



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113718** (13) **C2**

(51) МПК (2017.01)

**C08L 33/08** (2006.01)

**C08K 5/5435** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08L 13/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	<b>а 2013 00147</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Блюме Анке (DE), Карасевич Євгені (DE)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>03.01.2013</b>	(73) Власник(и):	<b>ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>10.03.2017</b>	(74) Представник:	<b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b>
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>10 2012 200 166.2</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>JP 2008 239713 A, 09.10.2008 EP 1 550 694 A1, 06.07.2005 WO 2011/162004 A1, 29.12.2011</b>
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>06.01.2012</b>		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>DE</b>		
(41) Публікація відомостей про заявку:	<b>10.07.2013, Бюл.№ 13</b>		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>10.03.2017, Бюл.№ 5</b>		

## (54) КАУЧУКОВІ СУМІШІ

### (57) Реферат:

В заявці описані каучукові суміші, що містять (А) щонайменше один поліакрилатний каучук, (Б) щонайменше один силікатний або оксидний наповнювач або сажу і (В) щонайменше один епоксисилан. Такі каучукові суміші можуть використовуватися для виготовлення формованих виробів.

UA 113718 C2



Даний винахід належить до каучукових сумішей, їх приготування та їх застосування.

Зі статті "High-performance HT-ACMs for automotive molded and extruded applications", опублікованої в журналі Rubber World, жовтень 2007 р., сс. 46-54, є відомими вулканізовані каучукові суміші на основі поліакрилатних еластомерів.

Недолік таких відомих каучукових сумішей, що містять поліакрилатний еластомер, полягає в незадовільних динамічних властивостях.

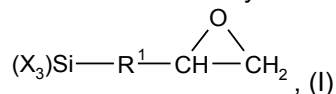
В основу даного винаходу було поставлено задачу запропонувати каучукові суміші, що містять поліакрилатний еластомер, які мали б кращі динамічні властивості.

Об'єктом винаходу відповідно до цього є каучукові суміші, які відрізняються тим, що вони містять:

- (А) щонайменше один поліакрилатний каучук,
- (Б) щонайменше один силікатний або оксидний наповнювач або сажу й
- (В) щонайменше один епоксисилан.

У переважному варіанті епоксисилан може містити щонайменше одну алкоксигрупу або групу простого алкілового поліефіру.

Епоксисилани можуть являти собою епоксисилани формули I



в якій

X в кожному випадку незалежно означає групу простого алілового поліефіру  $O-((CR^{II})_2)_w-O-$  Alk, розгалужений або нерозгалужений алкіл, переважно  $C_1-C_{18}$  алкіл, особливо переважно  $-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$  або  $C_4-C_{18}$  алкіл, розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу, переважно розгалужену або нерозгалужену  $C_1-C_{22}$  алкоксигрупу, особливо переважно  $-OCH_3$ ,  $-OCH_2-CH_3$ ,  $-OCH(CH_3)-CH_3$ ,  $-OCH_2-CH_2-CH_3$ ,  $-OC_9H_{19}$ ,  $-OC_{10}H_{21}$ ,  $-OC_{11}H_{23}$ ,  $-OC_{12}H_{25}$ ,  $-OC_{13}H_{27}$ ,  $-OC_{14}H_{29}$ ,  $-OC_{15}H_{31}$ ,  $-OC_{16}H_{33}$ ,  $-OC_{17}H_{35}$  або  $-OC_{18}H_{37}$ , розгалужену або нерозгалужену  $C_2-C_{25}$  алкенілоксигрупу, переважно  $C_4-C_{20}$  алкенілоксигрупу, особливо переважно  $C_6-C_{18}$  алкенілоксигрупу,  $C_6-C_{35}$  арилоксигрупу, переважно  $C_9-C_{30}$  арилоксигрупу, особливо переважно фенілоксигрупу ( $-OC_6H_5$ ) або  $C_9-C_{18}$  арилоксигрупу, розгалужену або нерозгалужену  $C_7-C_{35}$  алкіларилоксигрупу, переважно  $C_9-C_{30}$  алкіларилоксигрупу, особливо переважно бензілоксигрупу,  $-O-CH_2-C_6H_5$  або  $-O-CH_2-CH_2-C_6H_5$ , або розгалужену або нерозгалужену  $C_7-C_{35}$  аралкілоксигрупу, переважно  $C_9-C_{25}$  аралкілоксигрупу, особливо переважно толілоксигрупу ( $-O-C_6H_4-CH_3$ ) або  $C_9-C_{18}$  аралкілоксигрупу, де

$R^{II}$  в кожному випадку незалежно означає H, фенільну групу або алкільну групу,

w означає число від 2 до 20, переважно від 2 до 17, більш переважно від 2 до 15, особливо переважно від 2 до 13, найбільш переважно від 2 до 10,

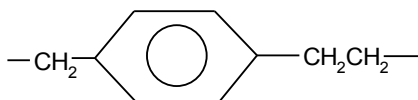
t означає число від 2 до 20, переважно від 3 до 17, більш переважно від 3 до 15, особливо переважно від 4 до 15, найбільш переважно від 4 до 10,

Alk означає розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, заміщену або незаміщену аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/ароматичну вуглеводневу групу з одним зв'язком і з числом атомів вуглецю більше 6, переважно вуглеводневу групу з  $C_7-C_{25}$ , більш переважно з  $C_8-C_{22}$ , особливо переважно з  $C_8-C_{17}$ , найбільш переважно з  $C_{11}-C_{16}$ ,

$R^I$  означає розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/ароматичну вуглеводневу групу з двома зв'язками і з  $C_1-C_{30}$ , яка необов'язково заміщена, або групу простого алкілового ефіру з двома зв'язками.

Група  $(CR^{II})_w$  може являти собою  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(-CH_2-CH_3)-$ ,  $-CH_2-CH(-CH=CH_2)-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(C_6H_5)-CH_2-$  або  $-CH_2-CH(C_6H_5)-$ .

