



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 70726

(13) C2

(51) МПК (2006)

C08K 5/07 (2006.01)

C08L 93/00

C07C 313/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) ПРИСКОРЮВАЧ ВУЛКАНІЗАЦІЇ

1

2

(21) 20031212399

(22) 25.12.2003

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. №12, 2006р.

(72) Машков Василь Степанович, Грицишин Володимир Омелянович, Лебедіна Тетяна Павліна, Машков Олександр Васильович, Мікуленко Людмила Іванівна, Буланова Олександра Володимирівна, Седих Ганна Олексіївна, Семикопний Олексій Миколаєвич

(73) ПРИВАТНЕ ПІДПРИЄМСТВО НАУКОВО-ВИРОБНИЧА ФІРМА "ЯВІР"

(56) US, 5104916, A, 14.04.1992

RU, 2217451, C2, 27.11.2003

RU, 2121484, C1, 10.11.1998

SU, 165535, A, 23.10.1964

UA, 43768, C2, 17.12.2001

UA, 44170, A, 15.01.2002

SU, 896019, A, 07.01.1982

US, 6040351, 21.03.2000

RU, 2215756, C2, 10.11.2003

(57) Прискорювач вулканізації, що складається із сульфенамід-Ц, який **відрізняється** тим, що додатково містить карбамід і каніфоль при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

сульфенамід-Ц	50-70
карбамід	20-30
каніфоль	20-10.

Винахід відноситься до гумовотехнічної промисловості і стосується рецептури прискорювачів вулканізації на основі сульфенамід-Ц.

У якості прискорювачів для зниження тривалості процесу вулканізації каучуків використовують різноманітні неорганічні і органічні сполуки.

Відомі прискорювачі вулканізації на основі сполук класу тiazолів, зокрема, прискорювач вулканізації, що містить альтакс, сечовину і гексаметилентетрамін [UA, 10369, A, 25.12.1996].

До причин, що перешкоджають досягненню зазначеного нижче технічного результату при використанні відомого прискорювача вулканізації відносять те, що до його складу входить велика кількість порівняно дорогої сировини - гексаметилентетраміну, який при вулканізації частково розкладається з виділенням аміаку, що приводить до погіршення якості гумових сумішей.

Відомі також прискорювачі вулканізації на основі суміші продуктів етаноламінів з меркаптобензотіазолом [Поляк М.А. Дисертація. - Дніпропетровськ, 1962].

До причин, що перешкоджають досягненню зазначеного технічного результату при використанні прискорювача вулканізації приведенного складу відноситься те, що спостерігалася підвищена твердість гум і схильність до підвулканізації.

Тому, не дивлячись на те, що гуми, отримані з його використанням, мали хороші фізико-механічні показники, прискорювач не знайшов широкого застосування.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, складом того ж призначення по сукупності ознак є прискорювач вулканізації, що містить сульфенамід-Ц [Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. - М., Л.: Химия. - С. 62], прийнятий за прототип.

До причин, що перешкоджають досягненню зазначеного технічного результату при використанні відомого прискорювача вулканізації сульфенамід-Ц, прийнятого за прототип, відноситься те, що сульфенамід-Ц є прискорювачем вулканізації, що імпортується та виробляється за складною технологією з використанням дорогої сировини, що робить його особливо дорогим і дефіцитним, найчастіше, недоступним, а в поєднанні з малим терміном придатності - економічно не вигідним. До недоліків сульфенамід-Ц відноситься також його низька термостабільність.

Суть винаходу полягає у наступному.

Сульфенаміди як прискорювачі вулканізації характеризуються уповільненою дією на початку вулканізації гумових сумішей (так званий період індукційної дії) і великою активністю надалі. Такий

(13) C2

(11) 70726

(19) UA

вплив на кінетику вулканізації виявляється особливо цінним при вулканізації багатошарових і складних виробів, як, наприклад, автомобільних покришок, тому що при цьому забезпечується необхідний зв'язок між окремими шарами і монолітність гумового виробу, що підвищує його експлуатаційні якості. Сульфенамідні прискорювачі часто використовують у поєднанні з іншими прискорювачами, наприклад, тиурамами, алтасом й іншими добавками в залежності від призначення гумово-технічних виробів і вимог, які ставляться до них.

