 40°C đến 100°C trong điều kiện chân không ban đầu là 18 mmHg. Chân không được hạ xuống 9 mmHg trong khi thu metanol. Thu được 103 gam hỗn hợp có nhiệt độ sôi thấp và 1198,7 gam sản phẩm Silan A. Sản phẩm được phân tích bằng GC, ^{13}C NMR, LC/MS và GPC. Cấu trúc của Silan A được xác định là bao gồm hỗn hợp các cấu trúc, trong đó cấu trúc trung bình là:



Các thành phần của hỗn hợp bao gồm:



Si(OEt)₃ và đồng phân lập thể của hai sản phẩm phản ứng triethoxysilyl, và



Si(OEt)₃ và đồng phân lập thể của ba sản phẩm phản ứng triethoxysilyl, và

Ví dụ 2 - Điều chế Silan B

Hexametoxymethylmelamin (1017 gam, có sẵn từ Ineos với tên thương mại là Resimene 3520) và 3-mercaptopropyltriethoxysilan (310,7 gam, có sẵn từ Momentive Performance Materials với tên thương mại Silquest® A-1891 silane) được nạp vào bình đáy tròn 2 lít, được trang bị máy khuấy cơ học, cột vigreux 6

inch, đầu chung cất đường dẫn ngắn, lớp phủ gia nhiệt và bộ điều khiển nhiệt độ. Các chất bên trong được đun nóng đến 40°C cho đến khi các thành phần trở nên trộn lẫn. Axit sulfuric (0,3 gam) được thêm vào bình phản ứng. Các chất bên trong được đun nóng từ 40°C đến 100°C trong điều kiện chân không ban đầu là 18 mmHg. Chân không được hạ xuống 9 mmHg trong khi thu metanol. Thu được 71 gam hỗn hợp có nhiệt độ sôi thấp và 1231 gam sản phẩm Silan B.

Hexametoxymetylmelamin được đặc trưng bởi một vòng triazin trung tâm có ba nguyên tử cacbon và nitơ xen kẽ. Ba nguyên tử cacbon mỗi nguyên tử được liên kết với một nguyên tử nitơ "tự do" bổ sung. Mỗi nitơ "tự do" được liên kết gián tiếp với hai nguyên tử oxy, do đó cung cấp sáu vị trí thế silicon cho một silan, chẳng hạn như chất gắn kết silan, để gắn vào. Khi kết hợp với silan theo sáng chế, chất này cung cấp các vị trí để bổ sung sáu nhóm silan.

Ví dụ, Silan A, được mô tả ở trên, bao gồm một silan được thế trên mỗi phân tử hexametoxymetylmelamin. Silan B, bên dưới bao gồm một sự thế silan cho mỗi hai phân tử hexametoxymetylmelamin. Do đó, Silan A có thể được coi là có 1 silan trên mỗi phân tử hexametoxymetylmelamin và Silan B có thể được coi là có một nửa silan trên mỗi phân tử hexametoxymetylmelamin.

VÍ DỤ 3 và 4 và Ví dụ so sánh I và II – Chế phẩm cao su

Bảng 1 liệt kê các thành phần được dùng để điều chế các chế phẩm cao su bằng cách sử dụng hỗn hợp 80/20 Cao su tự nhiên/cis 1,4-polybutadien. Chế phẩm chứa cacbon đen N121 (đối chứng) và silic dioxit được gắn kết với TESPT (chất gắn kết) hoặc Silan A, silan phù hợp với các phương án được ưu tiên của sáng chế này bao gồm polyme tạo mạng được biến tính bằng silan. Như được sử dụng trong tài liệu này, sự kết hợp "không có tính hiệu quả" đề cập đến sự kết hợp của các vật liệu không được lưu hóa và sự kết hợp "có tính hiệu quả" được sử dụng để tạo ra các chế phẩm được lưu hóa.

BẢNG 1

	Ví dụ so sánh I	Ví dụ so sánh II	Ví dụ 3	Ví dụ 4
	Chế phẩm theo công thức Cacbon đen	Chế phẩm theo công thức TESPT	Chế phẩm theo công thức Resorxinol	Chế phẩm theo công thức Penacolite
Thành phần				
<i>Không có tính hiệu quả thứ nhất</i>				
Cao su tự nhiên ¹	80,0	80,0	80,0	80,0
cis 1,4-Polybutadien ²	20,0	20,0	20,0	20,0
Silic dioxit ³	0,0	50,0	50,0	50,0
Cacbon đen ⁴	25,0	5,0	5,0	5,0
Dầu hóa dẻo TDAE	1,0	1,0	1,0	1,0
TESPT	0,0	4,0	0,0	0,0
Silan A	0,0	0,0	6,0	6,0
Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5
Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 1	128,5	162,5	164,5	164,5
<i>Không có tính hiệu quả thứ hai</i>				
Cacbon đen	25,0	5,0	5,0	5,0
6-PPD ⁵	2,0	2,0	2,0	2,0
TMQ ⁶	0,5	0,5	0,5	0,5
Sáp vi tinh thể	1,3	1,3	1,3	1,3

Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5
Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0
Hexa(metoxymetyl) melamin (HMMM)	0,0	0,0	1,25	1,25
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 2	159,8	173,8	177,1	177,1
<i>Không có tính hiệu quả thứ ba</i>				
Resorxinol	0,0	0,0	0,63	0,0
Nhựa Penacolate B- 19-SC	0,0	0,0	0,0	1,1
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 3	159,8	173,8	177,7	178,2
<i>Hỗn hợp có tính hiệu quả</i>				
Lưu huỳnh	1,600	1,600	1,600	1,600
CBS ⁷	1,100	2,000	2,000	2,000
DPG ⁸	0,4	0,4	0,4	0,4
Tổng chế phẩm cao su	162,9	177,8	181,7	182,2

¹Cao su tự nhiên (cis 1,4-polyisopren) - như SIR 20- Cao su tiêu chuẩn của Indonesia

²Cao su cis 1,4-polybutadien cao (SYNTECA 44)-Synthos S.A.

³Zeosil 1165MP- Solvay

⁴ Cacbon đen N121 - Công ty Hóa chất Colombia

⁵ N-1,3-dimethylbutyl-N-phenyl-para-phenyldiamin-Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

⁶ 2,2,4-Trimetyl-1,2-Dihydroquinolin polyme-NOCIL

⁷ N-Xyclohexyl-2-benzothiazol sulfonamit (CBS) (Chất gia tốc)- Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

⁸ Diphenylguanidin- Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

Các chế phẩm được điều chế theo công thức chứa silic dioxit cần CBS nhiều hơn một chút do xu hướng silic dioxit hấp thụ chất gia tốc này lên bề mặt của nó. Tất cả bốn chất được điều chế theo công thức (cacbon đen đối chứng, TESPT, Silan A với Resorxinol và Silan A với Penacolite), được trộn trong máy trộn cao su bên trong sử dụng quy trình trộn bao gồm ba bước trộn tuần tự không có tính hiệu quả, sau đó là hỗn hợp có tính hiệu quả cuối cùng (lưu hóa). Công thức silic dioxit chứa TESPT được xử lý nhiệt trong 150 giây ở 145°C trong cả 3 lần không có tính hiệu quả. Công thức silic dioxit chứa Silan A được xử lý nhiệt trong 150 giây ở 155°C trong bước không có tính hiệu quả đầu tiên, trong 150 giây ở 150°C cho bước không có tính hiệu quả thứ 2 và trong 150 giây ở 140°C cho bước không có tính hiệu quả thứ 3. Hexa(metoxymetyl)melamin và resorcinol để trùng hợp tại chỗ của mạng thứ cấp cho công thức Silan A đã được thêm vào trong lần lượt các giai đoạn không có tính hiệu quả lần thứ 2 và thứ 3. Lượng tải phr cho hexa(metoxymetyl)melamin và resorxinol là các giá trị được tối ưu hóa để đảm bảo rằng Độ cứng Shore A của các hợp chất được lưu hóa nằm trong phạm vi điển hình cho Công thức chế tạo lốp xe tải (Độ cứng Shore A nằm trong khoảng từ 60 đến 65) và để đạt được sự cân bằng tốt nhất về các đặc tính vật lý và động lực học.

Tất cả bốn chất được điều chế theo công thức được trộn với các chất lưu hóa trong hỗn hợp có tính hiệu quả cuối cùng trong 180 giây ở 105°C. Các chế phẩm cao su trong Bảng 1 được lưu hóa ở 160°C trong 15 phút. Các đặc tính vật lý và động lực học được thể hiện dưới đây trong Bảng 2.

BẢNG 2

Mẫu	Ví dụ so sánh I	Ví dụ so sánh II	Ví dụ 3	Ví dụ 4
Mooney				
Độ dẻo ML1+4 ở 100°C	65,5	62,1	83,9	81,1
Scorch Ts3	7,6	12,7	11,7	13,6
Lưu tốc kế, 160°C				
Lực xoắn tối đa, dNm	20,75	21,14	19,85	19,77
Lực xoắn tối thiểu, dNm	2,67	2,34	3,15	3,05
Lực xoắn Delta, dNm	18,10	18,80	16,70	16,70
Ứng suất biến dạng				
Sức căng, MPa	22,4	22,2	23,1	22,4
Kéo dài @ Phá vỡ, %	474	519	488	492
100% Mô-đun, MPa	2,4	2,2	2,3	2,3
300% Mô-đun, MPa	13,5	11,8	13,5	13,2
Chỉ số tăng cường	5,6	5,5	5,8	5,7
Độ cứng Shore A				
25°C	63,6	62,5	64,5	64,3
70°C	60,2	61,2	60,5	61,5
Độ bền				

Mẫu	Ví dụ so sánh I	Ví dụ so sánh II	Ví dụ 3	Ví dụ 4
Graves xé (100°C), N/mm	59,7	59,3	57,8	61,4
Năng lượng xé tốc độ cao (HSTE), MJ/m ³	8,5	10,0	9,3	9,7
Tích tụ nhiệt, °C	16,9	11,4	13,7	13,9
Chịu mài mòn				
DIN Hao hụt mài mòn, mm ³	59,7	79,3	57,8	61,4
Hao hụt mài mòn góc (góc trượt 12°, tính khắc nghiệt cao), g/Km	0,619	0,917	0,620	0,636
Hao hụt mài mòn góc (góc trượt 16°, tính khắc nghiệt siêu cao), g/Km	2,33	3,42	2,53	2,52
Eplexor, hợp chất đã lưu hóa				
E' @ 10% biến dạng, 55°C (Quét căng), MPa	4,83	4,48	4,81	4,76
Tan δ @ 10% biến dạng, 55°C (Quét căng)	0,138	0,104	0,119	0,129
E' @ 60°C (Nhiệt độ	8,49	6,73	7,16	7,56

Mẫu	Ví dụ so sánh I	Ví dụ so sánh II	Ví dụ 3	Ví dụ 4
quét), MPa				
Tan δ @ 60°C (Nhiệt độ quét)	0,116	0,080	0,085	0,095
E' @ 30°C (Nhiệt độ quét), MPa	10,19	7,26	7,95	8,59
E' @ 0°C (Nhiệt độ quét), MPa	13,24	9,21	10,40	11,76
Tan δ @ 0°C (Nhiệt độ quét)	0,177	0,153	0,157	0,176
Hợp chất đã lưu hóa, quét biến dạng RPA				
G' @ 10% biến dạng, 60°C	1,29	1,03	1,38	1,39
Tan δ @ 10% biến dạng, 60°C	0,282	0,232	0,231	0,246
Hồi phục				
70°C	59,2	63,8	60,1	58,5
100°C	62,1	67,0	63,2	62,6

Như thể hiện trong Bảng 2, Độ cứng Shore A của cả bốn chế phẩm theo công thức là tương tự nhau. Do đó, các tính chất vật lý và hóa học có thể được so sánh trên cơ sở độ cứng ngang nhau.