$R^I$  може являти собою  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH(C_2H_5)-$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2(CH_3)CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$  або



Група простого алкілового полієфіру  $O-((CR^{\parallel}_2)_w-O)_t-Alk$  може являти собою  $O-(CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-O)_t-Alk$ ,

5  $O-(CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-O)_t-Alk$ , переважно  $O-(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_t-Alk$ , або  $O-(CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-O)_t-Alk$ .

Група простого алкілового полієфіру  $O-((CR^{\parallel}_2)_w-O)_t-Alk$  може являти собою  $O-(CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-O)_t-Alk$ .

В переважному варіанті група  $O-(CR^{\parallel}_2-CR^{\parallel}_2-O)_t-Alk$  може містити етиленоксидні ланки, наприклад,  $O-(-CH_2-CH_2-O)_t-Alk$ , пропіленоксидні ланки, наприклад,  $O-(-CH(CH_3)-CH_2-O)_t-Alk$  або 10  $O-(-CH_2-CH(CH_3)-O)_t-Alk$ , або бутиленоксидні ланки, наприклад,  $O-(-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-O)_t-Alk$  або  $O-(-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)_t-Alk$ .

Епоксисилани загальної формули I можуть являти собою:

15  $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_2](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_3](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_4](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_5](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_6](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_2](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_3](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_4](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_5](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_6](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6](Me)_2Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6]_2(Me)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_2](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_3](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_4](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_5](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_6](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_2](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_3](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_4](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_5](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_6](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,  
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6](Me)(EtO)Si(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$ ,

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]



[illegible]

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ,  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ,  
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ,  
 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$  або  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ , де алкільні

5 залишки (Alk) можуть бути нерозгалуженими або розгалуженими.

У пропонованих у винаході каучукових сумішах можна використовувати епоксисилани загальної формули I або ж суміші епоксисиланів загальної формули I.

У пропонованих у винаході каучукових сумішах можна використовувати гідролізати, олігомерні або полімерні силоксани і продукти конденсації сполук загальної формули I.

10 Епоксисилани формули I можна додавати в процес змішування в чистому вигляді або же в нанесеному на інертний органічний або неорганічний носій вигляді, а також у попередньо прореагованому з органічним або неорганічним носієм вигляді. Як приклад переважних носіїв можна назвати осажені або пірогенні кремнієві кислоти, воски, термопласти, природні або синтетичні силікати, природні або синтетичні оксиди, зокрема оксид алюмінію, або сажу (технічний вуглець) різних типів. Крім цього епоксисилани формули I можна також додавати в

15 процес змішування у попередньо прореагованому із застосовним наповнювачем вигляді. Як приклад переважних восків можна назвати воски з температурою плавлення, інтервалом температур плавлення або інтервалом температур розм'якшення від 50 до 200 °С, переважно від 70 до 180 °С, особливо переважно від 90 до 150 °С, найбільш переважно від 100 до 120 °С.

20 Застосовні воски можуть являти собою олефінові воски. Застосовні воски можуть містити насичені і ненасичені вуглеводневі ланцюги. Застосовні воски можуть містити полімери або олігомери, переважно бутадієн-стирольний каучук емульсійної полімеризації (Е-СКС) і/або бутадієн-стирольний каучук, одержаний полімеризацією в розчині (Р-СКС). Застосовні воски можуть містити алкани з довгим ланцюгом і/або карбонові кислоти з довгим ланцюгом.

25 Застосовні воски можуть містити співполімер етилену з вінілацетатом і/або полівінілові спирти. Епоксисилани формули I можна додавати в процес змішування у вигляді фізичної суміші з органічною речовиною або фізичної суміші з сумішшю органічних речовин.

Така органічна речовина може являти собою або така суміш органічних речовин може містити полімери або олігомери. Подібні полімери або олігомери можуть являти собою 30 гетероатомвмісні полімери або олігомери, наприклад, співполімер етилену з вініловим спиртом і/або полівінілові спирти. Полімери або олігомери можуть являти собою насичені або ненасичені еластomers, переважно Е-СКС і/або Р-СКС. Температура плавлення, інтервал температур плавлення або інтервал температур розм'якшення суміші з епоксисиланів формули I і органічної речовини або суміші органічних речовин може складати від 50 до 200 °С, переважно від 70 до 35 180 °С, більш переважно від 70 до 150 °С, особливо переважно від 70 до 130 °С, найбільш переважно від 90 до 110 °С.

У пропонованих у винаході каучукових сумішах можна використовувати наступні силікатні або оксидні наповнювачі:

40 - аморфні кремнієві кислоти, одержувані, наприклад, шляхом осадження розчинів силікатів (осажені кремнієві кислоти) або шляхом полумєневого гідролізу галогенідів кремнію (пірогенні кремнієві кислоти). Питома поверхня аморфних кремнієвих кислот (питома поверхня, визначувана методом Брунауєра-Емета-Телера з адсорбції азоту (БЕТ-поверхня)) може складати від 5 до 1000 м<sup>2</sup>/г, переважно від 20 до 400 м<sup>2</sup>/г, а розмір їх первинних частинок може складати від 10 до 400 нм. Кремнієві кислоти при необхідності можуть бути також представлені 45 у вигляді змішаних оксидів з іншими оксидами металів, такими як оксиди Al, оксиди Mg, оксиди Ca, оксиди Ba, оксиди Zn і оксиди титану;

- синтетичні силікати, такі як силікат алюмінію або силікати лужноземельних металів, наприклад силікат магнію або силікат кальцію. БЕТ-поверхня синтетичних силікатів може складати від 20 до 400 м<sup>2</sup>/г, а діаметр їх первинних частинок може складати від 10 до 400 нм;

50 - синтетичні або природні оксиди і гідроксиди алюмінію;

- природні силікати, такі як каолін й інші кремнієві кислоти, які зустрічаються в природі;

- скловолокно і скловолокнисті продукти (скловолокнисті мати, складжугути) або скляні мікрокульки.

В переважному варіанті можна використовувати осажені кремнієві кислоти, одержані 55 осаженням розчинів силікатів, з БЕТ-поверхнею від 20 до 400 м<sup>2</sup>/г. Кількості, в яких можна використовувати аморфні кремнієві кислоти, складають від 5 до 150 мас. частин в кожному випадку в перерахунку на 100 частин каучуку.