Задача полягає у створенні нового виду прискорювача вулканізації, освоєнні виробництва вітчизняного прискорювача з одержанням технічного результату - зниження вмісту дорогого сульфенаміда-Ц у прискорювачі вулканізації, що додається в гумові суміші, без зниження їхньої активної дії і якості одержуваних виробів.

Зазначений технічний результат при здійсненні винаходу досягається тим, що прискорювач вулканізації відомого складу, що складається із сульфенаміда-Ц додатково містить карбамід і каніфоль у наступному співвідношенні, мас. %:

сульфенамід-Ц	50-70;
карбамід	30-20;
каніфоль	20-10.

Дослідження фізико-механічних показників гумових сумішей з використанням прискорювача вулканізації складу, що заявляється, показали, що у ви пробуваних сумішей гарний опір передчасної підвулканізації, широке плато і висока швидкість вулканізації в головному періоді, фізико-механічні показники не поступаються прототипові.

Прискорювач вулканізації, що заявляється, являє собою композицію, що складається із сульфенаміда-Ц карбаміду і каніфолі, у якій усі компоненти активовані один з одним при спільному диспергуванні.

Основний компонент у прискорювачі вулканізації, що заявляється - сульфенамід-Ц, причому вміст його в кількості 60мас.% є оптимальним, оскільки збільшення вмісту веде до подорожчання прискорювача вулканізації без істотного поліпшення якості гумових сумішей, що виготовляються з його застосуванням, а зменшення нижче 50мас.% - веде до зниження фізико-механічних показників.

Карбамід додають для зниження вмісту сульфенаміда-Ц, причому, оптимальний вміст карбаміду - 25мас.% підібрано експериментальним шляхом. При цьому заміна основного інгредієнта не позначається на якості гумових сумішей, тому що всі інгредієнти активовані один з одним і карбамід як співприскорювач, збільшує ефективність дії сульфенаміда-Ц у результаті використання подвійної системи сульфенамід-Ц - карбамід в наслідок синергетичного ефекту.

Каніфоль вводять до складу прискорювача, що заявляється, для поліпшення диспергування інгредієнтів і їхнього кращого розподілу в гумових сумішах, що поліпшує їхню технологічність у процесі переробки, і як наслідок, підвищує якість як гумових сумішей, так і гумовотехнічних виробів.

Таким чином, заявлений прискорювач вулканізації відповідає усім вимогам, що пред'являються до нього в процесі використання, і всі наведені у

формулі та обґрунтовані в описі суттєві ознаки винаходу необхідні і достатні для його здійснення.

При проведенні заявником аналізу рівня техніки по патентних і науково-дослідних джерелах інформації заявник не знайшов аналогів, що характеризуються ознаками, подібними всім істотним ознакам винаходу. Визначення з переліку виявлених аналогів прототипу, як найбільш близького по сукупності суттєвих ознак аналогу, дозволив виявити сукупність суттєвих по відношенню до потрібного технічного результату відрізняючих ознак, викладених у формулі винаходу.

Отже, заявлений винахід відповідає умові "новизна".

Стосовно відповідності винаходу, який заявляється, умові "рівень техніки" заявник пояснює, що він не засновує свій винахід на зміні кількісної ознаки, але пропонує новий склад прискорювача вулканізації, в якому зменшується вміст основного інгредієнту - сульфенаміду-Ц, при цьому змінюються властивості інгредієнтів, які він містить в собі, а також їхній вплив на процес вулканізації за рахунок взаємної активації один до одного і кращого розподілення прискорювача вулканізації в гумовій суміші у присутності каніфолі.

Винахід ілюструється таблицями. У Таблиці 1 представлені склади прискорювача, що заявляється, у Таблиці 2 - склади гумових сумішей з його використанням у порівнянні з прототипом, у Таблиці 3 - фізико-механічні показники гумових сумішей.

Дані, що підтверджують можливість впровадження винаходу з отриманням потрібного технічного результату, полягають у такому.

Прискорювач вулканізації, що заявляється, це композиція на основі сульфенаміду-Ц, який додатково містить у собі карбамід і каніфоль, що активовані один з одним в процесі диспергування, і має склад, мас. %:

сульфенамід-Ц	50-70;
карбамід	30-20;
каніфоль	20-10.

Цей прискорювач має світло-зеленуватий колір у вигляді дрібнодисперсного порошку, який має однорідний склад, у якому карбамід є співприскорювачем.

