



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54290 (13) A

(51) 7 C08K5/06, C08K5/03

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПРОМОТОРУ АДГЕЗІЇ

1

(21) 2002075742

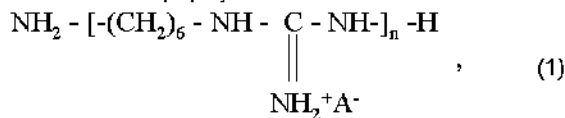
(22) 11 07 2002

(24) 17 02 2003

(46) 17 02 2003, Бюл. № 2, 2003 р.

(72) Кутяніна Валентина Степанівна, Леванюк
Олександр Костянтинович, Терещук Марина Ми-
колаївна

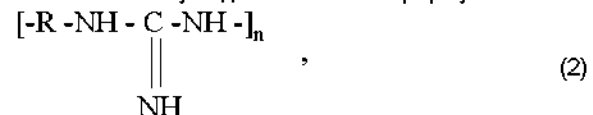
(73) Кутяніна Валентина Степанівна

(57) Спосіб одержання промотору адгезії для гум
шляхом сплавлення гексахлор-п-ксилолу, захисно-
го воску, поверхнево-активної речовини в
співвідношенні (70-90) (30-10) (0,5-1,0) та
інгібітора виділеного хлористого водню, який
відрізняється тим, що в якості останнього вико-
ристовують полігексаметиленгуанідин, або його
солі загальної формули

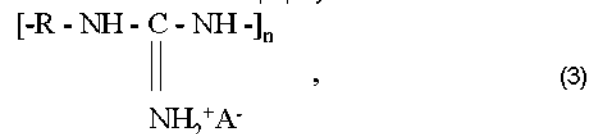
2

де $n=2-80$, $\text{A}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$, Cl , H_2PO_4 , HCO_3 , NO_3 ,

або поліаміногуанідини загальної формули

де $n=2-80$, $\text{R} = [-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}]_m - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, $m=1-8$,

або їх солі загальної формули

де $n=2-80$, $\text{R} = [-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}]_m - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, $m=1-8$, $\text{A} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$, Cl , H_2PO_4 , HCO_3 ,

в концентрації 0,3-15,0 мас. % від маси продукту

Винахід відноситься до промисловості інгредієнтів гумових сумішей, а саме до одержання композиційних промоторів адгезії гум до армуючих матеріалів

Відоме використання гексахлор-п-ксилолу (ГХПК) з метою підвищення адгезії гум до текстильних кордів, (автор, свід. СССР № 872533, МКИ⁴ С 08 L 9/00, С 08 K 3/03, «Вулканизуемая резиновая смесь на основе ненасыщенного каучука», авт. Шмурак И Л. і др., № БИ №38, 1981). Однак ГХПК має високу схильність до злежування, що затрудняє процеси його зберігання та автоматичного розважування в гумозмішувальне обладнання.

З метою усунення цього недоліку були розроблені способи одержання промоторів Гексолу 3В - сплавленням гексахлор-п-ксилолу та захисного воску в співвідношенні 80/20 (Шмурак И Л., Алексеев И К., Аннушкин Н Г., Митропольская Р М. Повышение прочности связи корда с резиной и оптимизация рецептуры пропиточных составов и резин // Каучук и резина -1992 - №2 - С 21-22), та

Гексолу ХПІ змішуванням розплаву ГХПК, що містить хлорований поліетилен з захисним воском та поверхнево-активною речовиною (ПАР) Са-сульфонопом, що застосовується для покращення гумових сумішей (Альясов Р С., Дорожкін В П., Зеленова В Н. Производственные исследования модификаторов на основе гексахлорпарахлорилла // Производство и использование эластомеров - 2001 - №4 - С 14-19).

Недоліком вищезгаданих промоторів адгезії є виділення при термічному розкладі ГХПК хлорвмісних речовин, а насамперед хлористого водню, який кородує обладнання в процесах виготовлення гумових сумішей та їх переробки.