Як сажу можна використовувати, наприклад, полумєнову сажу, пічну сажу, газову сажу або термічну сажу. БЕТ-поверхня сажі подібних сортів може складати від 20 до 200 м<sup>2</sup>/г, переважно 60 від 30 до 100 м<sup>2</sup>/г. При необхідності сажа може також містити гетероатоми, такі як Si. Кількості, в

яких можна використовувати сажу, складають від 5 до 150 мас. частин в кожному випадку в перерахунку на 100 частин каучуку.

Зазначені наповнювачі можна використовувати індивідуально або в суміші між собою.

В одному з особливо переважних варіантів каучукові суміші можуть містити силікатні або оксидні наповнювачі в кількості від 10 до 150 мас. частин, при необхідності сумісно з сажею в кількості від 0 до 100 мас. частин, а також епоксисилани формули I в кількості від 1 до 20 мас. частин, в кожному випадку в перерахунку на 100 мас. частин каучуку.

В ще одному особливо переважному варіанті каучукові суміші можуть містити сажу в кількості від 10 до 150 мас. частин, при необхідності сумісно з оксидним наповнювачем в кількості від 0 до 100 мас. частин, а також епоксисилани формули I в кількості від 1 до 20 мас. частин, в кожному випадку в перерахунку на 100 мас. частин каучуку.

Поліакрилатний каучук в пропонованих у винаході каучукових сумішах може являти собою, наприклад, поліакрилатний каучук (АСМ-каучук (еластомерний співполімер акрилових ефірів з невеликою кількістю зшивального мономеру)) або етилен-акрилатний каучук (АЕМ-каучук). АСМ-каучук має високу стійкість до кисню, озону і високих температур і високу стійкість до набряканню в мінеральних оліях, але має високе водопоглинання й погану стійкість до гідролізу. АЕМ-каучук є відомим, наприклад, під торговим найменуванням VAMAC, під яким він випускається фірмою DU PONT. АЕМ-каучук має такі ж самі властивості, що й АСМ-каучук, однак при цьому має кращі міцність і теплостійкість, але гіршу стійкість до дії мінеральних олій.

Пропоновані у винаході каучукові суміші додатково можуть містити натуральний каучук або синтетичні каучуки. Переважні для застосування в цих цілях синтетичні каучуки описані, наприклад, у W. Hofmann в довіднику Kautschuktechnologie, вид-во Genter Verlag, Stuttgart, 1980. До них відносяться, зокрема, полібутадієн (СКД), поліізопрен (СКИ), співполімери стиролу і бутадієну (СКС), наприклад, бутадієн-стирольний каучук емульсійної полімеризації (Е-СКС) або бутадієн-стирольний каучук, одержуваний полімеризацією в розчині (Р-СКС), з вмістом стиролу від 1 до 60 мас. %, переважно від 2 до 50 мас. %, особливо переважно від 10 до 40 мас. %, найбільш переважно від 15 до 35 мас. %, хлоропрен (ХП), співполімери ізобутилену й ізопрену (СКІІ), співполімери бутадієну і акрилонітрилу (СКН) з вмістом акрилонітрилу від 5 до 60 мас. %, переважно від 10 до 50 мас. %, особливо переважно від 10 до 45 мас. %, найбільш переважно від 19 до 45 мас. %, частково або повністю гідрований бутадієн-нітрильний каучук (СКНГ), співполімер етилену з пропіленом і дієновим мономером (СКЕПТ), зазначені вище каучуки, що додатково містять функціональні групи, такі, наприклад, як карбоксигрупи, силанольні групи або епоксигрупи, наприклад, епоксидований натуральний каучук, функціоналізований карбоксигрупами СКН або функціоналізований силанольними групами (-SiOH), відповідно силілалкоксигрупами (-Si-OR) СКС, а також суміші зазначених каучуків.

Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть містити додаткові інгредієнти, такі як пришвидшувачі реакції, антиоксиданти (протистарителі), термостабілізатори, світлостабілізатори, антиозонанти, технологічні добавки, пластифікатори, речовини для підвищення клейкості, пороутворювачі, барвники, пігменти, воски, розріджувачі, органічні кислоти, інгібітори, оксиди металів, а також активатори, такі, наприклад, як тріетаноламін або гексантріол.

Такі додаткові інгредієнти каучукових сумішей можуть являти собою наступні:

- поліетиленгліколь і/або поліпропіленгліколь, і/або полібутиленгліколь з молекулярною масою від 50 до 50000 г/моль, переважно від 50 до 20000 г/моль, більш переважно від 200 до 10000 г/моль, особливо переважно від 400 до 6000 г/моль, найбільш переважно від 500 до 3000 г/моль,

- поліетиленгліколь з кінцевими вуглеводними групами  $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^1}\text{-H}$ , відповідно  $\text{Alk}^1\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^1}\text{-Alk}^1$ ,

- поліпропіленгліколь з кінцевими вуглеводними групами  $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y^1}\text{-H}$ , відповідно  $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y^1}\text{-Alk}^1$ ,

- полібутиленгліколь з кінцевими вуглеводними групами  $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^1}\text{-H}$ ,  $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y^1}\text{-H}$ ,  $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y^1}\text{-Alk}^1$  або  $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y^1}\text{-Alk}^1$ , де  $y^1$  означає число в середньому від 2 до 25, переважно в середньому від 2 до 15, особливо переважно в середньому від 3 до 8 і від 10 до 14, найбільш переважно в середньому від 3 до 6 і від 10 до 13, а  $\text{Alk}^1$  означає розгалужений або нерозгалужений, незаміщений або заміщений, насичений або ненасичений вуглеводень з числом атомів вуглецю від 1 до 35, переважно від 4 до 25, більш переважно від 6 до 20, особливо переважно від 10 до 20, найбільш переважно від 11 до 14,

- етерифікований поліетиленгліколем, поліпропіленгліколем, полібутиленгліколем або їх сумішами неопентилгліколь  $\text{HO-CH}_2\text{-C(Me)}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , пентаеритрит  $\text{C(CH}_2\text{-OH)}_4$  або

триметилпропан  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{-OH})_3$ , при цьому кількість повторюваних ланок етиленгліколю, пропіленгліколю і/або бутіленгліколю в етерифікованих поліолах може складати від 2 до 100, переважно від 2 до 50, особливо переважно від 3 до 30, найбільш переважно від 3 до 15.