Отримують прискорювач вулканізації за складом, що заявляється, застосуванням простих механохімічних технологій, наприклад, перемішуванням компонентів, попередньо підсушених до вологості 1-2% у змішувачі, і наступним диспергуванням у мікрмлині. При диспергуванні відбувається активізація компонентів один з одним, отримується продукт більш активної форми.

Процес ведуть при нормальних умовах на стандартному обладнанні.

Прискорювач, що заявляється, використовується у виробництві гумовотехнічних виробів і вищезазначений технічний результат стосується як самого прискорювача, так і гумових сумішей.

Заявник провів випробування прискорювача вулканізації, що заявляється, у виробничих умовах на прикладах каркасної, брекерної і протекторної гумових сумішей. З великої кількості результатів обрано найбільш характерні (табл. 2, 3). Показни-

ки, які характеризують гумові суміші, подані у порівнянні з показниками прототипу.

Приклад 1 (негативний)

До гумової суміші (Таблиця 2), у якій на 100мас.ч. каучуку як основного інгредієнта припадає, мас.ч.:

сірки технічної	1,0;
сірки полімерної	1,5;
білил цинкових	5,0;
модифікатора адгезії	1,5;
сантогарду PVI	0,3;
гексолу ХПІ	0,8;
каніфолі соснової	2,0;
смоли стирольно-інденової	4,0;
олії ПН-6	6,0;
диафену ФП	0,7;
технічного вуглецю 514	40,0;
технічного вуглецю П-234	15,0;

додають прискорювач вулканізації, що заявляється, (склад 1, Таблиця 1) у кількості 0,6мас.ч. Процес ведуть у виробничих умовах відповідно до діючого регламенту.

Фізико-механічні показники гумових сумішей:

умовна напруга при подовженні 300%, МПа	8,5;
умовна міцність при розтягуванні, МПа	14,5;
відносне подовження, %	425;
опір роздиру, кН/м	83.

Інші фізико-механічні показники наведені у Таблиці 3, у якій показані також фізико-механічні показники гумових сумішей з вмістом прискорювача, що заявляється, у кількості 1,0 і 2,0мас.ч. на 100мас.ч. основного інгредієнта - каучуку, не приведені в прикладах, з яких випливає, що якість гумових сумішей з вмістом сульфенаміда-Ц нижче 50мас.% не відповідає вимогам, що пред'являються до них.

Приклад 2 (позитивний)

До гумової суміші за прикладом 1 додають прискорювач вулканізації, що заявляється (склад 2, Таблиця 1), у кількості 0,6мас.ч. Процес ведуть у виробничих умовах і відповідно до діючого регламенту.

Фізико-механічні показники одержаних гумових сумішей:

умовна напруга при подовженні 300%, МПа	10,0;
умовна міцність при розтягуванні, МПа	18,1;
відносне подовження, %	480;
опір роздиру, кН/м	95.

Інші фізико-механічні показники наведені у Таблиці 3.

Приклад 3 (позитивний).

До гумової суміші за прикладом 1 додають прискорювач вулканізації, що заявляється (склад 2, Таблиця 1), у кількості 1,0мас.ч. Процес ведуть у виробничих умовах і відповідно до діючого регламенту.

Фізико-механічні показники одержаних гумових сумішей:

умовна напруга при подовженні 300%, МПа	10,6;
умовна міцність при розтягуванні,	20,0;

МПа

відносне подовження, % 510;

опір роздиру, кН/м 98.

Інші фізико-механічні показники наведені у Таблиці 3.

Приклад 4 (позитивний)

До гумової суміші за прикладом 1 додають прискорювач вулканізації, що заявляється (склад 2, Таблиця 1) у кількості 2,0мас.ч. по відношенню до основного інгредієнта - каучуку. Процес ведуть у виробничих умовах відповідно до діючого регламенту.

Фізико-механічні показники одержаних гумових сумішей:

умовна напруга при подовженні 300%, МПа	11,5;
умовна міцність при розтягуванні, МПа	19,8;
відносне подовження, %	510;
опір роздиру, кН/м	97.

Інші фізико-механічні показники наведені у Таблиці 3.

Приклади 2-4 ілюструють фізико-механічні показники гумових сумішей з оптимальним вмістом (60мас. %) сульфенаміда-Ц у прискорювачі, що заявляється.

Приклад 5.

До гумової суміші за прикладом 1 додають прискорювач вулканізації, що заявляється (склад 3, Таблиця 1) у кількості 0,6 мас.ч. Процес ведуть у виробничих умовах відповідно до діючого регламенту.