Для усунення даного недоліку був розроблений спосіб одержання промотору адгезії Гексолу 3ВІ - сплавленням гексахлор-п-ксилолу, захисного воску, ПАР - Са-сульфонолу та інгібітору виділеного хлористого водню - уротропіну в співвідношенні (80-85) (20-15) (0,5-1,0) (0,5-1,0) - прототип (Кандьшин К Л.

(13) A

(11) 54290

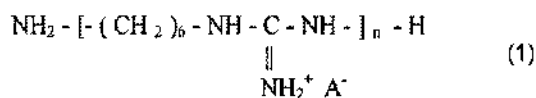
(19) UA

Гексахлор-п-ксилол в резинах опыт и перспективы // Каучук и резина -1999 - №6 -С 30-34)

При здійсненні відомого способу одержання промотору адгезії останній одержують недостатньо високої якості, що виявляється в недостатньо високому рівні підвищення адгезії гум до текстильних та латуньованих металокордів та стійкості адгезійного зв'язку до різних режимів старіння

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу одержання промотору адгезії з більш високим технічним результатом, а саме - покращення якості цільового продукту, що проявляється в більшому в порівнянні з прототипом підвищенні міцності зв'язку гум з текстильними та латуньованими металокордами при нормальних умовах та після старіння в різних режимах. Ознаками прототипу, які співпадають з суттєвими ознаками винаходу, що заявляється, є сплавлення гексахлор-п-ксилолу, захисного воску, поверхнево-активної речовини та інгібітору виділеного хлористого водню

Задача вирішується тим, що заявляється композиційний промотор адгезії одержують шляхом сплавлення гексахлор-п-ксилолу, захисного воску, ПАР в співвідношенні (70-90) (30-10) (0,5-1,0) та інгібітору виділеного хлористого водню, в якості якого використовують азотовмісний полімер полігексаметиленгуанідин, або його солі загальної формули



де $n = 2-90$, $\text{A} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$, Cl , H_2PO_4 , HCO_3 , NO_3 , або поліаміногуанідини загальної формули



де $n = 2-90$,
 $\text{R} = [- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}]_m - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, $m = 1-8$,
 або їх солі загальної формули



де $n = 2-90$,
 $\text{R} = [- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}]_m - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, $m = 1-8$,
 $\text{A} = \text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$, HCO_3 , Cl

В концентрації 0,3-15,0 мас % від маси продукту

Спосіб, який заявляється, дозволяє отримувати композиційні промотори, що характеризується більшою адгезійною активністю до текстильних та латуньованих металокордів. Це досягається завдяки використанню в їх складі азотовмісних полімерів, які, крім поглинання виділеного хлористого водню та усунення корозії обладнання, додатково виявляють здатність підвищення адгезії гум до текстильних та металевих армуючих матеріалів

Оптимальною концентрацією азотовмісного полімеру у складі композиційних промоторів адгезії є 0,3-15,0 мас % від маси готового продукту

Якщо в складі композиційного промотора адгезії використовувати азотовмісні полімери фор-

мул 1-3 у кількості, нижче меж, що заявляються, погіршуються адгезійні властивості модифікованих гум. Підвищення концентрації азотовмісних полімерів формул 1-3 вище меж, що заявляються, не призводить до суттєвого покращення адгезійних властивостей гум при підвищеній витраті дефіцитної сировини високої вартості

Згідно даним, які має заявник, сукупність істотних ознак, що заявляються, які характеризують суть винаходу, не відома з рівня техніки. Отже, винахід відповідає критерію "новизна"

В результаті проведеного аналізу встановлено, що властивості ознак способу, що заявляється, не збігаються з властивостями аналогів, що виявлені, додаткову класифікацію ознак, які заявлені, виконати не можливо. Отже, ознаки, які заявляються, відповідають визначенню "відмінні ознаки"

