

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040274**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.05.16

(21) Номер заявки
202092313

(22) Дата подачи заявки
2020.10.01

(51) Int. Cl. **C08L 9/06** (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)

(54) РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ

(43) **2022.04.29**

(96) **KZ2020/067 (KZ) 2020.10.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ТОВАРИЩЕСТВО
С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "АИМ
Лаб" (KZ)**

(72) Изобретатель:
**Бекназаров Канат Исатайулы,
Токпаев Рустам Ришатович,
Атчабарова Ажар Айдаровна,
Абдикаримов Тайыр Тайманович,
Кишибаев Канагат Кажмуханович,
Хаваза Тамина Наримановна,
Наурызбаев Михаил Касымович (KZ)**

(56) RU-C1-2686035
RU-C1-2688521
RU-C1-2745994

KRAVCHENKO E. S. и др.: A study of possibility of using shungite in latex rubber formulations for the manufacture of gloves with high resistance to aggressive media. *Kauchuk i Rezina* 2016, No.1, pp.26-28, весь документ

SOLOVIEVA A.B. и др.: The shungite effect on the physico-mechanical properties of elastomers and polypropylene. *Intern. J. Polymeric Mater* 1997, Vol. 36, pp.11-17, весь документ

(57) Изобретение относится к резиновой промышленности, в частности к составу резиновой смеси на основе бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков, и может быть использовано для изготовления резинотехнических изделий различного назначения. Достижимый технический результат - расширение арсенала резиновых смесей для изготовления резинотехнических изделий различного назначения. Предлагаемая резиновая смесь включает, мас.ч. (на 100,0 мас.ч. каучука): бутадиен-метилстирольный каучук 40-50; изопреновый каучук 50-60; стеариновая кислота 1,0-2,0; оксид цинка 3,5-4,5; сера 1,5-2,5; каптакс 1,0-2,0; дифенилгуанидин 0,5-1,0; нафтам-2 1,5-2,5; канифоль 1,0; масло гидравлическое 2,5-2,7; регенерат резиновый 7,0; шунгит 45-55. Предлагаемая резиновая смесь, содержащая в качестве наполнителя шунгитовую породу, позволяет расширить области их применения (для автомобильной, бытовой промышленности и др.) и создать высоконаполненные резины на основе бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков. Используемый наполнитель - шунгит месторождения Бакырчик Восточно-Казахстанской области с содержанием углерода до 10%, что позволяет уменьшить себестоимость конечного продукта, а также расширить ассортимент резинотехнических изделий. Использование углеродсодержащего природного минерального наполнителя шунгитовой породы в производстве резин имеет и социальный эффект, заключающийся в улучшении экологической обстановки на предприятиях. Шунгитовый наполнитель менее пыльный, легко вводится в процессе смешения и требует меньших энергетических затрат для распределения в каучуке.

B1**040274****040274****B1**

Изобретение относится к резиновой промышленности, в частности к составу резиновой смеси на основе бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков, и может быть использовано для изготовления резинотехнических изделий различного назначения.

На сегодняшний день большая часть казахстанского рынка, отвечающего за производство композиционных материалов на основе резины, сконцентрирована в трех регионах страны (конец 2018 г. - начало 2019 г.): Алматы, Нур-Султане, Алматинской области, суммарная доля которых превышает более половины всего объема выпускаемой продукции. По итогам января-апреля 2019 г. установлено, что объем производства резиновых изделий увеличился на 16,4% по сравнению с тем же периодом 2018 г. По данным КС МНЭ РК в натуральном выражении производство труб и шлангов из резины за один год увеличилось на 17,3. В ценовом отношении производители подняли цену на изделия из резины на 6,2%. За январь-апрель 2019 г. было произведено на 39,2% больше автотранспортных средств по сравнению с январем-апрелем 2018 г., а также увеличился выпуск тракторов для сельского и лесного хозяйств в 3,3 раза, что свидетельствует также об увеличении потребности в резиновых шинах. Однако 90,6% потребностей всё ещё перекрывает импортная техника. Это в свою очередь влияет на рост цен на компоненты и резиновые смеси, закупаемые у зарубежных компаний-производителей. По результатам ранее проведенных в ДПП ЦФХМА работ был исследован отечественное углерод-минеральное сырье - шунгит (содержание углерода до 10%) в качестве усиливающего наполнителя эластомеров при производстве резинотехнических изделий. Запасы шунгита на месторождении Бакырчик, Восточно-Казахстанской области составляют около 30 млн тонн.