Tính an toàn và hoạt động đốt cháy của Silan A có thể so sánh với TESPT (Xem Fig. 1). Lực xoắn tối thiểu cao hơn được quan sát được trong các hợp chất Silan A có thể là do sự hình thành và tăng trưởng mạng polyme thứ cấp. Các hợp chất Silan A có giá trị lực xoắn delta thấp hơn (sự khác biệt của mô-đun ở mức biến dạng 100% so với mô-đun ở mức biến dạng 300%) so với TESPT, không kể việc tạo ra tại chỗ của mạng polyme nhiệt rắn trong các hợp chất Silan A trong quá trình lưu hóa. Mặc dù hợp chất TESPT có tổng số nguyên tử lưu huỳnh cao hơn ($4,79 \cdot 10^{22}$ nguyên tử so với $3 \cdot 10^{22}$ nguyên tử) có thể là một yếu tố góp phần, nhưng lực xoắn delta thấp hơn quan sát được trong các hợp chất Silan A có thể là do hiệu ứng hút nước của các gốc hexa(metoxymetyl)melamin dư từ Silan A và hexa(metoxymethyl)melamin tự do trên silic dioxit. Điều này có thể dẫn đến sự tương tác giữa chất độn ít hơn và lực xoắn cực đại thấp hơn. Các hợp chất cao su được điều chế với Silan A có độ cứng lớn hơn, như được chỉ ra bằng mô-đun 300% và chỉ số tăng cường hơn các hợp chất cao su được điều chế bằng TESPT và có độ cứng tương đương với các hợp chất cao su được điều chế với chất độn đối chứng của cacbon đen N121. Người ta tin rằng có sự tương tác lớn hơn giữa chất độn - polyme và tương tác giữa chất độn - chất độn ít hơn trong các hợp chất cao su được điều chế với Silan A, so với các hợp chất cao su được điều chế với TESPT. Điều này trở nên rõ ràng khi các giá trị lực xoắn delta thấp hơn cũng được xem xét. Việc nâng cao sự tăng cường là chỉ số tích cực cho việc cải thiện tính chống mòn và tính chịu mài mòn.

Tất cả bốn chế phẩm theo công thức của Bảng 1 thể hiện độ bền kéo tương đương. Độ bền xé của các hợp chất Silan A có thể chấp nhận được, vì nó có thể so sánh với cacbon đen đối chứng. Các hợp chất chứa silic dioxit đều có Năng lượng xé tốc độ cao (HSTE) lớn hơn các hợp chất cacbon đen đối chứng, đây là một dấu

hiệu mạnh mẽ về khả năng chống cắt và chống phoi tốt hơn, một đặc tính quan trọng trong lớp xe tải hoặc xe buýt. Hơn nữa, việc dùng chế phẩm theo công thức Silan A sẽ cải thiện khả năng đắp lại lớp xe (retreadability), vì sự tích tụ nhiệt thấp hơn được thể hiện với các hợp chất này tương quan với khả năng đắp lại lớp xe được cải thiện, một đặc tính quan trọng khác trong lớp xe tải.

Chế phẩm theo công thức Silan A thể hiện khả năng chịu mài mòn tuyệt vời trong hợp chất cao su chứa silic dioxit, được đo bằng cách sử dụng cả mài mòn DIN và mài mòn góc (ở cả hai góc trượt 12° và 16° dưới tải nạp thông thường lần lượt là 61N và 123N, sử dụng đá mài làm bề mặt mài). Các hợp chất Silan A thể hiện khả năng chịu mài mòn tương đương với cacbon đen N121 đối chứng. Silan A cũng cải thiện khả năng chịu mài mòn DIN lên 33% và khả năng chịu mài mòn góc lên 48% so với hợp chất TESPT. Hai yếu tố góp phần quan trọng vào việc cải thiện đáng kể khả năng chịu mài mòn bao gồm sự gia tăng khối lượng chất độn hiệu quả và hàm lượng cao su liên kết. Kết quả là sự gia tăng tương tác polyme-chất độn được thấy trong Fig. 2, một hợp chất đã lưu hóa quét biến dạng RPA ở 60°C . Việc cắt ngang của mô-đun lưu trữ Silan A uốn cong trên đường cong cacbon đen ở mức biến dạng 2-3% là biểu hiện của hiệu ứng thủy động lực học lớn hơn, tức là thể tích chất độn hiệu quả và hàm lượng cao su liên kết cao hơn. Tham khảo Bảng 2, độ cứng động (G' , E') giữa 30°C và 60°C là một chỉ số để xử lý lớp. Nó có thể bị tổn hại nếu silic dioxit gắn kết với silan thay thế cacbon đen trong sản phẩm lớp xe được chế tạo theo công thức. Sự đánh đổi này được giảm bớt trong các chế phẩm theo công thức Silan A, một cải tiến so với các chế phẩm theo công thức TESPT. Độ cứng động ở 0°C được coi là một chỉ số về độ mòn gân lốp không đều (xem Bảng sáng chế Hoa Kỳ số 6,046,266, được kết hợp theo tài liệu tham khảo). Tăng độ cứng giúp làm giảm độ mài mòn không đều. Dựa trên chỉ số này, Bảng 2 thể hiện rằng Silan A tiếp tục làm giảm khoảng cách về hiệu suất của cao su chứa silic dioxit đối với tính năng này, so với các hợp chất được điều chế theo công thức với cacbon đen. Do đó, Silan A có thể làm giảm sự đánh đổi trong việc xử lý lớp và độ

mòn không đều của lớp, cải thiện độ bền của lớp, phù hợp với tính chống mòn của cacbon đen và cũng giảm độ trễ của sản phẩm lớp xe được chế tạo theo công thức. Cũng được thể hiện trong Bảng 2, lực cản lăn của lớp, liên quan đến sự biến dạng của lớp ở tần số 10-100 HZ và nhiệt độ 50-70°C, tỷ lệ với $\tan \delta$, tỷ lệ giữa mô-đun nhớt so với mô-đun đàn hồi dưới biến dạng tuần hoàn. Bảng 2 thể hiện Silan A chứa các hợp chất cao su có thể có giá trị $\tan \delta$ thấp hơn so với cacbon đen N121 đối chứng. Do đó, có vẻ như Silan A có thể giảm thiểu sự đánh đổi về tính chống mòn và lực cản lăn trong các sản phẩm lớp xe tải được chế tạo theo công thức.

Ví dụ so sánh III và IV và Ví dụ 5 và 6

Bảng 3, dưới đây, liệt kê các chế phẩm Cao su tự nhiên 100% của cacbon đen đối chứng, TESPT và Silan A với Resorxinol và Silan A với Penacolite và các hợp chất được tăng cường silic dioxit.

BẢNG 3

	Ví dụ so sánh III	Ví dụ so sánh IV	Ví dụ 5	Ví dụ 6
	Cacbon đen	TESPT	Resorxin ol	Penacolite
Thành phần				
<i>Không có tính hiệu quả thứ nhất</i>				
Cao su tự nhiên ¹	100	100	100	100
Silic dioxit ²	0,0	50,0	50,0	50,0
Cacbon đen ³	25,0	5,0	5,0	5,0
Dầu hóa dẻo TDAE	1,0	1,0	1,0	1,0
Silan TESPT	0,0	4,0	0,0	0,0
Silan A	0,0	0,0	6,0	6,0
Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5

Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0
Tổng NP1	128,5	162,5	164,5	164,5
<i>Không có tính hiệu quả thứ hai</i>				
Cacbon đen	25,0	5,0	5,0	5,0
6-PPD ⁴	2,0	2,0	2,0	2,0
TMQ ⁵	0,5	0,5	0,5	0,5
Sáp vi tinh thể	1,3	1,3	1,3	1,3
Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5
Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0
Hexa(metoxymetyl) melamin (HMMM)	0,0	0,0	1,25	1,25
Tổng NP2	159,8	173,8	177,1	177,1
<i>Không có tính hiệu quả thứ ba</i>				
Resorxinol	0,0	0,0	0,63	0,0
Nhựa Penacolate B- 19-SC	0,0	0,0	0,0	1,1
Tổng NP3	159,8	173,8	177,7	178,2
<i>Có tính hiệu quả</i>				
Lưu huỳnh	1,600	1,600	1,600	1,600
CBS ⁶	1,100	2,000	2,000	2,000
DPG ⁷	0,4	0,4	0,4	0,4
Tổng FM	162,9	177,8	181,7	182,2

¹ Cao su tự nhiên (cis 1,4-polyisopren) - như SIR 20- Cao su tiêu chuẩn của Indonesia

²Zeosil 1165MP- Solvay

³Cacbon đen N121 - Công ty Hóa chất Colombia

⁴N-1,3-dimetylbutyl-N-phenyl-para-phenylendiamin-Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

⁵2,2,4-Trimetyl-1,2-Dihydroquinolin polyme-NOCIL

⁶N-Xyclohexyl-2-benzothiazol sulfonamit - Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

⁷Diphenylguanidin - Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

Tất cả bốn chế phẩm theo công thức được trộn theo cách được mô tả trong Ví dụ 1. Các đặc tính vật lý và động lực học được thể hiện trong Bảng 4.

BẢNG 4

Mẫu	Ví dụ so sánh III	Ví dụ so sánh IV	Ví dụ 5	Ví dụ 6
Mooney	Cacbon đen	TESPT	Resorxinol	Penacolite
Độ dẻo ML1+4 ở 100°C	48,9	47,6	69,6	72,3
Scorch Ts3	7,7	12,6	12,5	13,5
Lưu tốc kế, 160°C				
Lực xoắn tối đa, dNm	19,37	19,40	17,89	17,31
Lực xoắn tối thiểu, dNm	1,93	1,66	2,54	2,62
Lực xoắn Delta, dNm	17,4	17,7	15,4	14,7
Ứng suất biến dạng				
Sức căng, MPa	22,4	23,0	22,3	22,2
Kéo dài @ Phá vỡ, %	469	504	444	466

100% Mô-đun, MPa	2,4	2,2	2,2	2,1
300% Mô-đun, MPa	13,9	13,2	14,7	13,6
Chỉ số tăng cường	5,8	6,1	6,7	6,6
Độ cứng Shore A				
25°C	62,9	63,0	62,2	62,1
70°C	60,1	59,7	58,9	58,5
Độ bền				
Graves xé (100°C), N/mm	71,7	79,1	62,8	67,0
Năng lượng xé tốc độ cao (HSTE), MJ/m ³	10,0	10,7	9,3	11,0
Tích tụ nhiệt, °C	15,6	9,6	11,8	16,1
Chịu mài mòn				
DIN Hao hụt mài mòn, mm ³	96,2	117,3	96,0	103,4
Eplexor, hợp chất đã lưu hóa				
E' @ 10% biến dạng, 55°C (Quét căng), MPa	4,47	4,23	4,44	4,33
Tan δ @ 10% biến dạng, 55°C (Quét căng)	0,133	0,100	0,115	0,123

E' @ 60°C (Nhiệt độ quét), MPa	7,85	6,03	6,51	6,40
Tan δ @ 60°C (Nhiệt độ quét)	0,117	0,078	0,081	0,087
E' @ 30°C (Nhiệt độ quét), MPa	9,26	6,57	7,29	7,18
E' @ 0°C (Nhiệt độ quét), MPa	12,44	8,68	9,71	9,59
Tan δ @ 0°C (Nhiệt độ quét)	0,190	0,166	0,161	0,166
Hợp chất đã lưu hóa, quét biến dạng RPA				
G' @ 10% biến dạng, 60°C	1,15	0,95	1,24	1,23
Tan δ @ 10% biến dạng, 60°C	0,270	0,219	0,193	0,197
Hồi phục				
70°C	54,9	60,5	58,9	59,5
100°C	61,3	64,1	63,1	63,1

Các xu hướng được quan sát trong phương pháp lưu hóa Mooney, độ bền vật lý, khả năng chịu mài mòn và đặc tính động tương tự như chế phẩm theo công thức NR/BR được thể hiện trước đó trong Bảng 2. Một điểm khác biệt chính là sự cải thiện lớn hơn trong các giá trị hồi phục ở 70°C và 100°C. Silan A, khi được kết hợp với mạng hình thành polyme (đặc biệt là cùng một loại nhựa nhiệt rắn), chế phẩm này có thể được kết hợp với cao su chứa đầy silic dioxit để tạo ra đế lốp làm giảm thiểu đáng kể sự đánh đổi về tính chống mòn và lực cản lăn trong sản phẩm lốp xe được chế tạo theo công thức. Các lợi ích khác bao gồm cải thiện độ bền của lốp và ít ảnh hưởng hơn trong việc xử lý lốp và độ mòn gân lốp không đều. Đây là một lựa chọn đầy hứa hẹn cho lốp xe tải điều khiển và dẫn động được kết hợp bằng cách dùng hỗn hợp NR/BR cũng như lốp xe moóc có chứa hàm lượng NR cao hơn.