5 Для обчислення середнього значення  $y^I$  можна співвідносити аналітично визначувану кількість поліалкіленглікольних ланок з аналітично визначуваною кількістю  $-\text{Alk}^I$  [тобто (кількість поліалкіленглікольних ланок)/(кількість  $-\text{Alk}^I$ )]. Для визначення таких кількостей можна використовувати, наприклад, спектроскопію ядерного резонансу  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$ .

Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть містити інші силани.

10 До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, належать меркаптоорганілсилани, що містять етоксисилільні групи, і/або тіоціанатоорганілсилани, що містять етоксисилільні групи, і/або блоковані меркаптоорганілсилани, що містять етоксисилільні групи, і/або полісульфідні алкоксисилани, що містять етоксисилільні групи.

15 До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, відносяться далі меркаптоорганілсилани, що містять триетоксисилільні групи, і/або тіоціанатоорганілсилани, що містять тріетоксисилільні групи, і/або блоковані меркаптоорганілсилани, що містять триетоксисилільні групи, і/або полісульфідні алкоксисилани, що містять триетоксисилільні групи.

20 До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, відносяться, зокрема, меркаптоорганіл(алкоксисилани) з  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-O-}$  або  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-}$  групою у атому кремнію.

25 До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, відносяться, зокрема, блоковані меркаптоорганіл(алкоксисилани) з  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-O-}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-O-}$  або  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-}$  групою у атому кремнію.

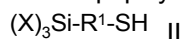
До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, відносяться, зокрема, блоковані меркаптоорганіл(алкоксисилани) з біфункціональними спиртами (діолами) у атому кремнію (наприклад, продукт NXT LowV або NXT Ultra-LowV фірми General Electric).

30 До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, відносяться, зокрема, полісульфідні алкоксисилани формули  $\text{EtO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_2(\text{OEt})$ ,  $\text{EtO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_2(\text{OEt})$  або  $\text{EtO-Si}(\text{Me})_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_2(\text{OEt})$ .

35 До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, відносяться, зокрема, 3-меркаптопропіл(тріетоксисилан) (наприклад, продукт Si 263 фірми Evonik Industries AG), 3-тіоціанатопропіл(тріетоксисилан) (наприклад, продукт Si 264 фірми Evonik Industries AG), бис-(тріетоксисилілпропіл)полісульфід (наприклад, продукт Si 69 фірми Evonik Industries AG), бис-(тріетоксисилілпропіл)дисульфід (наприклад, продукт Si 266 фірми Evonik Industries AG).

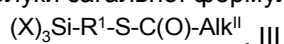
40 До інших силанів, які можна додавати до пропонованих у винаході каучукових сумішей, відносяться, зокрема, меркаптоорганілсилани, що містять алкілполієфіроспирти (наприклад, продукт Si 363 фірми Evonik Industries AG), і/або тіоціанатоорганілсилани, що містять алкілполієфіроспирти, і/або блоковані меркаптоорганілсилани, що містять алкілполієфіроспирти, і/або полісульфідні силани, що містять алкілполієфіроспирти.

45 Меркаптоорганілсилани, що містять алкілполієфіроспирти, можуть являти собою сполуки загальної формули II



в якій щонайменше один X означає групу простого алкілового полієфіру.

50 Блоковані меркаптоорганілсилани, що містять алкілполієфіроспирти, можуть являти собою сполуки загальної формули III



в якій щонайменше один X означає групу простого алкілового полієфіру, а  $\text{Alk}^{\text{II}}$  означає розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, заміщену або незаміщену аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/ароматичну вуглеводневу групу з одним зв'язком, переважно вуглеводневу групу з  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ , більш переважно з  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ , особливо переважно з  $\text{C}_7\text{-C}_{17}$ , найбільш переважно з  $\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$ .

Зазначені вище додаткові інгредієнти каучукових сумішей можна застосовувати в звичайних кількостях, що серед іншого залежать від призначення каучукової суміші. Як правило, такі кількості залежно від застосовної технологічної добавки складають від 0,001 до 50 мас. %,

переважно від 0,001 до 30 мас. %, особливо переважно від 0,01 до 30 мас. %, найбільш переважно від 0,1 до 30 мас. %, в перерахунку на масу каучуку (част./100 част. каучуку).

Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть являти собою вулканізовані сіркою каучукові суміші.

5 Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть являти собою змішувані перексидом каучукові суміші.

Як зшивні агенти можна використовувати сірку або сполуки-донори сірки. Сірку можна використовувати в кількості від 0,1 до 10 мас. %, переважно від 0,1 до 5 мас. %, в перерахунку на масу каучуку.

10 Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть, крім того, містити пришвидшувачі вулканізації.

Пришвидшувачі вулканізації можна використовувати в кількості від 0,1 до 10 мас. %, переважно від 0,1 до 5 мас. %, в перерахунку на масу застосовного каучуку.

Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть також містити

15 (Г) тіурамсульфід і/або карбамат як пришвидшувач і/або відповідні цинкові солі,

(Д) при необхідності азотвмісний співактиватор і

(Е) при необхідності інші інгредієнти,

(Ж) при необхідності інші пришвидшувачі.

20 Далі об'єктом винаходу є спосіб приготування пропонованих у винаході каучукових сумішей, який відрізняється тим, що між собою змішують щонайменше один поліакрилатний каучук, щонайменше один силікатний або оксидний наповнювач або сажу і щонайменше один епоксисилан.

Епоксисилан може являти собою при цьому епоксисилан загальної формули I.

Пропонований у винаході спосіб можна проводити при температурі вище 25 °С.

25 Пропонований у винаході спосіб можна проводити при температурі в межах від 80 до 200 °С, переважно від 100 до 180 °С, особливо переважно від 110 до 160 °С.

