

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191960** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.07.29

(51) Int. Cl. **C08K 3/013** (2018.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.06.30

(54) НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

(31) **2021/0032.1**

(32) **2021.01.15**

(33) **KZ**

(96) **KZ2021/030 (KZ) 2021.06.30**

(71) Заявитель:
**ТОВАРИЩЕСТВО
С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ИНВЕСТИЦИОННАЯ КОМПАНИЯ
"ТЕНИР" (KZ)**

(72) Изобретатель:
**Антипов Андрей Федорович, Ефремов
Сергей Анатольевич, Нечипуренко
Сергей Витальевич, Бектемисов
Болат Нурбекович (KZ), Касперович
Андрей Викторович (BY)**

(74) Представитель:
**Товарищество с ограниченной
ответственностью "Инвестиционная
компания "Тенир" (KZ)**

(57) Изобретение относится к области создания усиливающего наполнителя, получаемого из карбонизованных рисового стебля и рисовой шелухи (РС:РШ), в пропорциях от 2,0:0,5 до 0,5:2,0 и может быть использовано в производстве резинотехнических изделий (РТИ), а также в качестве углеродного наполнителя композиционных материалов - пластмасса, полиэтилен, полипропилен, и тормозных фрикционах. Достижимый технический результат - расширение области использования рисового стебля и рисовой шелухи путем снижения себестоимости конечного продукта и расширения сырьевой базы получения кремний-углеродных материалов в качестве наполнителей эластомеров, улучшения упруго-прочностных свойств резин и арсенала усиливающих наполнителей для производства эластомеров, в частности резинотехнических изделий и композиционных материалов - пластмасса, полиэтилен, полипропилен, и тормозных фрикционах. Новизной предлагаемого изобретения является использование рисового стебля и рисовой шелухи в пропорциях от 2,5:0,5 до 0,5:2,5 с постоянным химическим и гранулометрическим составом при производстве РТИ и углеродного наполнителя композиционных материалов - пластмасса, полиэтилен, полипропилен, и тормозных фрикционах.

A1

202191960

202191960

A1

Наполнитель для производства эластомеров

Изобретение относится к способам переработки промышленных и сельскохозяйственных отходов и может быть использовано для извлечения органического углерода и диоксида кремния, содержащихся в рисовой шелухе и рисовом стебле, для последующего квалифицированного использования в различных областях, в частности к производству наполнителей для резинотехнических изделий (РТИ) и шин для колесной техники, а также в качестве углеродного наполнителя композиционных материалов – тормозные фрикционы, пластмасса, полиэтилен, полипропилен и т.д.

Рисовый стебель и рисовая шелуха трудно поддаются утилизации, так как они плохо горят, практически не гниют, обладают высокой абразивностью при механической переработке. Такого рода сельскохозяйственные отходы имеют ограниченное применение и используется для получения смесей диоксида кремния с техническим углеродом, кремний-углеродного материала и диоксида кремния путем высокотемпературного пиролиза.

Наполнитель резины включает базовый порошок диоксида кремния, углерода, примеси оксидов CaO, KO, NaO, MgO, AlO. Наполнитель имеет состав, мас. %: SiO(35,0-55,0)+C(35,0 – 60,0) + примесь FeO(0,2-0,3) + примеси оксидов CaO, KO, NaO, MgO, AlOи примесь S (0,05-0,23) (в составе SO, SO). Базовый порошок получают путем обжига суммы рисовой лузги и рисового стебля, порошок имеет удельную поверхность 150-290 м²/г; диоксид кремния в порошке имеет аморфную форму, углерод находится в виде аморфного углеподобного вещества или сажеподобного вещества в зависимости от температуры обжига.