Ví dụ so sánh V-IX và Ví dụ 7 – Chế phẩm cao su

Bảng 5, dưới đây, liệt kê các thành phần được sử dụng để điều chế các chế phẩm cao su bằng cách dùng 100% Cao su tự nhiên, cùng với cacbon đen N234 đối chứng và TESPT và Silan A với các hợp chất silic dioxit resorxinol. Các hợp chất được đánh giá có và không có mạng polyme thứ cấp để làm nổi bật sức mạnh tổng hợp của mạng với các hợp chất silan.

BẢNG 5

	Ví dụ so sánh V	Ví dụ so sánh VI	Ví dụ so sánh VII	Ví dụ so sánh VIII	Ví dụ so sánh IX	Ví dụ 7
	Cacbon đen	Mạng cacbon đen	TESPT	Mạng TESPT	Silan A	Mạng Silan A
Thành phần						

<i>Không có tính hiệu quả thứ nhất</i>						
Cao su tự nhiên ¹	100	100	100	100	100	100
Silic dioxit ²	0,0	0,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Cabon đen ³	43,5	43,5	10,0	10,0	10,0	10,0
TESPT	0,0	0,0	3,2	3,2	0,0	0,0
6-PPD ⁴	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ ⁵	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DPTD ⁶	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sáp vi tinh thể	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silan A	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	4,8
Kẽm Oxit	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Axit Stearic	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Tổng NP1	154,5	154,5	164,2	164,2	165,8	165,8
<i>Không có tính hiệu quả thứ hai</i>						
HMMM ⁷	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0
Tổng NP2	154,5	155,5	164,2	165,2	165,8	166,8
<i>Không có tính hiệu quả thứ ba</i>						
Resorxinol	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5
Tổng NP3	154,5	156,0	164,2	165,7	165,8	167,3
<i>Tính hiệu quả</i>						
Lưu huỳnh	1,800	1,800	1,368	1,368	1,800	1,800

CBS ⁸	1,100	1,100	2,000	2,000	2,000	2,000
DPG ⁹	0,0	0,0	0,400	0,400	0,0	0,0
Tổng FM	157,4	158,9	168,0	169,5	169,6	171,1

¹Cao su tự nhiên (cis 1,4-polyisopren) - như SIR 20- Cao su tiêu chuẩn của Indonesia

²Zeosil 1165MP- Solvay

³Cacbon đen N220 - Công ty Hóa chất Colombia

⁴N-1,3-dimetylbutyl-N-phenyl-para-phenylendiamin - Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

⁵2,2,4-Trimetyl-1,2-Dihydroquinolin polyme - NOCIL

⁶Dipentametylen Thiuram Disulfua - Antiozonant MPD-100- Công ty Cổ phần Akrochem

⁷HMMM is hexa(metoxymetyl)melamin

⁸N-Xyclohexyl-2-benzothiazol sulfonamit - Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

⁹Diphenylguanidin - Công ty Cổ phần Phân phối Harwick Tiêu chuẩn

Gói lưu hóa cho các chế phẩm theo công thức TESPT đã được chọn để đảm bảo rằng tỷ lệ lưu hóa đối với các hợp chất chứa TESPT tương tự như đối với các hợp chất chứa Silan A và các hợp chất chứa cacbon đen (Xem Fig. 3). Tất cả các chế phẩm theo công thức Silan A được trộn theo cách được mô tả trong Ví dụ 3. Chế phẩm theo công thức cacbon đen không chứa resorxinol và hexa(metoxymetyl)melamin cũng được trộn như mô tả cho Ví dụ 3. Chế phẩm theo công thức TESPT không chứa resorxinol và hexa(metoxymetyl)melamin được xử lý nhiệt trong 90 giây ở 155°C trong cả 3 lần không có tính hiệu quả (không lưu hóa) đi qua. Các chế phẩm theo công thức cacbon đen và TESPT có chứa resorxinol và hexa(metoxymetyl)melamin được trộn tương tự như các chế phẩm theo công thức không có mạng tạo thành các thành phần polyme. Sự khác biệt duy nhất là xử lý nhiệt cho lần trộn thứ 3 được thực hiện trong 150 giây ở 140°C (tương

tự như chế phẩm theo công thức Silan A). Điều này được thực hiện để giảm thiểu phản ứng sớm giữa resorxinol và hexa(metoxymetyl)melamin trong lần trộn thứ 3. Các đặc tính vật lý và động lực học được thể hiện trong Bảng 6 dưới đây.

BẢNG 6

Mẫu	Ví dụ so sánh V	Ví dụ so sánh VI	Ví dụ so sánh VII	Ví dụ so sánh VIII	Ví dụ so sánh IX	Ví dụ 7
Mooney						
Độ dẻo ML1+4 ở 100°C	36,9	40,9	42,7	49,5	46,4	53,2
Scorch Ts3	14,3	13,0	18,6	15,3	20,1	13,3
Lưu tốc kế, 160°C						
Lực xoắn tối đa, dNm	15,92	17,36	15,10	16,92	15,47	15,63
Lực xoắn tối thiểu, dNm	1,40	1,65	1,37	1,81	1,35	1,83
Lực xoắn Delta, dNm	14,5	15,7	13,7	15,1	14,1	13,8
Ứng suất biến dạng						
Sức căng, MPa	22,7	22,4	22,6	22,7	21,4	22,9
Kéo dài @ phá vỡ, %	549	533	570	552	597	537
100% Mô-đun, MPa	1,8	2,0	1,7	1,9	1,5	1,8
300% Mô-đun, MPa	10,2	10,7	9,6	10,4	8,0	10,7
Chỉ số tăng cường	5,7	5,4	5,6	5,6	5,3	5,9
Độ cứng Shore A						
25°C	57,3	60,5	56,9	60,9	56,2	58,3

70°C	52,5	56,6	52,9	57,1	53,8	55,0
Độ bền						
Graves xé (100°C), N/mm	67,7	77,5	76,4	79,3	77,2	66,8
Năng lượng xé tốc độ cao (HSTE), MJ/m ³	11,2	11,0	13,8	13,5	17,0	11,4
Tích tụ nhiệt, °C	10,7	11,6	10,9	8,4	7,8	8,1
Chịu mài mòn						
DIN Hao hụt mài mòn, mm ³	121,7	121,6	131,7	129,7	144,3	118,8
Hợp chất đã lưu hóa, quét biến dạng RPA						
G @ 10% biến dạng, 60°C	0,8	0,9	0,7	1,0	0,9	0,9
Tan δ @ 10% biến dạng, 60°C	0,277	0,291	0,219	0,252	0,258	0,222
Phục hồi						
70°C	61,7	57,7	63,7	64,0	61,4	66,1
100°C	64,3	60,8	67,8	67,0	64,7	69,2

Ảnh hưởng chung của mạng polyme đối với tất cả các chế phẩm theo công thức bao gồm tăng độ nhớt và giảm độ an toàn khi đốt cháy. Tuy nhiên, sức mạnh tổng hợp là hiển nhiên giữa mạng được hình thành từ resorxinol, hexa(metoxymetyl)melamin và Silan A, không thấy trong công thức cacbon đen hoặc TESPT. Việc thêm resorxinol và hexa(metoxymetyl)melamin vào chế phẩm theo công thức Silan A và tạo thành mạng thứ cấp làm tăng sức căng, 300% mô-đun và chỉ số tăng cường, tất cả các chỉ số tăng cường tăng. Sự gia tăng tăng cường này, không thay đổi lực xoắn delta, là dấu hiệu cho thấy sự tương tác tốt hơn giữa polyme và chất độn. Mạng cũng cải thiện khả năng chịu mài mòn và giảm độ trễ của hợp chất chứa Silan A.

Ví dụ 8 - Điều chế Silan C

Nhựa melamin có chứa các nhóm hydroxyl dư (19,0 gam, 0,048 mol) và etyl N-(3-trietoxysilylpropyl)carbamate (14,4 gam, 0,049 mol, có sẵn từ Momentive Performance Materials) được nạp vào một bình cầu đáy tròn ba cổ được trang bị máy khuấy từ, đầu chung cát đường dẫn ngắn, lớp phủ gia nhiệt và bộ điều khiển nhiệt độ. Các chất bên trong được đun nóng đến 100°C trong chân không ở khoảng 46 mmHg, lúc đó axit sulfuric (0,0097 gam) và axit dodecylbenzen sulfonic 70% trong rượu isopropyl sau đó được thêm vào bình phản ứng. Các chất bên trong được làm nóng từ 120°C đến 155°C trong điều kiện chân không ở 42 đến 47 mmHg trong 5 giờ. Các hợp chất có nhiệt độ sôi thấp (4,8 gam) được loại bỏ. Người ta thu được tổng cộng 103 gam hỗn hợp có nhiệt độ sôi thấp và 1198,7 gam sản phẩm là Silan C. Phản ứng được theo sau bằng cách sử dụng GC.

Ví dụ 9 - Điều chế Silan D

Nhựa melamin có chứa các nhóm hydroxyl dư (83,2 gam, 0,213 mol), ureidopropyltrimetoxysilan (48,2 gam, 0,217 mol, có sẵn từ Momentive Performance Materials) và dung môi có nhiệt độ sôi cao không phản ứng, 2,6,10,14-tetrametylpentadecan (34,2 gam) được nạp vào một bình cầu đáy tròn ba cổ được trang bị máy khuấy từ, đầu chung cát đường dẫn ngắn, lớp phủ gia nhiệt và

bộ điều khiển nhiệt độ. Các chất bên trong được đun nóng đến 140°C ở áp suất khí quyển trong 1,5 giờ. Sau đó, axit dodexylbenzen sulfonic (0,65 gam) được thêm vào bình phản ứng. Các chất bên trong được đun nóng ở 140°C trong 1,5 giờ nữa. Các hợp chất có nhiệt độ sôi thấp (khoảng 2 gam) được loại bỏ. Hỗn hợp phản ứng được tách thành 2 pha. Pha trên được xác định bằng sắc ký khí là 2,6,10,14-tetrametylpentadecan và Silan D. Lượng của pha trên là 134,2 gam. Pha dưới được xác định bằng sắc ký khí là metanol. Thu được 134,2 gam sản phẩm Silan D trong 2,6,10,14-tetrametylpentadecan.