Известно изобретение на основе бутадиен-нитрильного, бутадиен-метилстирольного и бутадиенового каучуков (патент 2688521 RU, МПК C08L 9/00, C08L 9/02, C08L 9/06, C08L 31/04, C08L 33/26, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 3/36, C08K 5/09, C08K 5/31, C08K 5/3437, C08K 5/47, опубл. 21.05.2019, бюл. № 15), содержащее наполнитель - технический углерод, тальк, росил 175, стеариновую кислоту, серу, цинковые белила, ацетонанил Н, сэйлен 11808-340, шунгит, полиакриламид, канифоль, полиакриламид АК 639, натриевую соль полиакриловой кислоты ПАН-1, 2,2'-добензотиазолдисульфид, гуанид Ф для изготовления эластомерных материалов уплотнительного назначения при следующем соотношении компонентов, мас.ч. (на 100,0 мас.ч. каучука): бутадиен-нитрильный каучук с содержанием нитрила акриловой кислоты 17-20% - 10,0-16,0, бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30АРК - 38,0-50,0, бутадиеновый каучук СКД - 40,0-46,0, сэйлен 11808-340 - 9,5-10,5, сера - 1,5-2,5, 2,2'-добензотиазолдисульфид - 1,5-2,0, гуанид Ф - 0,5-1,2, белила цинковые - 2,5-3,5, стеариновая кислота - 1,0-2,0, ацетонанил Н - 0,5-1,0, технический углерод П 514 - 9,5-10,5, росил 175 - 9,5-10,5, тальк - 9,5-10,5, шунгит - 9,5-10,5, канифоль - 4,5-5,5, полиакриламид АК 639 - 4,5-5,5, реагент "Комета-Р" - 9,5-10,5, натриевая соль полиакриловой кислоты ПАН-1 - 7,5-8,5.

Недостатком патента является относительно низкие показатели относительного удлинения при разрыве (550-580%).

Известна резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука (патент 2569534 RU, МПК C08L 9/02, C08L 83/00, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 5/09, C08K 5/44, C08K 5/47, опубл. 27.11.2015, бюл. № 33), содержащая наполнитель - технический углерод, серу, оксид цинка, стеариновую кислоту, ускорители вулканизации (каптакс, сульфенамид) и силоксан при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: бутадиен-нитрильный каучук - 100, сера - 1,5-2,0, оксид цинка - 3,0-5,0, технический углерод - 40,0-50,0, стеариновая кислота - 1,0-1,5, ускоритель вулканизации - 0,7-1,5, силоксан с 2-(трифторметилтрифторциклобутил)этильным радикалом у атома кремния - 1,0-2,0.

Недостатком изобретения являются относительно низкие показатели относительного удлинения при разрыве (430-645%).

Наиболее близким к заявленному техническому решению является резиновая смесь на основе бутадиен-стирольного каучука с шунгитом (патент 2686035 RU, МПК C08L 9/06, C08K 3/04, C08K 3/06, C08K 3/22, C08K 3/36, C08K 5/09, C08K 5/47, опубл. 23.04.2019, бюл. № 12), содержащая бутадиен-стирольный каучук, стеариновую кислоту, оксид цинка, серу, каптакс, технический углерод К-354, шунгит. При этом соотношения ингредиентов составляет в мас.ч. (на 100,0 мас.ч. каучука): бутадиен-стирольный каучук - 100,0, стеариновая кислота - 2,0, оксид цинка - 5,0, сера - 2,0, каптакс - 2,0, технический углерод К-354 - 30,0-40,0, шунгит - 5,0-25,0.