Пропонований у винаході спосіб можна проводити в безперервному або періодичному режимі.

30 Епоксисилан загальної формули I, а також наповнювачі можна додавати при температурі суміші в межах від 100 до 200 °С. Однак їх можна додавати і при менших температурах, що складають від 40 до 100 °С, наприклад, разом з додатковими інгредієнтами каучукових сумішей.

35 Процес змішування каучуків з наповнювачем, з можливо використовуваними додатковими інгредієнтами каучукових сумішей і з епоксисиланом загальної формули I можна проводити в звичайних змішувальних пристроях, таких як вальці, гумозмішувачі закритого типу і шнекові змішувачі. Звичайно такі каучукові суміші можна приготувати в гумозмішувачах закритого типу, при цьому спочатку на одній або декількох послідовних термомеханічних стадіях змішування каучуки, наповнювач, епоксисилан загальної формули I й інші додаткові інгредієнти каучукових сумішей змішують при температурі в інтервалі від 100 до 170 °С. При цьому послідовність і момент додавання окремих компонентів можуть мати вирішальний вплив на властивості 40 одержуваної каучукової суміші. Потім одержану таким шляхом суміш можна змішувати зі зшивальними агентами, звичайно у змішувачі закритого типу або на вальцях при температурі в інтервалі від 40 до 110 °С, з одержанням невулканізованої каучукової суміші, так званої сирої суміші, яку піддають подальшій переробці на наступних технологічних стадіях, таких, наприклад, як формування і вулканізація.

45 Вулканізацію пропонованих у винаході каучукових сумішей можна проводити при температурі в інтервалі від 80 до 200 °С, переважно від 130 до 180 °С, при необхідності під тиском в межах від 10 до 200 бар.

Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть використовуватися для виготовлення формованих виробів або екструдатів, наприклад, для виготовлення деталей і елементів 50 пневматичних підвісок, пневматичних шин, протекторів шин, оболонок жильників, шлангів, привідних пасів, конвеєрних стрічок, покриттів для різних валків, покриттів, взуттєвих підошов, ущільнювальних елементів, таких, наприклад, як ущільнювальні кільця, і амортизувальних, відповідно елементів для віброгасіння.

55 Далі об'єктом винаходу є формовані вироби, що виготовляють з пропонованої у винаході каучукової суміші шляхом вулканізації.

Перевага пропонованих у винаході каучукових сумішей полягає в наявності у них покращених динамічних властивостей.

Приклади

В каучукових сумішах використовують наступні сполуки:

3-гліцидилоксипропілтриметоксисилан, що являє собою продукт, що випускається під найменуванням DYNASILAN GLYMO фірмою EVONIK Industries;

3-гліцидилоксипропілтріетоксисилан, що являє собою продукт, що випускається під найменуванням DYNASILAN GLYEO фірмою EVONIK Industries;

5 амінопропілтріетоксисилан, що являє собою продукт, що випускається під найменуванням DYNASILAN AMEO фірмою EVONIK Industries;

сажа N 339 згідно з ASTM, що являє собою продукт, що випускається під найменуванням Corax N 339 фірмою Orion Engineered Carbons;

10 сажа N 660 згідно з ASTM, що являє собою продукт, що випускається під найменуванням Corax N 660 фірмою Orion Engineered Carbons;

сажа N 550 згідно з ASTM, що являє собою продукт, що випускається під найменуванням Corax N 550 фірмою Orion Engineered Carbons.

Приклад 1: Каучукові суміші

15 Основний склад каучукових сумішей наведений нижче в таблиці 1. При цьому величина "част./100 част, каучуку" являє собою масову частку відповідного компонента в перерахунку на 100 частин використовуюваного сирого каучуку.

Загальний спосіб приготування каучукових сумішей і одержання їх вулканізаторів описаних у довіднику "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, вид-во Hanser Verlag, 1994.

Таблиця 1

Склад каучукових сумішей

	Додавана кількість [част./100 частин каучуку]
Стадія 1	
Hytemp AR 71 (ACM)	100
Struktol WB 222	2
Rhenofit OCD-SG	2
Vulkanol 81	5
Стеаринова кислота	2
Наповнювач	варійована
Силан	ізомерна
Стадія 2	
Суміш зі стадії 1	
Rhenofit Na-stearat 80	3,5
Сірка	0,4

20

Полімер Hytemp AR 71 являє собою поліакрилатний каучук з в'язкістю за Муні від 42 до 54, що випускається фірмою Zeons Chemicals.

Продукт Ultrasil 360 являє собою кремнієву кислоту, що випускається фірмою EVONIK Industries.

25

Продукт Struktol WB 222 являє собою безводну суміш з високомолекулярних аліфатичних ефірів жирних кислот і з продуктів конденсації, що випускається фірмою Struktol Company of America, продукт Rhenofit OCD-SG являє собою октилований дифеніламін, що випускається фірмою RheinChemie, а продукт Vulkanol 81 являє собою суміш зі складних тіоефірів і з ефірів карбонових кислот, що випускається фірмою Lanxess. Продукт Rhenofit Na-stearat 80 являє собою зв'язаний з кремнієвою кислотою стеарат натрію, що випускається фірмою RheinChemie.

30

Каучукові суміші готують в гумозмішувачі закритого типу, використовуючи обладнання й умови, зазначені нижче в таблиці 2.