Ví dụ 10-Điều chế Silan E

Bình cầu đáy tròn 200 mL được trang bị máy khuấy cơ học, đầu chung cất đường dẫn ngắn, bộ thu làm lạnh bằng đá khô, lớp phủ làm nóng và đầu vào nitơ, được nạp 50,58 gam 1,3,4,6-tetrakis(metoxymetyl)glycouril và 27,22 gam rượu metylic. Hỗn hợp được đun nóng đến 55°C. Sau đó, 38,9 gam 3-mercaptopropyltriethoxysilan và 0,0381 gam dung dịch axit dodexylbenzen sulfonic (70% trong isopropanol) được thêm vào bình phản ứng, sau đó được đun nóng đến 70°C ở 530 mmHg. Trong khoảng thời gian 5 giờ, nhiệt độ được duy trì ở 70°C trong khi áp suất được hạ từ 530 mmHg xuống 60 mmHg cho đến khi GC không phát hiện được nồng độ của 3-mercaptopropyltriethoxysilan. Thu được 32,53 gam lit (lites). Thu được 78,32 gam sản phẩm.

Ví dụ 11 - Điều chế Silan F

Một bình cầu đáy tròn dung tích 500 mL được trang bị cột Oldershaw 5 tấm, đầu chung cất đường dẫn ngắn, máy khuấy cơ học, bộ thu làm mát bằng đá khô, lớp phủ làm nóng và đầu vào nitơ, được nạp 269,7 gam Hexabutoxymetyl melamin (Allnex Cymel 1156), và 100,0 gam 3-mercaptopropyltriethoxysilan và đun nóng đến 40°C dưới áp suất khí quyển. Sau đó cho 0,2176 gam dung dịch axit dodexylbenzen sulfonic (70% trong isopropanol) vào bình phản ứng, sau đó được đun nóng đến 90°C ở 400 mmHg. Trong khoảng thời gian 9 giờ, nhiệt độ được duy trì ở 90°C trong khi áp suất được hạ từ 400 mmHg xuống 30 mmHg cho đến khi

GC không phát hiện được nồng độ 3-mercaptopropyltriethoxysilan. Thu được 33,5 gam lit (lites). Thu được 229,8 gam sản phẩm, có độ nhớt xấp xỉ 2700 cSt.

Ví dụ 12 - Điều chế Silan G

Trong một bình cầu đáy tròn dung tích 500 mL được trang bị cột Oldershaw 5 tấm, đầu chung cất đường dẫn ngắn, máy khuấy cơ học, bộ thu làm lạnh bằng đá khô, lớp phủ làm nóng và đầu vào nitơ, được nạp 167,7 gam nhựa benzoguanamin formaldehyt được metyl hóa ở 80% trong n-butanol (Ineos Maprenal MF 984-80B Resin), và 100,0 gam 3-mercaptopropyltriethoxysilan và đun nóng đến 40°C dưới áp suất khí quyển. 0,2545 gam dung dịch axit dodecylbenzen sulfonic (70% isopropanol) sau đó được thêm vào bình phản ứng, sau đó được đun nóng đến 90°C ở 400 mmHg. Trong thời gian 8 giờ, nhiệt độ được duy trì ở 90°C trong khi áp suất được hạ từ 400 mmHg xuống 30 mmHg cho đến khi GC không phát hiện được nồng độ 3-mercaptopropyltriethoxysilan. Thu được 46,2 gam lit (lites). Thu được 212,5 gam sản phẩm, có độ nhớt lớn hơn 14800 cSt.

Ví dụ 13 - Điều chế Silan H

Trong một bình cầu đáy tròn dung tích 1000 mL được trang bị cột Oldershaw 5 tấm, đầu chung cất đường dẫn ngắn, máy khuấy cơ học, bộ thu làm mát bằng đá khô, lớp phủ làm nóng và đầu vào nitơ, được nạp 366,3 g HMMM Resimene 3520 và 122,89 gam 1-octanol, được khuấy ở nhiệt độ môi trường cho đến khi hỗn hợp chuyển sang đồng nhất, lúc này 0,5271 gam dung dịch axit dodecylbenzen sulfonic (70% isopropanol) cũng được nạp vào. Sau đó, bình phản ứng được đun nóng đến 100°C trong chân không ở 60 mmHg. Sau 4 giờ là ở 100°C và 60 mmHg, GC không phát hiện được nồng độ 1-octanol. 224,11 gam 3-mercaptopropyltriethoxysilan sau đó được thêm vào bình phản ứng, sau đó được đun nóng đến 90°C ở 40 mmHg, và sau đó được giữ trong 6 giờ cho đến khi GC không phát hiện được nồng độ 3-mercaptopropyltriethoxysilan. Thu được 647,8 gam sản phẩm.

Ví dụ so sánh X và ví dụ 3 – Chế phẩm cao su

Bảng 7 dưới đây liệt kê các thành phần giống nhau được sử dụng trong bảng 1 và so sánh Silan E với silan A và các ví dụ so sánh I và II. Silan A và E được đánh giá ở nạp tải bằng nhau.

BẢNG 7

	Ví dụ so sánh I	Ví dụ so sánh II	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh X
	Chế phẩm theo công thức Cacbon đen	Chế phẩm theo công thức TESPT	Chế phẩm theo công thức Resorxinol	Chế phẩm theo công thức Silan E
Thành phần				
<i>Không có tính hiệu quả thứ nhất</i>				
Cao su tự nhiên ¹	80,0	80,0	80,0	80,0
cis 1,4-Polybutadien ²	20,0	20,0	20,0	20,0
Silic dioxit ³	0,0	50,0	50,0	50,0
Cacbon đen ⁴	25,0	5,0	5,0	5,0
Dầu hóa dẻo TDAE	1,0	1,0	1,0	1,0
TESPT	0,0	4,0	0,0	0,0
Silan A	0,0	0,0	6,0	0,0
Silan E	0,0	0,0	0,0	6,0
Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5
Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 1	128,5	162,5	164,5	164,5
<i>Không có tính hiệu</i>				

<i>quả thứ hai</i>				
Cacbon đen	25,0	5,0	5,0	5,0
6-PPD ⁵	2,0	2,0	2,0	2,0
TMQ ⁶	0,5	0,5	0,5	0,5
Sáp vi tinh thể	1,3	1,3	1,3	1,3
Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5
Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0
Hexa(metoxymetyl) melamin (HMMM)	0,0	0,0	1,25	0,0
Metoxy metyl glycouril	0,0	0,0	0,0	1,25
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 2	159,8	173,8	177,1	177,1
<i>Không có tính hiệu quả thứ ba</i>				
Resorxinol	0,0	0,0	0,63	0,63
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 3	159,8	173,8	177,7	177,7
<i>Hỗn hợp có tính hiệu quả</i>				
Lưu huỳnh	1,600	1,600	1,600	1,600
CBS ⁷	1,100	2,000	2,000	2,000
DPG ⁸	0,4	0,4	0,4	0,4
Tổng chế phẩm cao su	162,9	177,8	181,7	181,7

Tất cả bốn chế phẩm theo công thức được trộn theo cách được mô tả trong Ví dụ 1. Các đặc tính vật lý và động lực học được thể hiện trong Bảng 8.

BẢNG 8

Mẫu	Ví dụ so sánh I	Ví dụ so sánh II	Ví dụ 3	Ví dụ X
	Chế phẩm theo công thức Cacbon đen	Chế phẩm theo công thức TESPT	Chế phẩm theo công thức Resorxinol	Chế phẩm theo công thức Silan E
Mooney				
Độ dẻo ML1+4 at 100°C	65,9	57,4	77,6	65,1
Scorch Ts3	7,4	12,2	9,4	10,8
Lưu tốc kế, 160°C				
Lực xoắn tối đa, dNm	21,32	21,64	19,38	25,71
Lực xoắn tối thiểu, dNm	2,66	2,07	2,87	2,82
Lực xoắn Delta, dNm	18,7	19,6	16,5	22,9
Ứng suất biến dạng				
Sức căng, MPa	22,4	22,4	22,5	20,7
Kéo dài @ Phá vỡ, %	461	497	474	570
100% Mô-đun, MPa	2,4	2,4	2,3	2,3
300% Mô-đun, MPa	14,2	13,0	13,7	9,6
Chỉ số tăng cường	5,8	5,5	5,9	4,2
Độ cứng Shore A				
25°C	64,1	63,6	64,0	71,7

70°C	60,6	61,6	61,5	66,7
Độ bền				
Graves xé (100°C), N/mm	60,5	59,2	55,3	65,2
Năng lượng xé tốc độ cao (HSTE), MJ/m ³	7,8	7,7	7,5	11,2
Chịu mài mòn				
DIN Hao hụt mài mòn, mm ³	76,4	87,5	80,1	128,7
Hợp chất đã lưu hóa, quét biến dạng RPA				
G' @ 10% strain, 60°C	1,5	1,3	1,5	2,1
Tan δ @ 10% biến dạng, 60°C	0,255	0,193	0,178	0,305
Phục hồi				
70°C	57,1	62,6	59,5	48,6
100°C	61,0	66,1	63,0	53,9

Cấu trúc hóa học của silan E ngụ ý rằng nó sẽ hoạt động tương tự như Silan A, nhưng dữ liệu trong bảng 8 cho thấy rõ ràng không phải như vậy. Ngoài việc có độ dẻo và đặc tính lưu hóa khác nhau, hợp chất X trong ví dụ so sánh còn có độ tăng cường tổng thể thấp hơn so với ví dụ 3. Điều này được phản ánh ở sức căng, mô-đun 300%, chỉ số tăng cường và khả năng chịu mài mòn thấp hơn. Có vẻ như silan E tạo thành mạng mềm hơn, không tăng cường và điều này cũng có tác động

tiêu cực đến các chỉ số của lực cản lẫn như được thấy trong các giá trị phục hồi và tan δ trong bảng 8. Do đó, nếu không có sự tối ưu hóa, không phải tất cả các mạng polyme đều có thể cung cấp mức độ tăng cường cần thiết để đáp ứng các yêu cầu về tính năng đối với sản phẩm đế lốp được chế tạo theo công thức, chẳng hạn như mức tăng cường trong Bảng 7.

Quy trình điều chế silan chức alkoxymethylamino thủy phân, không cần chất xúc tác, cũng có thể xảy ra tại chỗ trong chế phẩm cao su gồm có polyme có tính chất cao su (a) và chất độn tăng cường (b) có nước liên kết với nó, và trong đó silan chứa nhóm chức tạo thành silanol bằng cách phản ứng với nước liên kết với chất độn tăng cường và silan này phản ứng với chất độn tăng cường để tạo thành nhiều liên kết hóa học cộng hóa trị với chất độn. Chế phẩm theo công thức trong bảng 9 so sánh silan A với sự kết hợp của silan chứa mercapto với nhựa tăng cường theo các tỷ lệ được xác định trước.

BẢNG 9

	Ví dụ so sánh XI	Ví dụ so sánh XII	Ví dụ so sánh XIII	Ví dụ so sánh XIV	Ví dụ 3
Thành phần					
<i>Không có tính hiệu quả thứ nhất</i>					
Cao su tự nhiên ¹	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
cis 1,4-Polybutadien ²	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Silic dioxit ³	0,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Cacbon đen ⁴	25,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Dầu hóa dẻo TDAE	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
HMMM	3,72	3,72	3,72	3,72	3,72
Silan A	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0
NXT Silan	3,48	0,0	0,0	0,0	0,0

NXT Z45 Silan	0,0	4,20	0,0	0,0	0,0
NXT Z100 Silan	0,0	0,0	3,535	0,0	0,0
A-1891 Silan	0,0	0,0	0,0	2,274	0,0
Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 1	165,7	166,4	165,8	164,5	164,5
<i>Không có tính hiệu quả thứ hai</i>					
Cacbon đen	25,0	5,0	5,0	5,0	5,0
6-PPD ⁵	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TMQ ⁶	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sáp vi tinh thể	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Kẽm Oxit	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Axit Stearic	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Hexa(metoxymetyl) melamin (HMMM)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 2	178,3	179,0	178,3	177,0	177,1
<i>Không có tính hiệu quả thứ ba</i>					
Resorxinol	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
Tổng hỗn hợp không có tính hiệu quả 3	178,9	179,6	178,9	177,7	177,7

<i>Hỗn hợp có tính hiệu quả</i>					
Lưu huỳnh	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
CBS ⁷	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
DPG ⁸	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Tổng chế phẩm cao su	182,9	183,6	182,9	181,7	181,7

Các đặc tính vật lý và động lực học được thể hiện trong Bảng 10 dưới đây.