Суть винаходу, який заявляється, не впливає для спеціаліста явним чином з відомого рівня техніки. Сукупність ознак, які характеризують відомі рішення відмінних ознак дозволяє одержати новий технічний результат. Отже, винахід, який заявляється, відповідає критерію "винахідний рівень"

Винахід ілюструють наступні приклади

В нержавіючу місткість з мішалкою вводять 85г гексахлор-п-ксилолу (ТУ 2471001-00209906-93), 15г захисного воску ЗВП (ТУ 38 1011290-90). Введені компоненти при постійному перемішуванні нагрівають до 110°C, а потім засипають 0,5г ПАР, конкретно Са-сульфону та 3,0г азотовмісного полімеру, конкретно полігексаметиленгуанідинстеарату. Відключають обігрів, перемішують отриману масу протягом 10 хвилин, а потім її вивантажують

Аналогічно готуються промотори адгезії, що заявляються, з іншим співвідношенням вказаних компонентів

В якості азотовмісного полімеру може використовуватися полігексаметиленгуанідин, або його солі загальної формули (1), конкретно - гідрохлорид (ТУ 9392-001-32863622-99), або стеарат, або гідрофосфат, або гідрокарбонат, або нітрат, або поліаміногуанідини з $m = 1-8$ загальної формули (2), або їх солі загальної формули (3), конкретно - гідрохлориди, або стеарати, або гідрофосфати, або гідрокарбонати

В якості прототипу застосовують промотор адгезії гексол ЗВІ (ТУ 2471-007-00209906-95), який містить гексахлор-п-ксилол, захисний віск ЗВП, Са-сульфону та уротропін в якості інгібітору виділеного хлористого водню

Для оцінки рівня адгезії гум до текстильних та латуньованих металокордів модифікатор адгезії, що заявляється, та прототип застосовують відповідно в складах гумових сумішей для каркасу та брекера вантажних шин Р (табл. 1)

Склади одержаних модифікаторів адгезії та результати їх випробувань наведені в таблиці 2

Гумові суміші готують в гумозмішувачі з об'ємом змішувальної камери 2л. Швидкість обертання роторів на першій стадії - 400об/хв, температура змішування - 150°C, час змішування - 4'30". Швидкість обертання роторів на другій стадії - 300об/хв, температура змішування - 100°C, час змішування - 2'30". Промотори адгезії вводять сумісно з сипучими інгредієнтами на другій стадії

змішування Для вивчення

дії модифікаторів адгезії на фізико-механічні властивості гум взірці вулканізують в електропресі при температурі $153 \pm 1^\circ\text{C}$ на протязі 15 хвилин

Вивчення адгезійних властивостей гум проводять в відповідності з методом визначення міцності зв'язку корду з гумою по Н-методу ДСТ 2378 5-89, СТ СЕВ 1763-79

Як видно з даних, які наведені в таблиці 2, приклад 2 промотор адгезії, що заявляється, в порівнянні з прототипом на 15-30% підвищує міцність зв'язку гуми з текстильними кордами марок 23 КНТС, 13 А і 232 ВР при нормальних умовах та після теплового старіння в режимі $120^\circ\text{C} \times 12\text{г}$ Адгезія гум з промотором, що заявляється до латуньованого металокорду 15Л18 при нормальних умовах, при 100°C та після кип'ятіння в 5% розчині NaCl на протязі 6 годин на 20-30% перевищує гуму з прототипом

Приведені дані (приклад 2) свідчать, що оптимальною концентрацією інгібітора виділеного хлористого водню - азотовмісного полімеру, конкретно полігексаметиленгуанідинстеарату є 0,3-15,0 мас ч Зниження концентрації полігексаметиленгуанідинстеарату нижче 0,3 мас ч призводить до зниження адгезії гуми до текстильних та металокордів, а її підвищення вище 15,0 мас ч призводить до не виправдано високої витрати дефіцитного продукту високої вартості без суттєвого покращення адгезійних властивостей гум