Фізико-механічні показники одержаних гумових сумішей:

умовна напруга при подовженні 300%, МПа	10,2;
умовна міцність при розтягуванні, МПа	18,5;
відносне подовження, %	480;
опір роздиру, кН/м	97.

Інші фізико-механічні показники наведені у Таблиці 3.

З прикладу 5 і приведених у табл. 3 інших показників, випливає, що при використанні прискорювача вулканізації складу, що заявляється, з вмістом сульфенаміда-Ц 70мас.%, фізико-механічні показники гумових сумішей значно не підвищуються, а збільшення кількості сульфенаміда-Ц веде до їх подорожчання.

Таким чином, викладені дані свідчать про виконання при використанні прискорювача вулканізації, що заявляється, такої сукупності умов:

- прискорювач вулканізації, що втілює заявлену речовину при його здійсненні, призначено для використання у промисловості, а саме, при виробництві гумовотехнічних виробів;

- для прискорювача вулканізації, що заявлено, у тому вигляді, як він охарактеризований у незалежному пункті викладеної формули винаходу, підтверджено можливість його здійснення за допомогою наведених в опису заявки методів;

- використання прискорювача вулканізації, що заявляється, дозволить покращити фізико-механічні показники гумовотехнічних виробів (табл. 3), отже підвищить якість виробів, знизить

витрати сульфенамід-Ц - сировини, яка дорого коштує, по відношенню до прискорювача вулканізації по прототипу приблизно на 40%, причому добавки

до прискорювача, що заявляється, - карбамід та каніфоль є недорогою доступною сировиною, що виробляється в Україні.

Таблиця 1

Склади прискорювача вулканізації,  
що заявляється

Компоненти	Склад 1	Склад 2	Склад 3
Сульфенамід-Ц	50	60	70
Карбамід	30	25	20
Каніфоль	20	15	10

Таблиця 2

Склад гумової суміші

Інгредієнти	Прототип	Склад 1			Склад 2			Склад 3		
		Приклади			Приклади			Приклади		
		1			2	3	4	5		
Каучук СКІ-3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сірка технічна	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Сірка полімерна	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Білила цинкові	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Модифікатор адгезії	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Сантогард РVI	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Гексол ХПІ	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Каніфоль соснова	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Смола стирольно-інденова	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
ОліяПН-6	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Диафен ФП	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Технічний вуглець 514	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Технічний вуглець П 234	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Сульфенамід-Ц	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Прискорювач вулканізації, що заявляється	-	0,6	1,0	2,0	0,6	1,0	2,0	0,6	1,0	2,0

Таблиця 3

Фізико-механічні показники гумових сумішей

Інгредієнти	Прототип	Склад 1			Склад 2			Склад 3		
		Приклади			Приклади			Приклади		
		1			2	3	4	5		
Опір вулканізації при 130°C мін.:										
мін. в'язкість	47	38	42	40	49	48	48	44	48	47
T5	16,5	12,7	14,5	14,0	14,0	17,5	17,0	13,5	17,3	16,5
Вулканізаційні характеристики на реометрі Монсанто 153°C x 15:										
τ <sub>s</sub> , мін.	5'47"	3'25"	4'00"	4'00"	5'32"	5'59"	5'55'	5'3"	5'39"	5'41"
M, мін.	8,60	7,00	7,50	7,30	8,00	8,50	8,60	8,20	8,45	8,47
τ <sub>50</sub> , мін.	11'30	8'00"	10'00"	10'20"	10'90"	11'45"	11'40"	10'80"	11'33"	11'40"
τ <sub>90</sub> , мін.	24'00"	22'30"	21'00"	21'50"	22'30"	24'10"	23'15"	23'50"	25'15"	24'45"
M, max.	33,9	30,6	29,5	29,7	32,6	33,2	33,1	32,5	33,0	33,1

Продовження таблиці 3

$V_1$ , % в мін.	5,5	5,3	5,6	5,6	5,6	5,7	5,7	5,5	5,6	5,65
Умовна напруга при подовженні 300%, МПа	10,4	8,5	9,0	10,1	10,0	10,6	11,5	10,2	11,9	12,0
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	19,2	14,5	16,5	17,0	18,1	20,0	19,8	18,5	20,9	21,0
Відносне подовження, %	500	425	450	480	480	510	510	480	515	495
Опір роздиру, кН/м	97	83	89	90	95	98	97	97	98	98