BẢNG 10

Mẫu	Ví dụ so sánh XI	Ví dụ so sánh XII	Ví dụ so sánh XIII	Ví dụ so sánh XIV	Ví dụ 3
Mooney					
Độ dẻo ML1+4 ở 100°C	73,2	75,7	74,8	79,0	81,0
Scorch Ts3	11,9	10,2	10,3	12,1	11,6
Lưu tốc kế, 160°C					
Lực xoắn tối đa, dNm	17,97	21,64	21,79	19,58	19,87
Lực xoắn tối thiểu, dNm	2,60	2,96	2,98	3,25	3,03
Lực xoắn Delta, dNm	15,4	18,7	18,8	16,3	16,8
Ứng suất biến dạng					
Sức căng, MPa	22,7	23,1	23,3	23,3	23,4
Kéo dài @ Phá vỡ, %	530	507	500	495	491
100% Mô-đun, MPa	2,2	2,6	2,6	2,3	2,4
300% Mô-đun, MPa	12,1	13,4	13,6	13,4	13,7
Chỉ số tăng cường	5,5	5,1	5,3	5,8	5,8
Độ cứng Shore A					

25°C	62,8	67,8	66,9	65,0	64,3
70°C	60,0	64,2	63,9	62,5	62,1
Độ bền					
Graves Tear (100°C), N/mm	63,0	63,7	60,6	66,7	71,1
Năng lượng xé tốc độ cao (HSTE), MJ/m ³	8,4	8,1	7,5	7,5	7,6
Chịu mài mòn					
DIN Hao hụt mài mòn, mm ³	85,6	83,8	80,7	78,4	76,6
Hợp chất đã lưu hóa, quét biến dạng RPA					
G' @ 10% biến dạng, 60°C	1,3	1,8	1,8	1,6	1,7
Tan δ @ 10% biến dạng, 60°C	0,168	0,230	0,226	0,185	0,186
Phục hồi					
70°C	58,9	55,4	56,0	58,3	59,0
100°C	62,4	58,8	59,1	60,5	61,2

Từ bảng 10, có vẻ như việc kết hợp gamma-mercaptopropyltriethoxysilan với HMMM trong lần không có tính hiệu quả thứ nhất cho ra các đặc tính vật lý và

động lực học tương tự như silan A, cho thấy khả năng hình thành tại chỗ của silan A và mạng tiếp theo khi lưu hóa của hợp chất.

Tuy nhiên, các chỉ số cấu trúc mạng từ lưu biến học cho thấy rằng không phải như vậy. RPA 2000 của Alpha Technologies được sử dụng để chạy quét biến dạng từ độ biến dạng 0,25% đến 500% ở tần số 1 Hz, và với nhiệt độ thử nghiệm được duy trì ở 170°C được áp dụng cho hợp chất của ví dụ XIV và hợp chất của ví dụ 3 trong bảng 9. Dữ liệu thực nghiệm thu được cho thấy rằng kích cỡ của tập hợp silic dioxit-silan A tăng từ giai đoạn không có tính hiệu quả này sang giai đoạn tiếp theo. Đây không phải là trường hợp của ví dụ XIV.

Tác phẩm của R. Hentschke et al., năm 2017 hướng dẫn rằng thông tin về kích cỡ của tập hợp có thể thu được từ đường cong hiệu ứng Payne. Công thức hiển thị bên dưới được sử dụng để phù hợp với dữ liệu hiệu ứng Payne:

$$\Delta G'(u) = \frac{\Delta G'_0}{(1 + \frac{D}{d}u)^y} \cdot x(T)$$

Trong đó D biểu thị đường kính trung bình của các tập hợp chất độn và d biểu thị khoảng cách giữa các tập hợp. Thuật ngữ $x(T)$, nắm bắt sự phụ thuộc của $\Delta G'(u)$ vào nhiệt độ. $x(T)$ không phụ thuộc vào đường kính vỏ hoặc khoảng cách giữa các tập hợp. Biến u phản ánh biến dạng, và y là một số fractal, thường nằm trong khoảng 0,5 đến 2. Cuối cùng, $\Delta G'_0$ là hiệu ứng Payne ở biên độ biến dạng thấp, trong khi $\Delta G'(u)$ là 'hiệu ứng Payne' ở biên độ tùy ý. Tính chặt chẽ về mặt định lượng của mô hình này phù hợp với trường hợp $D/d > 1$. Mô hình đã được áp dụng theo kinh nghiệm cho trường hợp $D/d < 1$, điều này cho thấy tỷ lệ đường kính trên khoảng cách (D/d) tăng đơn điệu khi Silan A được thêm vào silic dioxit trong giai đoạn không có tính hiệu quả thứ nhất và khi HMMM được thêm vào hỗn hợp trong giai đoạn không có tính hiệu quả thứ hai và tham gia bởi resorxinol trong giai đoạn không có tính hiệu quả thứ ba.

Dữ liệu kích cỡ tập hợp đã được chứng minh là độc lập với hiệu ứng Payne. Kích thước Shell của mạng của Silan A tăng về kích cỡ trong khi sự pha trộn tại chỗ của HMMM với gamma-mercaptopropyltriethoxysilan giảm cỡ ngược lại, trong khi dữ liệu hiệu ứng Payne giống hệt nhau. Bảng dưới đây minh họa điều này.

BẢNG 11

	<i>Hiệu ứng Payne</i>	D/d		
	NP1	NP1	NP2	NP3
<i>Silan A</i>	1354	0,07	0,12	0,16
<i>Mercapto & Hmmm</i>	1366	0,18	0,16	0,09

Mặc dù sáng chế được mô tả có tham chiếu đến các phương án cụ thể, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sẽ hiểu rằng có thể thực hiện các thay đổi khác nhau và các phần tử tương đương có thể được thay thế cho các phần tử của chúng mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Có ý định rằng sáng chế không bị giới hạn trong các phương án cụ thể được bộc lộ, nhưng nó bao gồm tất cả các phương án nằm trong phạm vi của các yêu cầu bảo hộ bổ sung.

YÊU CẦU BẢO HỘ

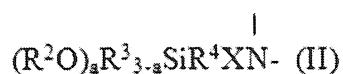
1. Silan chức alkoxydimethylamino thủy phân, bao gồm:

ít nhất một nhóm silyl thủy phân và ít nhất một nhóm chức alkoxydimethylamino, trong đó mỗi nhóm chức alkoxydimethylamino và nhóm silyl thủy phân được liên kết với nguyên tử cacbon sp^2 trên một nhóm hữu cơ để tạo thành liên kết cộng hóa trị N-C, và trong đó ít nhất một nhóm chức alkoxydimethylamino có cấu trúc



trong đó R^1 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon; và

ít nhất một nhóm silyl thủy phân có Công thức hóa học (II):



trong đó

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

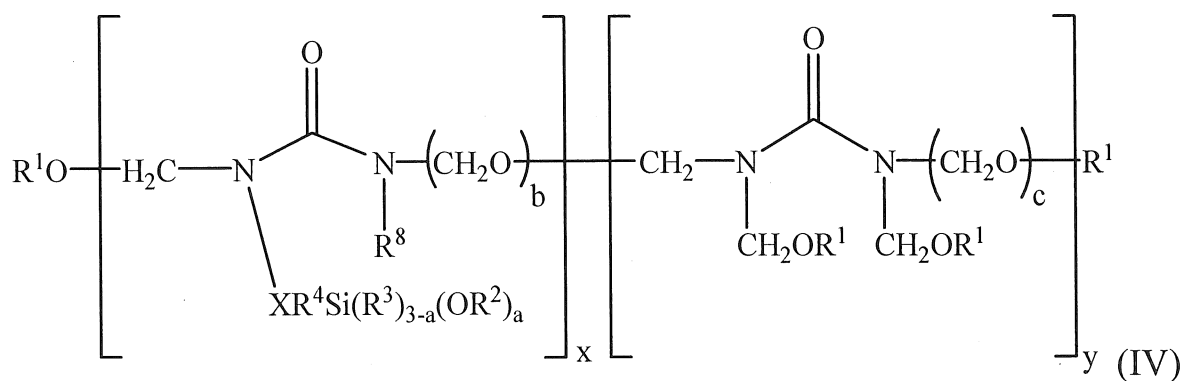
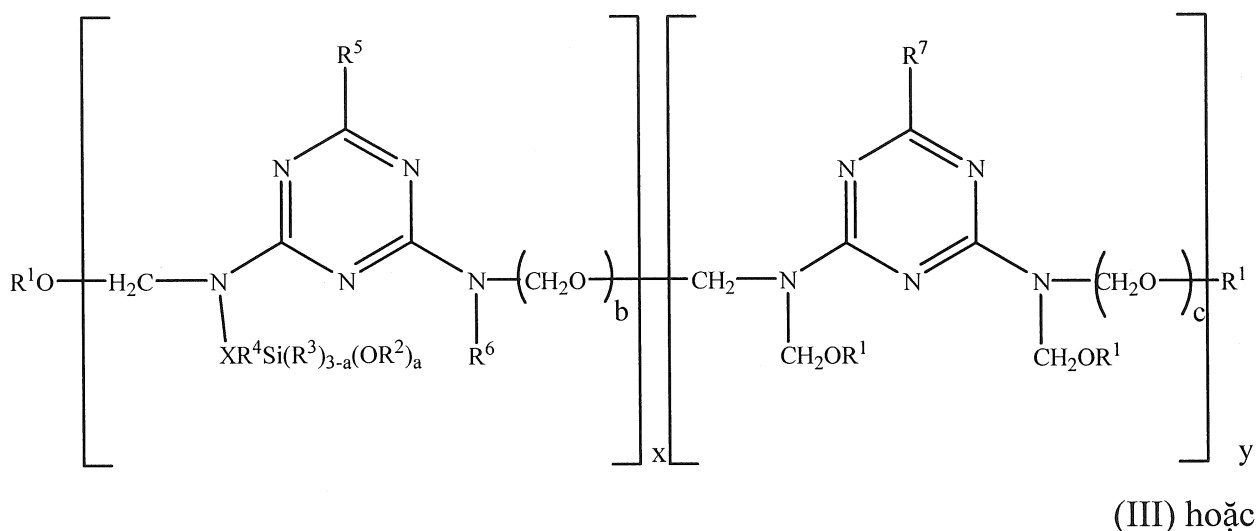
R^4 là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon;

mỗi X là

nhóm $-\text{SCH}_2-$, $\text{R}^1\text{OC}(=\text{O})\text{NCH}_2-$, $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)\text{CH}_2-$, $\text{R}^1_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{NCH}_2-$, $-\text{NR}^1(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{NR}^1\text{CH}_2-$ hoặc $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, trong đó nguyên tử cacbon metylen của nhóm được liên kết với nguyên tử nitơ hoặc $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ hoặc liên kết hóa học tạo thành liên kết giữa nhóm R^4 và nguyên tử nitơ được thể hiện trong Công thức (II); và

chỉ số dưới a là một số nguyên bằng 1, 2 hoặc 3, với điều kiện là nguyên tử nitơ được chỉ ra trong Công thức (II) được liên kết với nguyên tử cacbon được lai hóa sp^2 .