Таблиця 2

Стадія 1

Технологічне обладнання й режими	
змішувач	Werner & Pfleiderer, тип E
частота обертання	90 хв. <sup>-1</sup>
зусилля пуансона	5,5 бара
номінальний об'єм	1,58 л

Продовження таблиці 2

ступінь завантаження	0,55
температура потоку	90 °C
Процес змішування	
з 0-ої по 1-у хвилину	полімер, кремнієва кислота, силан
з 1-ої по 5-у хвилину	очищення, стеаринова кислота, Vulkanox, Vulkanol, Struktol
на 5-ій хвилині	вивантаження, змішування безпосередньо на вальцях
Температура суміші	140-150 °C
Зберігання	-
Стадія 2	
Технологічне обладнання й режими	
змішувач	вальці (діаметр валків 150 мм, довжина 350 мм)
температура потоку	50 °C
Процес змішування	
з 0-ої по 2-у хвилину	суміш зі стадії 1, утворення шкірки й охолодження
з 2-ої по 8-у хвилину	Rhenofit, сірка
	підрізання 3 рази зліва, 3 рази справа і пропускання 3 рази при вузькому проміжку між валками, 3 рази при широкому проміжку між валками і наприкінці видалення шкірки
Температура суміші	близько 70 °C

Вулканізацію проводять при 160 °C протягом 30 хв., після чого вулканізатор витримують протягом 2 год. при 180 °C.

Гумовотехнічні властивості досліджують за методами, представленими в таблиці 3.

5

Таблиця 3

Випробування фізичних властивостей	Стандарт/технічні умови
В'язкість за Муні МБ 1+4, 100 °C, 3-я стадія	DIN 53523/3, ISO 667
Випробування на аналізаторі перероблювання гум RPA	режим циклічної зміни величини деформації ("strain sweep"): T=60 °C, мінімальне подовження 0,28 %, максимальне подовження 42 %, частота: 1,6 Гц
Випробування на реометрі MDR	DIN 53529/3, ISO 6502
Твердість A за Шором, 23 °C (SH)	DIN 53505
Міцність при розриванні зразку з надрізом, штамп B	DIN ISO 34

Результати дослідження властивостей каучукових сумішей представлені нижче в таблицях 4а і 4б.

Таблиця 4а

Наповнювач/силан		Суміш I за винах.	Порівн. суміш 1	Суміш 2 за винах.	Порівн. суміш 2	Суміш 3 за винах.	Порівн. суміш 3	Суміш 4 за винах.	Порівн. суміш 4	Порівн. суміш 5
Наповнювач		ULTRA SIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	CORA X	CORA X
		360	360	360	360	360	360	360	N 339	N 660
Кількість наповнювача	част./100 част. каучуку	50	50	50	40	40	30	30	50	50
Силан		GLYMO	AMEO	GLYE O	AMEO	GLYE O	AMEO	GLYE O	-	-

10

Продовження таблиці 4а

Кількість силану	част./100 част. каучуку	3,20	3,00	3,80	2,40	3,04	1,80	2,28	-	-
МБ(1+4) при 100 °С, 1-я стадія	ЕМ	40	86	41	84	37	77	35	65	43
МБ(1+4)при 100 °С, 2-я стадія	ЕМ	38	85	41	78	38	73	35	62	41
Під вулканізація, що визначається за зміною в'язкості за Муні										
Час підвулканізації t	хв.	42,4	3,8	22,4	22,1	23,3	28,5	26,7	28,2	33,5
MDR: 165 °С; 0,5°										
M <sub>L</sub>	дН•м	1,3	2,7	1,4	3,8	1,1	2,6	0,9	2,8	1,5
M <sub>H</sub>	дН•м	8,8	14,0	11,0	12,4	8,6	9,9	5,3	12,2	8,1
Зміна обертового моменту	дН•м	7,5	11,2	9,6	8,6	7,5	7,3	4,4	9,4	6,6
t <sub>10</sub> %	хв	6,3	0,8	5,7	0,6	5,8	0,7	5,6	4,2	4,9
t <sub>20</sub> %	хв	10,9	1,3	9,2	1,3	9,4	1,5	9,6	8,2	8,0
t <sub>90</sub> %	хв	47,0	9,8	41,2	24,4	42,7	23,8	46,1	41,9	40,8
t <sub>80</sub> %-t <sub>20</sub> %	хв	27,5	5,6	23,0	14,3	23,9	13,9	27,2	24,3	23,2

Таблиця 4б

Наповнювач/силан		Суміш 1 за винах.	Порівн. суміш 1	Суміш 2 за винах.	Порівн. суміш 2	Суміш 3 за винах.	Порівн. суміш 3	Суміш 4 за винах.	Порівн. суміш 4	Порівн. суміш 5
Наповнювач		ULTRA SIL	ULTRASIL	ULTRASIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	ULTRA SIL	CORAX	CORAX
		360	360	360	360	360	360	360	N 339	N 660
Кількість наповнювача	част./100 част. каучуку	50	50	50	40	40	30	30	50	50
Силан		GLYMO	AMEO	GLYEO	AMEO	GLYEO	AMEO	GLYEO	-	-
Кількість силану	част./100 част. каучуку	3,20	3,00	3,80	2,40	3,04	1,80	2,28	-	-
Циклічна зміна деформації 28 % ↔ 42 % при випробуванні на RPA-аналізаторі, невулканізована суміш										
макс. модуль зсуву	[МПа]	0,42	0,6	0,43	0,64	0,34	0,45	0,27	1,28	0,52
хв. модуль зсуву	[МПа]	0,2	0,3	0,21	0,34	0,19	0,27	0,17	0,25	0,19
Макс. коефіцієнт втрат tg δ	--	0,390	0,317	0,384	0,295	0,347	0,291	0,311	0,428	0,354
Коефіцієнт втрат tg δ при 7 %	--	0,276	0,193	0,277	0,179	0,256	0,178	0,240	0,383	0,287
Циклічна зміна деформації 28 % ↔ 100 % при випробуванні на RPA-аналізаторі, вулканізація										
макс. модуль зсуву	[МПа]	0,77	1,34	0,79	1,1	0,58	0,8	0,39	2,85	0,86
хв. модуль зсуву	[МПа]	0,53	1,04	0,61	0,67	0,46	0,48	0,29	0,55	0,36
Макс. коефіцієнт втрат tg δ	--	0,086	0,150	0,068	0,175	0,083	0,172	0,074	0,300	0,157
Коефіцієнт втрат tg δ при 7 %	--	0,077	0,051	0,052	0,058	0,048	0,049	0,058	0,277	0,149

При використанні аміносилану не вдалося одержати гарну шкірку, оскільки в деяких місцях вона була майже "пухкою".