Ступінь полімеризації азотовмісних полімерів заявляються в межах $n = 2-90$ При $n < 2$ сполуки, що заявляються, є мономерами та не входять до області домагань по заявці При $n > 90$ покращен-

ня адгезійних властивостей гум з композиційними промоторами адгезії не відбувається (приклад 3)

Результати, наведені в прикладі 4, показують, що в якості інгібітора виділеного хлористого водню замість полігексаметиленгуанідинстеарату можуть бути використані полігексаметиленгуанідин, або його солі, конкретно - гідрохлорид, або гідрофосфат, або гідрокарбонат, або нітрат При цьому якість композиційного промотора адгезії практично не змінюється

Для азотовмісних полімерів поліаміногуанідинів загальної формули (2) та їх солей загальної формули (3) m лежить в межах від 1 до 8 При $m < 1$ сполуки не входять до області домагань по заявці При $m > 8$ поліаміногуанідини містять домішки низькомолекулярних продуктів, що негативно впливає на якість модифікатору (приклад 5)

Результати, які приведені в прикладі 6, показують, що при використанні в складі промотору адгезії, що заявляється, в якості інгібітора виділеного хлористого водню поліаміногуанідинів, або їх солей, конкретно - стеаратів, або гідрохлоридів або гідрофосфатів, або гідрокарбонатів, якість композиційного промотора адгезії, тобто міцність та стійкість зв'язку гум з текстильними та металокордами в різних умовах випробувань не змінюється

Використання способу одержання промотору адгезії, що заявляється, дозволить отримувати продукт високої якості, застосування якого у складі обкладальних гум дозволить підвищити їх адгезійну здатність до текстильних та латуньованих металевих кордів, а тим самим підвищити якість шин, чи гумовотехнічних виробів в цілому

Таблиця 1

Рецептура гумових сумішей для дослідження промотора адгезії, що заявляється

Найменування інгредієнтів	Вміст інгредієнтів у складі, мас ч			
	Каркасна суміш		Брекерна суміш	
	Контрольна	Дослідна	Контрольна	Дослідна
НК пластикат	46,0	46,0	-	-
СКІ-3	27,0	27,0	100,0	100,0
СКМС-30-АРКМ-15	27,0	27,0	-	-
Оксид цинку	4,0	4,0	7,0	7,0
Спецбгум Г	2,0	2,0	5,0	5,0
Діафен ФП	1,0	1,0	1,0	1,0
Фталевий ангідрид	0,5	0,5	-	-
Каніфоль	2,0	2,0	2,0	2,0
Масло ПН-6 Ш	6,0	6,0	8,0	8,0
СІС	-	-	2,0	2,0
Стеаринова кислота	2,0	2,0	2,0	2,0
ТВП-514	30,0	30,0	-	-
ТВП-324	20,0	20,0	58,0	58,0
Сірка мелена	1,9	1,9	1,6	1,6
Сульфенамід Ц	0,9	0,9	0,9	0,9
Модифікатор РУ	1,0	1,0	-	-
Сірка полімерна	-	-	2,4	2,4
Сантогард РVІ	-	-	0,3	0,3
Гексол ЗВІ (прототип)	1,0	-	1,0	-
Промотор адгезії, що заявляється	-	1,0	-	1,0