2. Silan chức alkoxymethylamino thủy phân theo điểm 1, trong đó ít nhất một trong số các silan chức alkoxymethylamino thủy phân có cấu trúc hóa học theo Công thức III hoặc IV hoặc đồng phân lập thể của chúng:



trong đó

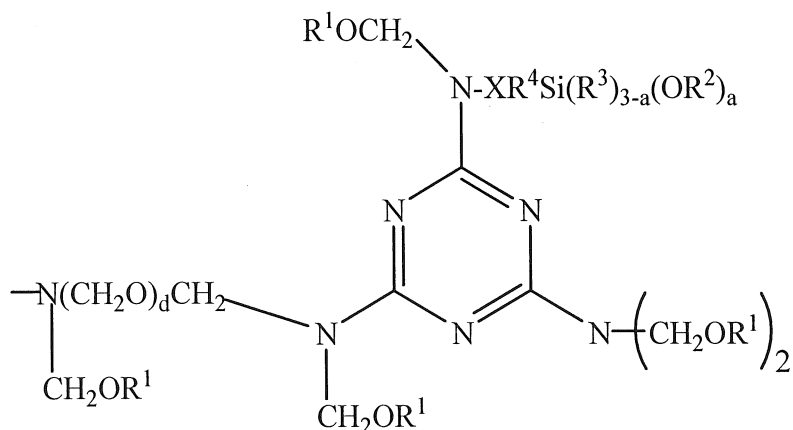
mỗi R^1 độc lập với nhau là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon;

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon;

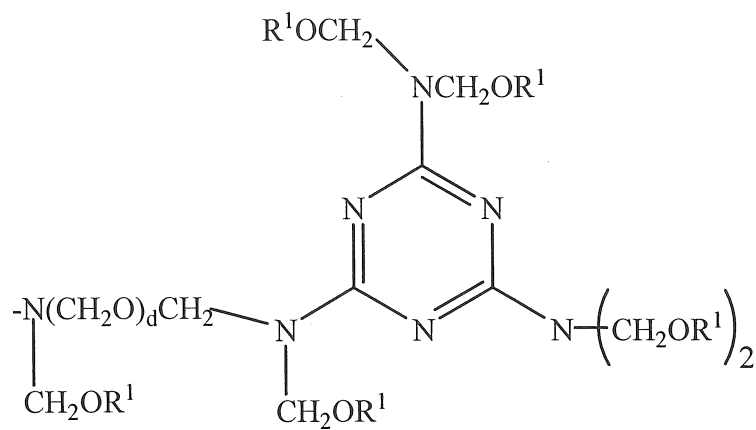
mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

mỗi R^4 độc lập là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon;

mỗi R^5 và R^7 độc lập với nhau là phenyl, $-N(CH_2OR^1)_2$, $-N(CH_2OR^1)(XR^4Si(R^3)_{3-a}(OR^2)_a)$, $-N(XR^4Si(R^3)_{3-a}(OR^2)_a)_2$,



hoặc



mỗi R^6 , R^8 và R^9 độc lập với nhau là hydro, $-\text{CH}_2\text{OR}^1$ hoặc $-\text{XR}^4\text{Si}(\text{R}^3)_3$.
 $\text{a}(\text{OR}^2)_a$;

mỗi X độc lập là nhóm $-\text{SCH}_2-$, $\text{R}^1\text{OC}(=\text{O})\text{NCH}_2-$, $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)\text{CH}_2-$, $\text{R}^1_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{NCH}_2-$, $-\text{NR}^1(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{NR}^1\text{CH}_2-$ hoặc $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, trong đó nguyên tử cacbon metylen của nhóm được liên kết với nguyên tử nitơ, hoặc $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ hoặc liên kết hóa học tạo thành liên kết giữa nhóm R^4 và nguyên tử nitơ, với điều kiện nguyên tử nitơ được liên kết với nguyên tử cacbon được lai hóa sp^2 ; các chỉ số dưới a, b, c, d, x và y độc lập với nhau là các số nguyên trong đó a là 1, 2 hoặc 3; b là 0 hoặc 1; c là 0 hoặc 1; x là từ 1 đến 20; và y từ 0 đến 20.

3. Silan chức alkoxymethylamino thủy phân theo điểm 2, trong đó

mỗi R^1 độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

mỗi R^2 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon; mỗi R^4 độc lập là nhóm alkylen có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon;

mỗi R^5 và R^7 độc lập với nhau là $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^1)_2$ hoặc $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^1)(\text{CH}_2\text{XR}^4\text{Si}(\text{R}^3)_{3-a}(\text{OR}^2)_a)$;

mỗi R^6 , R^8 và R^9 là $-\text{CH}_2\text{OR}^1$;

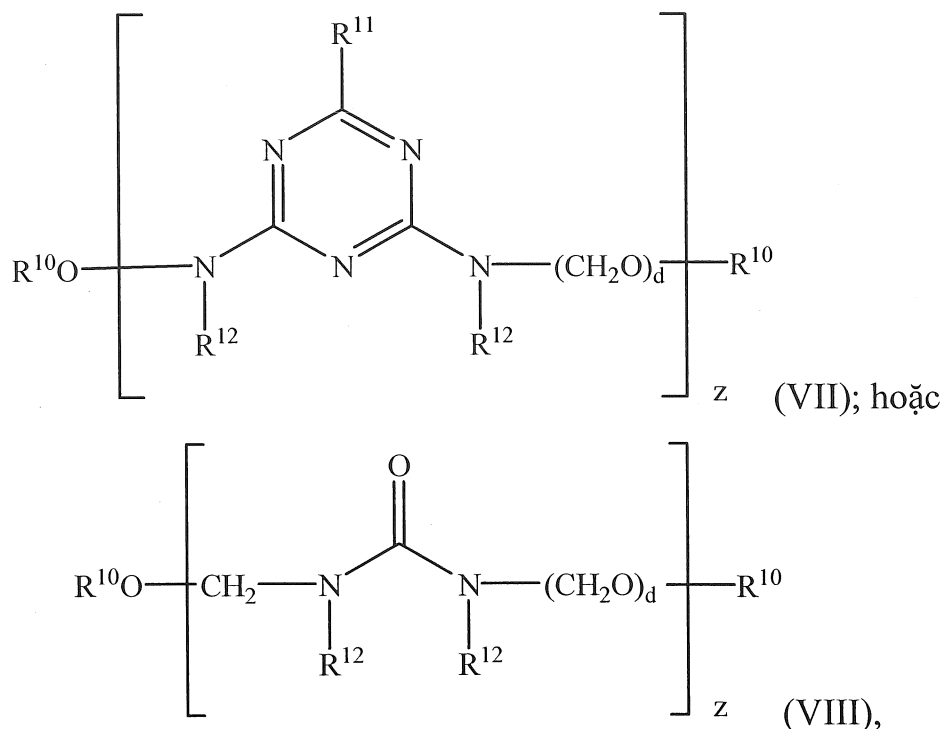
mỗi X độc lập là nhóm $-SCH_2-$ hoặc $-NR^1CH_2-$; các chỉ số dưới a, b, c, d, x và y độc lập với nhau là các số nguyên trong đó a là 3; b là 1; c là 1; x là 1, 2 hoặc 3; và y là 0.

4. Silan chức alkoxymethylamino thủy phân theo điểm 1, trong đó silan được chọn từ nhóm gồm có 1-(5-trimetoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tris-metoxymetylure, 1,3-bis-(1-(5-trimetoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-metoxymetylure, 3,3-bis-(3-dimetoxysilyl-2-thiapropyl)-1,1-bis-metoxymetylure, 1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tetra-etoxymetylure, 1-(5-trietoxysilyl-2-aza-2-metyl-pentyl)-1,3,3-tris-etoxymetylure, 1,3-bis-(7-trietoxysilyl-2,4-diaza-3-oxo-heptyl)-1,3-bis-etoxymetylure, 3,3-bis-(1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,1-bis-etoxymetylure, 1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tris-propoxymetylure, 1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tris-propoxymetylure, 1,3-bis-(5-tripropoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-propoxymetylure, 3,3-bis-(5-tripropoxysilyl-2-thiapentyl)-1,1-bis-propoxymetylure, 1,3-bis-(5-tripropoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tetra-butoxymetylure, 1-(5-triphenoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3,3-tetra-phenoxymetylure, N-[1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3-tris-etoxymetylureidometyl]-1,3,3-tetra-etoxymetylure, N, N'-bis-[(1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-etoxymetylureidometyl]-1,3-bis-etoxymetylure, N, N'-bis-[1-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-1,3-bis-etoxymetylureido-metoxymetyl]-1,3-bis-etoxymetylure, N-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-N,N',N',N'',N'''-pentakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N, N'''-bis-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-N,N',N',N'''-tetrakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N', N'''-(5-trietoxysilyl-2-thiapentyl)-N,N,N',N'''-tetrakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N-(5-trietoxysilyl-2-aza-2-metyl-pentyl)-N,N',N',N'',N'''-pentakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N'''-(7-trietoxysilyl-2,4-diaza-3-oxo-heptyl)-N,N,N',N',N'''-pentakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N', N'''-(7-trietoxysilyl-2,4-diaza-3-oxo-heptyl)-N,N,N',N'''-tetrakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N-(5-

triethoxysilyl-2-aza-2-methyl-pentyl)-N,N',N'',N'''-pentakis-propoxymethyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin và N-(5-triethoxysilyl-2-aza-2-methyl-pentyl)-N,N',N'',N'''-pentakis-phenoxy-methyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin.

5. Quy trình điều chế silan chức alkoxymethylamino thủy phân, bao gồm:

(i) cho nhựa amino có cấu trúc theo Công thức chung (VII) hoặc (VIII),



trong đó

mỗi R^{10} độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc hydro;

mỗi R^{11} độc lập là phenyl, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^{10})_2$ hoặc $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{OR}^{10})$;

mỗi R^{12} độc lập với nhau là hydro hoặc $-\text{CH}_2\text{OR}^{10}$; và

mỗi d và z là số nguyên, trong đó d là 0 hoặc 1 và z là từ 1 đến 40

mỗi R^{12} là $-\text{CH}_2\text{OR}^{10}$,

tiếp xúc với silan chứa nhóm chức có công thức chung (X):



trong đó

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

R^4 là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon;

X^1 là $-O-$, $-S-$, $-NR^{13}-$, $-NR^{13}C(=O)NR^{13}-$, trong đó R^{13} là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon;

a là số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2, hoặc

cho nhựa amino có cấu trúc theo công thức chung (VII), (VIII) hoặc (IX), trong đó ít nhất một R^{12} là hydro hoặc $-CH^2OH$ tiếp xúc với silan chứa nhóm chức có công thức chung (XI):



trong đó

mỗi R^2 độc lập là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon;

mỗi R^3 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc phenyl;

R^4 là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkylen có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkylen có từ 7 đến 14 nguyên tử cacbon;

X^2 là $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{NR}^{13}\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{13}_2$ hoặc $-\text{NR}^{13}\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{13}$ trong đó R^{13} là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và theo tùy ý ít nhất một nguyên tử oxy, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon;

a là số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2; và

(ii) cho nhựa amino ở bước (i) phản ứng với silan chứa nhóm chức của bước (i).

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó còn bao gồm cả việc loại bỏ các sản phẩm phụ được chọn từ nhóm gồm có $R^{10}\text{OH}$, $R^{13}\text{OH}$, $R^{13}_2\text{NH}$, HCl và HBr khỏi hỗn hợp phản ứng nếu các sản phẩm phụ được tạo thành trong phản ứng, trong đó tỷ lệ mol của nhóm $-\text{X}^1\text{H}$ so với nhóm $R^{10}\text{OCH}_2\text{N}-$ hoặc nhóm $-\text{X}^2$ so với R^{12} là từ khoảng 0,1 đến khoảng 0,8.