- 5 Каучукові суміші з епоксисиланами за винятком динамічних властивостей мають аналогічні резинотехнічні властивості, що й каучукові суміші з сажею. Оптимальний показник подовження при розриванні досягається при використанні кремнієвої кислоти в кількості 40 част./100 част. каучуку. Однак епоксисиланвмісні каучукові суміші проявляють явні переваги перед каучуковими сумішами з сажею у випробуванні з відскакуванням кульки і в випробуванні з визначення коефіцієнту діелектричних втрат tg δ при аналізі вулканізованих каучукових сумішей на RPA-аналізаторі. У випробуванні з відскакуванням кульки досягається 50 % - не покращення
- 10



у порівнянні з каучуковою сумішшю, що містить сажу N 339, і 20 % - не покращення у порівнянні з каучуковою сумішшю, що містить сажу N 660.

Приклад 2: Каучукові суміші

- 5 Основний склад каучукових сумішей наведений нижче в таблиці 5. При цьому величина "част./100 част., каучуку" являє собою масову долю відповідного компонента в перерахунку на 100 частин використовуваного сирого каучуку.

Таблиця 5

Склад каучукових сумішей

	Додавана кількість [част./100 частин каучуку]
Стадія 1	
Hytemp AR71 (ACM)	100
Struktol WB 222	2
Rhenofit OCD-SG	2
Vulkanol 81	5
Стеаринова кислота	2
Наповнювач	варійована
Силан	ізомольарна
Стадія 2	
Суміш зі стадії 1	
Rhenofit Na-stearat	3,5
80	
Сірка	0,4

Хімічні продукти зазначені в прикладі 1.

- 10 Сажа являє собою сажу широко використовуваних у каучуковій промисловості марок N 339, N 550 і N 660. Каучукові суміші готують у гумозмішувачі закритого типу, використовуючи обладнання й умови, зазначені нижче в таблиці 6.

Таблиця 6

Стадія 1

Технологічне обладнання й режими	
змішувач	Тип закритого гумозмішувача: Harburg-Freudenberger GK 0,3E
частота обертання	75 хв. <sup>-1</sup>
зусилля пуансона	5 бар
номінальний об'єм	0,3 л
ступінь завантаження	0,8
температура потоку	70 °C
Процес змішування	
з 0-ої по 1-у хвилину	полімер, кремнієва кислота, силан
з 1-ої по 6-у хвилину	стеаринова кислота, Vulkanox, Vulkanol, Struktol (2-кратне вентильовання)
на 6-ій хвилині	вивантаження, безпосередньо утворення шкірки на вальцях шляхом 2-кратного пропускання між валками й видалення шкірки
Температура суміші	140-150 °C
Зберігання	-
Стадія 2	
Технологічне обладнання й режими	
змішувач	Тип закритого гумозмішувача: Harburg-Freudenberger GK 0,3E
частота обертання	25 хв. <sup>-1</sup>
зусилля пуансона	5 бар
номінальний об'єм	0,3 л
ступінь завантаження	0,9

Продовження таблиці 6

температура потоку	50 °C
Процес змішування	
з 0-ої по 1-у хвилину	суміш зі стадії 1
з 1-ої по 3-у хвилину	Rhenofit, сірка
	вивантаження, безпосередньо утворення шкірки на вальцях шляхом 3-кратного пропускання між валками і видалення шкірки, після чого пропускання 3 рази при широкому проміжку між валками й видалення шкірки
Температура суміші	близько 80 °C

Вулканізацію проводять при 160 °C протягом 30 хв., після чого вулканізатор витримують протягом 2 год. при 180 °C.

5 Гумотехнічні властивості досліджують за методами, представленими в таблиці 7.

Таблиця 7

Випробування фізичних властивостей	Стандарт/технічні умови
В'язкість за Муні МБ 1+4, 100 °C, 3-я стадія	DIN 53523/3, ISO 667
Випробування на динамічному механічному аналізаторі DMA	режим циклічної зміни температури: T від -60 до 160 °C, частота: 10 Гц
Випробування на реометрі MDR	DIN 53529/3, ISO 6502
Твердість A за Шором, 23 °C (SH)	DIN 53505
Випробування на розтягнення	DIN 53504
Еластичність за відскакуванням	DIN 53512

Результати дослідження властивостей каучукових сумішей представлені нижче в таблиці 8 і в графічному вигляді на доданому до опису кресленні (залежність температури від коефіцієнта tg δ).

10

Таблиця 8

		Суміш 5 за винаход.	Порівн. суміш 6	Суміш 6 за винаход.	Суміш 7 за винаход.	Суміш 8 за винаход.	Порівн. суміш 7	Порівн. суміш 8	Порівн. суміш 9
Наповнювач		ULTRASIL 360	ULTRASIL 360	CORAX N 339	CORAX N550	CORAX N 660	CORAX N 339	CORAX N 550	CORAX N 660
Кількість наповнювача	част./100 част., каучуку	40	40	50	50	50	50	50	50
Силан		GLYEO	-	GLYEO	GLYEO	GLYEO	-	-	-
Кількість силану	част./100 част., каучуку	3,04	-	3,8	3,8	3,8	-	-	-
МБ (1+4)	ЕМ 100 °C	47,6	35,7	59,4	43,3	40,7	56,2	46,8	41,3
M <sub>L</sub>	дН•м 160 °C, 60 хв.	2,03	1,25	2,41	1,65	1,47	2,65	1,89	1,60
M <sub>H</sub>	дН•м	9,51	8,78	11,78	7,45	7,25	8,54	6,40	5,76
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	дН•м	7,48	7,53	9,37	5,80	5,78	5,89	4,51	4,16
T10 %	хв.	6,96	1,97	2,19	5,02	4,60	1,60	5,51	5,02
t90 %	хв.	47,76	38,26	46,13	46,11	44,27	48,36	47,32	47,37
Еластичність за відскакуванням	при 60 °C	59,2		42,6	47,8	53	36,2	47	48,8
Еластичність за відскакуванням	при кімнатній температурі	8,8	6	8,4	8,3	8,9	7,6	7,6	7,4
Твердість за Шором		50	46	60	53	50	57	50	47