Заявленное техническое решение осуществляется следующим образом.

Смешение ингредиентов резиновой смеси проводят в резиносмесителе при скорости вращения валков 50 об/мин и начальной температуре $40 \pm 2^\circ\text{C}$. Пластификацию каучука проводят вместе со стеариновой кислотой в течение 2 мин; технический углерод вводят на 2-ой мин одновременно с шунгитом. Оксид цинка и каптакс вводят на 8-ой мин, а серу - на 14-ой мин. Общее время смешения каучука и ингредиентов составляет в среднем 20 мин.

Относительное удлинение при разрыве составляет 685-1204%.

Однако данная резиновая смесь включает в качестве наполнителей технический углерод и шунгит. Отсутствует информация о количестве углерода в шунгитовой породе, добавляемой в резиновую смесь, а это влияет на упруго-прочностные свойства резины. Технический углерод является дорогостоящим наполнителем.

Задачей изобретения является разработка состава резиновой смеси на основе смеси бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков, обладающей высокими упруго-прочностными свойствами.

Техническим результатом изобретения является расширение арсенала резиновых смесей для изготовления резинотехнических изделий различного назначения.

Технический результат достигается предлагаемой резиновой смесью на основе бутадиен-стирольного каучука, серы, оксида цинка, стеариновой кислоты, ускорителя вулканизации - каптакса (2-меркаптобензотиазол), шунгита, но в отличие от известного в качестве бутадиен-стирольного каучука используют смесь бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков, в качестве шунгита используют шунгит месторождения Бакырчик с содержанием углерода до 10%, резиновая смесь дополнительно включает канифоль, нафтам-2, масло гидравлическое, регенерат резиновый, а ускоритель вулканизации дополнительно содержит дифенилгуанидин при следующем соотношении компонентов в мас. ч. (на 100,0 мас.ч. каучука): бутадиен-метилстирольный каучук - 43,0-47,0, изопреновый каучук - 53,0-57,0, шунгит (С ~ до 10,0%) - 50,0, оксид цинка - 4,0, сера - 2,0-2,5, канифоль - 1,0, нафтам-2 - 2,0, дифенилгуанидин - 0,5-0,7, каптакс - 1,5-2,5, масло гидравлическое - 2,5-2,7, регенерат резиновый - 7,0, стеариновая кислота - 1,3-1,7.

Отличительными признаками заявляемого изобретения является то, что дополнительно в резиновую смесь вводят канифоль, нафтам-2, масло гидравлическое, регенерат резиновый, в ускоритель вулканизации - дифенилгуанидин. Используют наполнитель - шунгит месторождения Бакырчик Восточно-Казахстанской области с содержанием углерода до 10%, что позволяет уменьшить себестоимость конечного продукта, а также расширить ассортимент резинотехнических изделий для автомобильной, бытовой промышленности и др.

Известно использование в качестве усиливающего наполнителя шунгитового концентрата с содержанием углерода - 62% (патент 2590185 RU, МПК C08K 3/04, C08L 21/00, C08L 23/04, C08L 23/10, опубл. 10.07.2016, бюл. № 19).

Однако резины, описанные в данном техническом решении, имеют низкие физико-механические характеристики, а именно относительное удлинение при разрыве (300-354%), высокая степень клейкости, также отсутствует информация по твердости.

Использование углеродсодержащего природного минерального наполнителя шунгитовой породы в производстве резин имеет и социальный эффект, заключающийся в улучшении экологической обстановки на предприятиях. Шунгитовый наполнитель менее пыльный, легко вводится в процессе смешения и требует меньших энергетических затрат для распределения в каучуке.

Смесь бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков позволяет увеличить термостойкость, морозостойкость и снизить степень клейкости резиновой смеси.