7. Quy trình theo điểm 5, trong đó quy trình được thực hiện tại chỗ (*in situ*) trong chế phẩm cao su bao gồm polyme có tính chất cao su (a) và chất độn tăng cường (b) có nước liên kết với nó, và trong đó silan chứa nhóm chức tạo thành silanol bằng cách phản ứng với nước hoặc nước liên kết với chất độn tăng cường và các silanol nói trên phản ứng với chất độn tăng cường để tạo thành nhiều liên kết hóa học cộng hóa trị với chất độn.

8. Chế phẩm cao su bao gồm:

- (a) polyme có tính chất cao su hoặc hỗn hợp polyme;
- (b) ít nhất một chất độn tăng cường phản ứng với silan chức alkoxymetylamino thủy phân theo điểm 1;
- (c) ít nhất một nhựa hữu cơ;
- (d) ít nhất một silan chức alkoxymetylamino thủy phân theo điểm 1;
- (e) tùy ý, ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính; và
- (f) tùy ý, ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh.

9. Chế phẩm cao su theo điểm 8, trong đó hàm lượng silan chức alkoxymetylamino (d) nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 20 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, thành phần có tính chất cao su (a) nằm trong khoảng từ khoảng 25 đến khoảng 95 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymetylamino (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến khoảng 70 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, nhựa hữu cơ (c) nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su và hàm lượng hợp chất cấp lưu huỳnh (f) nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 5 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su.

10. Chế phẩm cao su bao gồm:

- sự kết hợp của (i) mạng polyme sơ cấp bao gồm (a) polyme có tính chất cao su hoặc hỗn hợp polyme và (f) ít nhất một hợp chất cấp lưu huỳnh; và
- (ii) mạng polyme thứ cấp bao gồm sản phẩm phản ứng của (b) ít nhất một chất độn tăng cường, (c) ít nhất một nhựa hữu cơ, (d) ít nhất một silan chức

alkoxymethylamino thủy phân theo điểm 1 và (e) ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính.

11. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó polyme có tính chất cao su (a) được chọn từ nhóm gồm có cao su tự nhiên (NR), polyisopren tổng hợp (IR), polybutadien (BR), các copolyme khác nhau của butadien, copolyme của isopren, cao su styren-butadien dạng dung dịch (SSBR), cao su styren-butadien dạng nhũ tương (ESBR), terpolyme etylen-propylen (EPDM), cao su acrylonitril-butadien (NBR) và cao su chức năng hóa được biến đổi bởi ít nhất một nhóm alkoxysilyl, nhóm chứa thiếc, nhóm amin, nhóm hydroxyl, nhóm axit carboxylic, nhóm polysiloxan, nhóm epoxy hoặc nhóm phtaloxyanino.

12. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó polyme có tính chất cao su (a) bao gồm cao su tự nhiên hoặc hỗn hợp của cao su tự nhiên và cao su butadien.

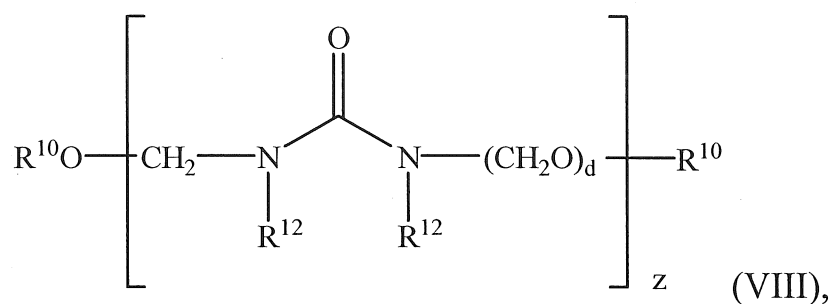
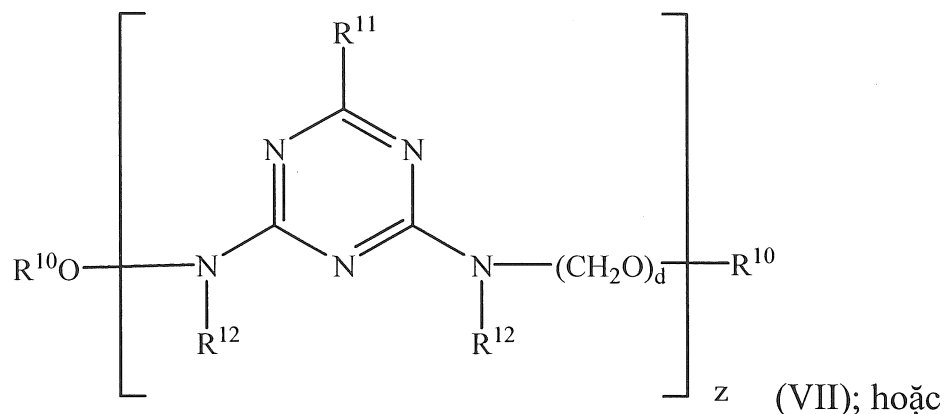
13. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó chất độn tăng cường (b) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác của mạng polyme thứ cấp được chọn từ cấu trúc dạng sợi, hạt hoặc dạng tấm bao gồm các oxit á kim hoặc oxit kim loại có nhóm hydroxyl bề mặt.

14. Chế phẩm cao su theo điểm 13, trong đó chất độn tăng cường (b) được chọn từ nhóm gồm silicat, đất sét, gốm sứ, đất tảo silic, silic dioxit sinh nhiệt, silic dioxit kết tủa, titan dioxit, nhôm silicat, nhôm oxit, bột talc và hỗn hợp của chúng.

15. Chế phẩm cao su theo điểm 13, trong đó chất độn tăng cường (b) bao gồm silic dioxit kết tủa.

16. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó polyme hữu cơ (c) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác của mạng polyme thứ cấp được chọn từ nhóm bao gồm polyisoxyanat, polyisoxyanurat, nhựa epoxy, nhựa amino và polyuretan.

17. Chế phẩm cao su theo điểm 16, trong đó nhựa amino có cấu trúc hóa học theo Công thức (VII) hoặc (VIII):



trong đó

mỗi R^{10} độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc hydro;

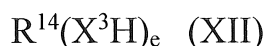
mỗi R^{11} độc lập là phenyl, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR}^{10})_2$ hoặc $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{OR}^{10})$;

mỗi R^{12} độc lập với nhau là hydro hoặc $-\text{CH}_2\text{OR}^{10}$; và

mỗi d và z là số nguyên, trong đó d là 0 hoặc 1 và z là từ 1 đến 40.

18. Chế phẩm cao su theo điểm 16, trong đó nhựa amino được chọn từ nhóm gồm có 1,1,3,3-tetra-metoxymetylure, 1,3,3-tris-metoxymetylure, 1,3-bis-metoxymetylure, 1,1-bis-metoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-etoxymetylure, 1,3,3-tris-etoxymetylure, 1,3-bis-etoxymetylure, 1,1-bis-etoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-propoxymetylure, 1,3,3-tris-propoxymetylure, 1,3-bis-propoxymetylure, 1,1-bis-propoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-butoxymetylure, 1,1,3,3-tetra-phenoxy-metylure, N-(1,3,3-tris-etoxymetylureidometyl)-1,1,3,3-tetra-etoxymetylure, N, N'-bis-(1,3,3-tris-etoxymetylureidometyl)-1,3-bis-etoxymetylure, N, N'-bis-(1,3,3-tris-etoxymetylureido-metoxymetyl)-1,3-bis-etoxymetylure, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-pentakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N''-tetrakis-metoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N''-pentakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N''-tetrakis-etoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-propoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-pentakis-propoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N''-tetrakis-propoxymetyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-hexakis-phenoxy-metyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin, N,N,N',N',N'',N''-pentakis-phenoxy-metyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin và N,N,N',N''-tetrakis-phenoxy-metyl-[1,3,5]triazin-2,4,6-triamin.

19. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (e) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác của mạng polyme thứ cấp có cấu trúc theo Công thức (XII):



trong đó R^{14} là nhóm hữu cơ đa hóa trị có từ 1 đến 100 nguyên tử cacbon hoặc hydrocacbon đa hóa trị có chứa từ 1 đến 100 nguyên tử cacbon chứa ít nhất một dị nguyên tử của oxy hoặc nitơ; X^3 là $-NH-$, $-NR^{15}-$, $-C(O)NH-$, $-C(=O)NR^{15}-$, $-NHC(=O)NH-$, $-NH(=O)NR^{15}-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ hoặc $-O-$, trong đó R^{15} độc lập là

nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có từ 3 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm alkenyl có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, nhóm aralkyl có từ 7 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc hydro.

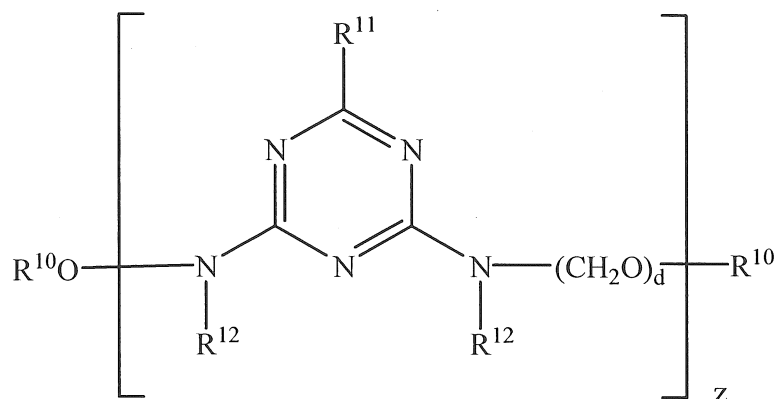
20. Chế phẩm cao su theo điểm 19, trong đó R^{14} chứa ít nhất một nhóm chức ete, nhóm chức amin, nhóm chức este, nhóm chức xeton, nhóm chức aldehyt, nhóm chức amido, nhóm chức carbamato hoặc nhóm chức ureido.

21. Chế phẩm cao su theo điểm 19, trong đó hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (d) được chọn từ nhóm gồm có etylen glycol, propylen glycol, 1,3-butandiol, dietylen glycol, trietylen glycol, polyetylen glycol có trọng lượng phân tử từ 194 đến không quá 2000 gram/mol, dipropylen glycol, tripropylen glycol polypropylen glycol có trọng lượng phân tử từ 250 đến 2500 gram/mol, glyxerin, trimetylolmetan, trimetyloletan, trimetylolpropan và nhựa pentaerythritol, catechol, resorxinol, hydroquinon, phenol-formaldehyt, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, nhựa 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, bis(4-hydroxyphenyl)metan, resorxinol-formaldehyt, nhựa etylen diamin, dietylen triamin, trietylen tetraamin, bis-(2-aminoetyl)ete, 2-aminoetyl heptanamit, glyxerin monostearat, sorbitan monostearat và ure formaldehyt.