Таблиця 2

Вплив композиційних промоторів адгезії на властивості гум

№ прикладу	Склад промотора адгезії	Концентрація в гумовій суміші, мас ч	Міцність зв'язку брекерних гум з кордом 1 5 Л 18поН-м			Міцність зв'язку каркасних гум з кордом					
			при 22°C	при 100°C	після кип'ятіння в 5% р-ні NaCl*6 год	При 22°C			після старіння в режимі 120°C*12 год		
						23 КНТС	13А	232 ВР	23 КНТС	13А	232 ВР
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Прототип - гексод ЗВІ, одержаний сплавленням ГХПК, воску ЗВІ Са-сульфонолу та уротропіну в співвідношенні (85 15 05 05)	1,0	305	244	183	118	82	96	83	57	67
2	Заявляємий промотор адгезії, одержаний сплавленням ГХПК, воску ЗВІ Са-сульфонолу в співвідношенні (85 15 0 5) та полігексаметиленгуанідинстеарату (n=30), мас %										
	0 1	1,0	300	255	216	121	81	97	97	65	78
	0 3	1,0	359	305	258	152	91	103	122	73	83
	3 0	1,0	367	312	265	154	93	105	123	75	84
	15 0	1,0	375	320	270	157	94	107	126	75	86
	20 0	1,0	378	321	272	159	95	109	127	76	87
3	Заявляємий промотор адгезії, одержаний сплавленням ГХПК, воску ЗВІ Са-сульфонолу в співвідношенні (85 15 0 5) та полігексаметиленгуанідинстеарату 3 0 мас % при n										
	2	1,0	363	309	262	152	91	103	122	73	83
	30	1,0	367	312	265	154	93	105	123	75	84
	90	1,0	372	316	268	154	94	103	123	75	83
	100	1,0	374	318	270	153	94	102	122	76	82
4	Заявляємий промотор адгезії, одержаний сплавленням ГХПК, воску ЗВІ Са-сульфонолу в співвідношенні (85 15 0,5) та 3,0 мас %										
	ПолігексаметиленгуанідинуС (n=70)	1,0	365	310	263	153	93	104	122	74	83
	Полігексаметиленгуанідингідрохлориду (n=70)	1,0	368	313	265	154	93	105	123	75	84
	Полігексаметиленгуанідингідродифосфату (n=45)	1,0	363	309	261	152	90	102	122	72	82
	Полігексаметиленгуанідингідрокarbonату(n=53)	1,0	359	305	258	151	90	101	121	72	81
	Полігексаметиленгуанідингідротристеарату(n=62)	1,0	361	307	260	153	92	104	122	74	83
5	Заявляємий промотор адгезії, одержаний сплавленням ГХПК, воску ЗВІ Са-сульфонолу в співвідношенні (85 15 0 5) та 3 0 мас % полігексаметиленгуанідинстеарату (n=30) при m										
	1	1,0	369	314	265	167	90	123	134	72	99

Продовження Таблиці 2

Вплив композиційних промоторів адгезії на властивості гум

№ прикладу	Склад промотора адгезії	Концентрація в гумовій суміші, мас ч	Міцність зв'язку брекерних гум з кордом 1 5 Л 18поН-м			Міцність зв'язку каркасних гум з кордом					
			при 22°C	при 100°C	після кип'ятіння в 5% р-ні NaCl*6 год	При 22°C			після старіння в режимі 120°C*12 год		
						23 КНТС	13А	232 ВР	23 КНТС	13А	232 ВР
	2	1,0	370	314	266	167	91	122	134	73	98
	8	1,0	372	316	268	166	90	123	133	72	98
	10	1,0	353	300	254	159	86	117	127	69	93
6	Заявляємий промотор адгезії, одержаний сплавленням ГХПК воску ЗВП, Са-сульфонолу в співвідношенні (85 15 0,5) та 3 0 мас %										
	Полідістиленаміногуанідину (n=70 m=2)	1,0	368	311	264	167	90	122	134	72	97
	Полідістиленаміногуанідингідрохлориду (n=70 m=2)	1,0	367	312	264	167	90	123	134	73	98
	Полідістиленаміногуанідингідроксфату (n=49 m=2)	1,0	362	308	261	164	89	121	131	71	97
	Полідістиленаміногуанідингідроксфату (n=58 m=2)	1,0	365	310	263	165	89	122	132	71	97