Канифоль и гидравлическое масло улучшают смешение компонентов резиновой смеси.

Соотношение ингредиентов подобрано экспериментально.

Резиновую смесь получают следующим образом.

Резиновую смесь готовят смешением всех рецептурных компонентов на вальцах ЛБ 630 315/315 при скорости вращения валков 40-50 об/мин и температуре $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Роспуск каучуков проводят в течение 3 мин, после вводят стеариновую кислоту в течение 3-4 мин, смешивают с оксидом цинка, затем добавляют регенерат резиновый в смесь в течение 4 мин. Нафтам-2, канифоль, масло гидравлическое вводят поочередно в течение 5-6 мин. Каптакс и дифенилгуанидин вводят вместе в течение 3 мин. Смешение шунгита со смесью ведут в течение 15-20 мин. Сера вводят в последнюю очередь при конечном вальцевании. Общее время смешения каучука и ингредиентов составляет в среднем 40-50 мин.

Примеры составов резиновой смеси представлены в табл. 1.

Таблица 1. Примеры составов резиновой смеси

Ингредиенты	Содержание ингредиента в резиновой смеси, мас. ч.			
	1	2	3	Прототип
Шунгит	50,0	50,0	50,0	5,0-25,0
Технический углерод	-	-	-	30,0-40,0
Бутадиен-метилстирольный каучук	45,0	47,0	43,0	-
Бутадиен-стирольный каучук				100,0
Изопреновый каучук	55,0	53,0	57,0	-
Оксид цинка	4,0	4,0	4,0	5,0
Сера	2,0	2,2	2,5	2,0
Канифоль	1,0	1,0	1,0	-
Нафтам-2	2,0	2,0	2,0	-
Дифенилгуанидин	0,6	0,5	0,7	-
Каптакс	1,5	2,0	2,5	2,0
Масло гидравлическое	2,7	2,5	2,7	-
Регенерат резиновый	7,0	7,0	7,0	-
Стеариновая кислота	1,5	1,3	1,7	2,0

Исследования физико-механических свойств резин проводились по стандартным методикам: условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 270-75;

твёрдость по Шору D - по ГОСТ 263-75, ГОСТ Р ИСО 7619-1-2009. Свойства вулканизатов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	Резиновая смесь		
	1	2	3
Условная прочность при растяжении, МПа	28,9	27,9	28,1
Относительное удлинение при разрыве, %	771	750	763
Показатель твердости, единицы по Шору D	10,5	10,4	10,5

Таким образом, из представленных таблиц видно, что физико-механические свойства предлагаемой резиновой смеси, содержащие в качестве наполнителя шунгитовую породу, позволяют расширить области их применения (для автомобильной, бытовой промышленности и др.) и создать высоконаполненные резины на основе бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Резиновая смесь на основе бутадиен-стирольного каучука, серы, оксида цинка, стеариновой кислоты, ускорителя вулканизации - каптакса (2-меркаптобензотиазол), шунгита, отличающаяся тем, что в качестве бутадиен-стирольного каучука используют смесь бутадиен-метилстирольного и изопренового каучуков, в качестве шунгита используют шунгит месторождения Бакырчик с содержанием углерода до 10%, резиновая смесь дополнительно включает канифоль, нафтам-2, масло гидравлическое, регенерат резиновый, а ускоритель вулканизации дополнительно содержит дифенилгуанидин при следующем соотношении компонентов в мас.ч. (на 100,0 мас.ч. каучука): бутадиен-метилстирольный каучук - 43,0-47,0, изопреновый каучук - 53,0-57,0, шунгит (С ~ до 10,0%) - 50,0, оксид цинка - 4,0, сера - 2,0-2,5, канифоль - 1,0, нафтам-2 - 2,0, дифенилгуанидин - 0,5-0,7, каптакс - 1,5-2,5, масло гидравлическое - 2,5-2,7, регенерат резиновый - 7,0, стеариновая кислота - 1,3-1,7.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2