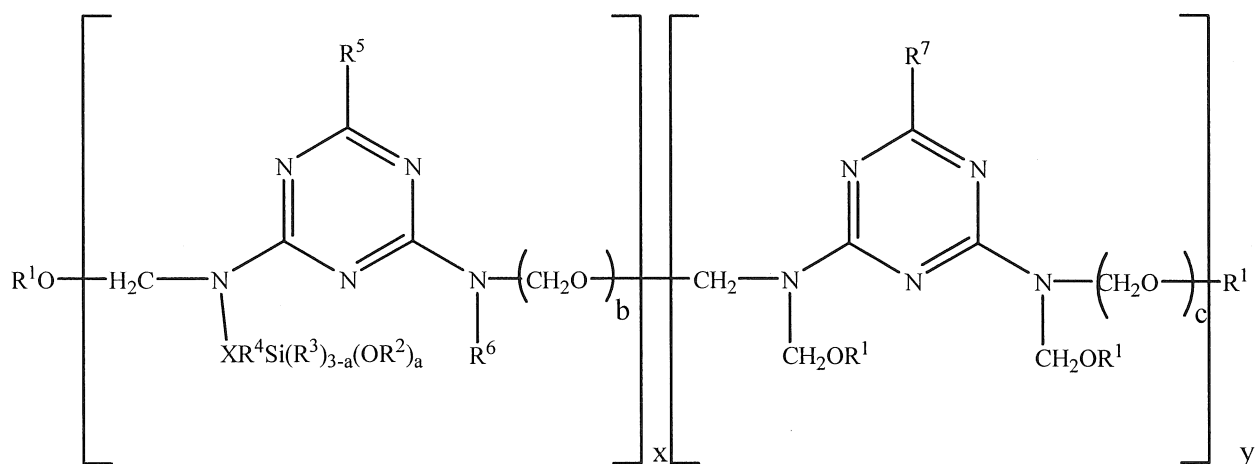
22. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó hợp chất cấp lưu huỳnh (f) là lưu huỳnh.

23. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó polyme có tính chất cao su (a) chứa cao su tự nhiên; chất độn tăng cường (b) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác của mạng polyme thứ cấp là silic dioxit kết tủa; nhựa hữu cơ (c) trước khi

phản ứng với các chất phản ứng khác của mạng polyme thứ cấp là nhựa amino có cấu trúc theo Công thức (VII):



trong đó R^{10} là metyl, etyl hoặc propyl, R^{12} là metoxymetyl, etoxymetyl hoặc propoxymetyl, R^{11} là N,N-bis-(metoxymetyl)-aminometyl, N,N-bis-(etoxymetyl)-aminometyl hoặc N,N-bis-(propoxymetyl)-aminometyl; hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác của mạng polyme thứ cấp là nhựa catechol, resorxinol, hydroquinon, phenol-formaldehyt, nhựa 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, bis(4-hydroxyphenyl)metan hoặc resorxinol-formaldehyt; silan chức alkoxymetyl-amino thủy phân (d) trước khi phản ứng với các chất phản ứng khác của mạng polyme thứ cấp có cấu trúc theo Công thức (III):



trong đó R^1 là metyl, etyl hoặc propyl; R^2 là metyl, etoxy hoặc propyl, R^3 là metyl, R^4 là propylen; mỗi R^5 và R^7 là N,N-bis-(metoxymetyl)-aminometyl, N,N-

bis-(etoxymetyl)-aminometyl hoặc N,N-bis-(propoxymetyl)-aminometyl, X là –SCH₂–; a là 2 hoặc 3, x là 1, 2, 3, 4 hoặc 5 và y là 0 hoặc 1.

24. Chế phẩm cao su theo điểm 10, trong đó trước phản ứng của các thành phần (b), (c), (d) và (e), hàm lượng silan chức alkoxymetylamin (d) nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 20 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, chất độn tăng cường (b) phản ứng với silan chức alkoxymetylamin (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến khoảng 70 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su, nhựa hữu cơ (c) nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su và hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 đến khoảng 25 phần trăm trọng lượng dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm cao su.

25. Quy trình điều chế chế phẩm cao su theo điểm 10, bao gồm việc trộn, trong bước trộn không có tính hiệu quả (i), các thành phần (a), (b) và (d) trong các điều kiện làm việc phản ứng cơ học đủ để mang lại một hoặc nhiều kết quả sau đây:

(a) thủy phân silan chức alkoxymetylamin (d) với nước, có trong chất độn tăng cường (b), để tạo thành silanol chức alkoxymetylamin;

(b) phản ứng silanol với chất độn tăng cường (b) để hình thành liên kết hóa học cộng hóa trị với chất độn;

(c) phân hủy các chất kết tụ của chất độn tăng cường (b) thành các tập hợp nhỏ hơn và/hoặc các hạt chất độn riêng lẻ; và,

(d) phân tán của chất độn tăng cường (b) được liên kết cộng hóa trị với silan chức alkoxymetylamin được thủy phân và sau đó được ngưng tụ (d) vào trong polyme có tính chất cao su (a);

trộn, trong bước trộn không có tính hiệu quả (ii), thành phần (c) và/hoặc thành phần (e) theo tùy ý với hỗn hợp ở bước (i) trong các điều kiện làm việc phản ứng cơ học đủ để mang lại một hoặc nhiều kết quả sau đây:

(e) phân tán của nhựa hữu cơ (c) và hợp chất chứa hydro hoạt tính (e) vào trong hỗn hợp polyme có tính chất cao su (a), chất độn tăng cường (b), được liên kết cộng hóa trị với silan chức alkoxymethylamino được thủy phân và sau đó được ngưng tụ ở bước (i);

(f) phản ứng chất độn tăng cường (b), được liên kết cộng hóa trị với silan chức alkoxymethylamino được thủy phân và sau đó được ngưng tụ, với nhựa hữu cơ (c) hoặc hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (e) hoặc nhựa hữu cơ (c) và hợp chất chứa hydro hoạt tính (e); và

(g) phản ứng nhựa hữu cơ (c) với hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (e) theo tùy ý để tạo thành mạng thứ cấp phân tán trong mạng sơ cấp để cung cấp chế phẩm cao su chưa lưu hóa, với điều kiện là nhựa hữu cơ (c) hoặc hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt tính (e) có thể được cho thêm vào một cách tuần tự hoặc cùng nhau vào bước trộn không có tính hiệu quả thứ hai (ii); và theo tùy ý,

trộn, theo tùy ý trong bước (iii), hợp chất cấp lưu huỳnh (f) với hỗn hợp ở bước (ii).

26. Quy trình theo điểm 25, trong đó quy trình còn bao gồm cả bước (iv) trong đó hỗn hợp ở bước (iii) phải chịu các điều kiện lưu hóa ở nhiệt độ cao và thời gian đủ để lưu hóa chế phẩm cao su.

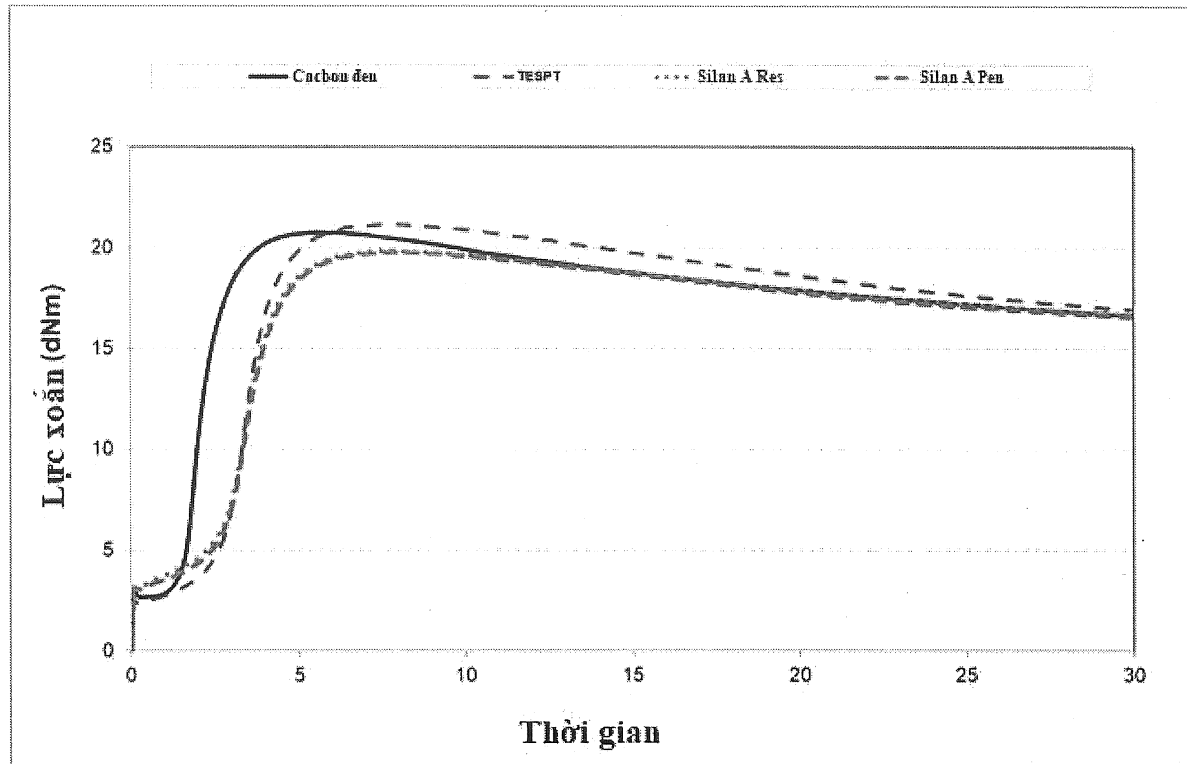
27. Chế phẩm cao su đã lưu hóa theo điểm 10, trong đó mạng polyme sơ cấp được liên kết chéo.

28. Sản phẩm chứa chế phẩm cao su đã lưu hóa theo điểm 27.

29. Sản phẩm theo điểm 28, trong đó sản phẩm này là thành phần của lớp xe.

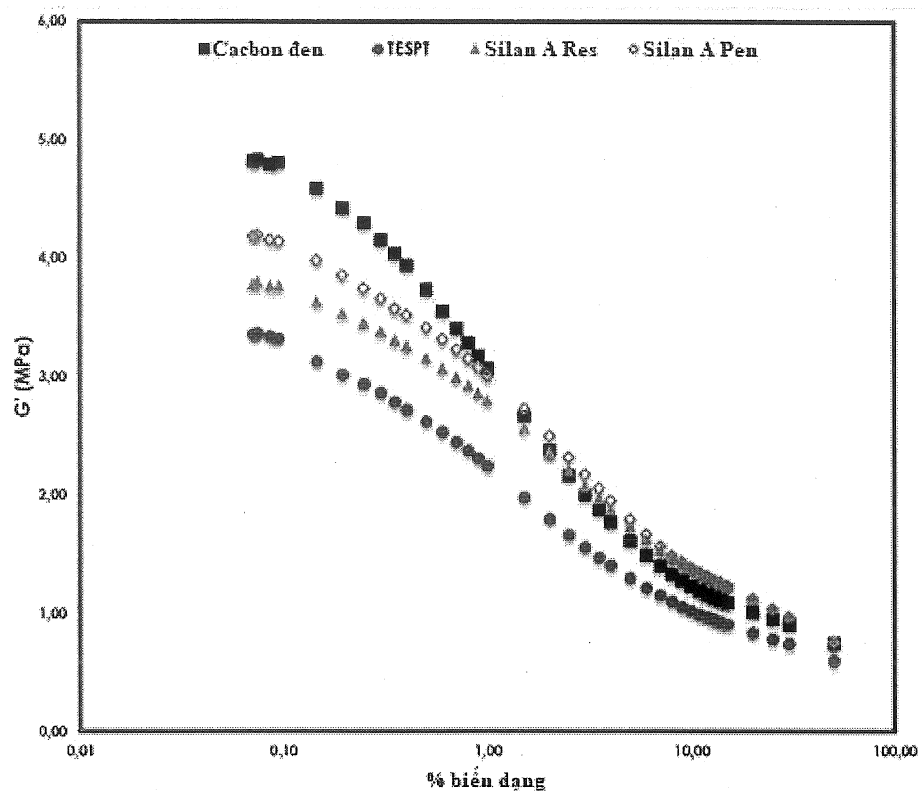
1/3

Fig. 1



2/3

Fig. 2



3/3

Fig. 3