Продовження таблиці 8

Випробування на поздовжнє розтягнення, стрижнеподібний зразок	$\sigma_R$	H/мм <sup>2</sup>	10,1	9,6	14,5	12,2	11,7	12,6	10	9,1
	$\epsilon_R$	%	282,6	406,6	396,7	393,8	385,3	496,6	467,3	487,8
	$\sigma_{050}$	H/мм <sup>2</sup>	0,9	0,6	1,2	1	0,9	0,9	0,7	0,6
	$\sigma_{100}$	H/мм <sup>2</sup>	2,5	1,2	2,3	2,4	2,2	1,4	1,6	1,2
	$\sigma_{200}$	H/мм <sup>2</sup>	7,3	3,3	6,9	7,3	6,9	3,7	4,6	3,4
	$\sigma_{300}$	H/мм <sup>2</sup>		5,9	11,6	10,6	10	7,1	7,3	5,7
	$\sigma_{400}$	H/мм <sup>2</sup>		9,25	14,5	12,28		10,17	9,17	7,65

При порівнянні між собою каучукових сумішей, що містять сажу з епоксисиланом Glyeo і без нього можна виявити явно підвищену еластичність за відскакуванням при 60 °С у каучукових сумішей з епоксисиланом Glyeo. Окрім цього у каучукових сумішей, що містять сажу з силаном коефіцієнт tg  $\delta$ , характеристика зміни якого представлена на доданому до опису кресленні, є явно нижче, ніж у каучукових сумішей без силану. Подібна тенденція найбільш виражена у каучукової суміші, що містить сажу N 339.

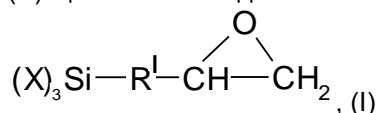
#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Каучукові суміші, які **відрізняються** тим, що вони містять:

(А) щонайменше один АСМ-поліакрилатний каучук,

(Б) щонайменше один силікатний або оксидний наповнювач або сажу і

(В) щонайменше один епоксисилан формули I



в якій

X означає -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> являє собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/ароматичну C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>вуглеводневу групу з двома зв'язками, яка необов'язково заміщена, або групу простого алкілового ефіру з двома зв'язками.

2. Каучукові суміші за п. 1, які **відрізняються** тим, що епоксисилан загальної формули I являє собою (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub> або (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>.

3. Каучукові суміші за п. 1 або 2, які **відрізняються** тим, що епоксисилан являє собою суміш епоксисиланів загальної формули I.

4. Каучукові суміші за п. 1, які **відрізняються** тим, що епоксисилан нанесений на інертний органічний або неорганічний носій або представлений у попередньо прореагованому з органічним або неорганічним носієм вигляді.

5. Каучукові суміші за п. 1, які **відрізняються** тим, що вони містять додатковий силан.

6. Каучукові суміші за п. 1, які **відрізняються** тим, що вони містять:

(Г) тіурамсульфід і/або карбамат як пришвидшувач, і/або відповідні цинкові солі,

(Д) при необхідності азотвмісний співактиватор і

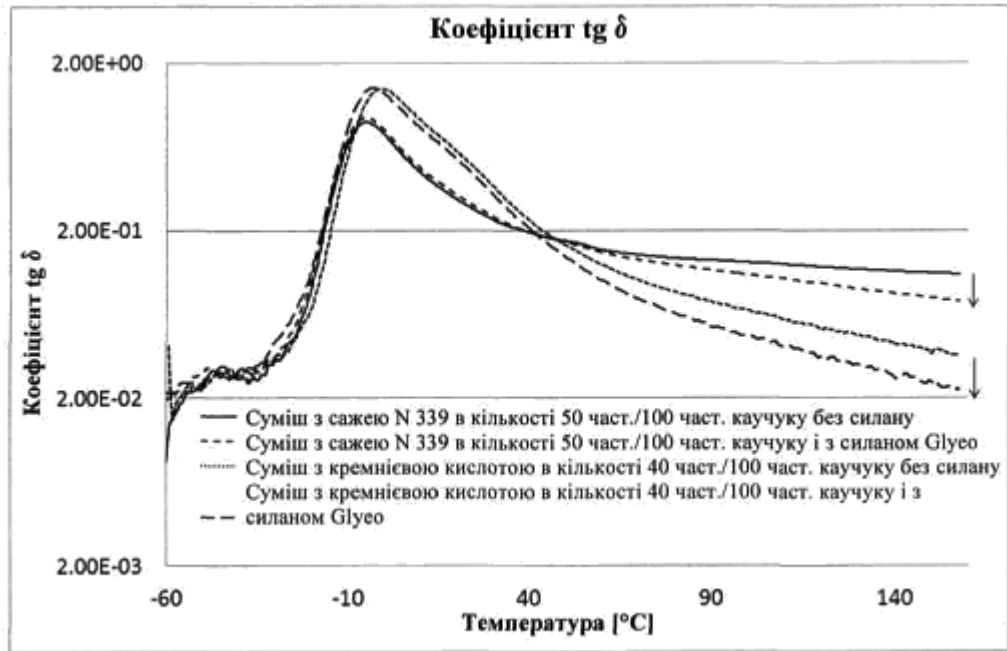
(Е) при необхідності інші інгредієнти,

(Ж) при необхідності інші пришвидшувачі.

7. Спосіб приготування каучукових сумішей за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що між собою змішують щонайменше один АСМ-поліакрилатний каучук, щонайменше один силікатний або оксидний наповнювач або сажу і щонайменше один епоксисилан формули I.

8. Застосування каучукових сумішей за будь-яким з пп. 1-6 для виготовлення формованих виробів.

9. Застосування каучукових сумішей за будь-яким з пп. 1-6 в деталях і елементах пневматичних підвісок, пневматичних шинах, протекторах шин, оболонках жильників, шлангах, привідних пасаж, конвеєрних стрічках, покриттях для різних валків, покришках, взуттєвих підшвах, ущільнювальних кільцях і амортизувальних, відповідно, елементах для віброгасіння.



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601