В производстве резины широко применяются различные наполнители, улучшающие свойства резин и придающие им специфические свойства. В качестве наполнителей применяют сажу, технический углерод, фуллерены, нафталин, антрацен, фенантрен, ароматические углеводороды, предварительно нанесенные на поверхность технического углерода; аморфный кремнезем, кремнекислотные соединения, тальк и др. (Кошелев Ф.Ф. и др. Общая технология резины, 4-е изд. -М.:Химия, 1978.- 528 с.; Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. - М.: Химия, 1985. – 240 с.).

Известно использование карбонизата рисовой шелухи (Патент № 0002531180 РФ,

МПК C08K 3/04, C08K 3/22, C08K 3/36, опубл. 20.10.2014 г.), как наполнителя для РТИ, источника получения аморфного диоксида кремния.

Известен минеральный наполнитель к резинам, содержащий SiO_2 и другие оксиды - $\text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$, получаемый из шлама, образующегося при известковании и коагуляции сырой воды на водоподготовительных установках тепловых электростанций (Патент №2425848РФ, МПК C08R 3/22, C08K 3/36, C08L 9/02, C08L 9/06, опубл. 27.10.2009 г.).

Недостатком такого наполнителя является незначительное содержание диоксида кремния (1-5%) и потому невысокая усиливающая способность.

Известно, что усиливающее действие на свойства резин оказывают бинарные наполнители на основе технического углерода и тонкодисперсных природных материалов, структура которых является аморфной, находящейся в ультра-тонкодисперсном состоянии (Шнайдер В.И., Зыкова А.П. Усиливающая активность углерод-минеральных наполнителей // Адсорбция и хроматография макромолекул эластомеров: Материалы второго Всесоюзного семинара по адсорбции и жидкостной хроматографии эластомеров, 8-10 августа, 1988 г. - М., 1989. - Ч.2. - С. 27-33).

Недостатком применения бинарных наполнителей является использование дефицитного технического углерода, содержание которого, в основном, и определяет такие показатели, как напряжение при удлинении 300%, относительное удлинение, твердость и эластичность; влияние же природных материалов на эти свойства резин незначительно.

Известно повышение прочностных свойств саженасыщенных резин за счет введения добавки грубодисперсного шлама, состав которого представлен в основном суммой оксидов фосфора, кальция, кремния и железа (Девкина Л.И., Смирнова Л.А., Цыпкина И.М. и др. Исследование влияния добавок грубодисперсного шлама на свойства резин, насыщенных техническим углеродом // Химия и технология переработки эластомеров. - Л., 1989. - С. 49-57).

Недостатком изобретения является то, что сам грубодисперсный шлам - малоактивный наполнитель, особенно в случае наполнения резин низкоактивными марками сажи.

Основным из известных усиливающих наполнителей резин является технический углерод, близкий по структуре и свойствам к заявляемому (Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. - М., 1997. - С. 78).

Главным недостатком использования технического углерода являются дороговизна и экологические проблемы, возникающие при его производстве.

Наиболее близким к заявляемому является использование карбонизата рисовой шелухи в качестве наполнителя резиновых смесей (Патент №19703РК,МПК В 19703, С08К 3/04, С08К 3/34, С04В 35/52,опубл .15.07.2008 г). В рамках изобретения предлагается использование в качестве наполнителя резиновых смесей карбонизованной рисовой шелухи, измельченной до фракции минус 70,0 мкм.

Недостатком данного наполнителя является, то что исходный материал – рисовая шелуха, имеет низкую насыпную плотность, менее 0,20 кг/м³. В этой связи, стационарные промышленные установки по ее карбонизации и получению готового продукта – наполнителя, экономически не выгодно устанавливать. Во-первых, малые объемы рисовой шелухи – сырья, в одном месте сбора и переработки риса. Во-вторых, высокие затраты на транспортировку сырья – рисовой шелухи, из других мест, к промышленному модулю карбонизации. Этот факт ограничивает ее использование, т.к. получать промышленные – коммерческие объемы экономически не выгодно.

Настоящее изобретение относится к области использования нового усиливающего наполнителя, на основе карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля в производстве эластомеров (резинотехнических изделий и композиционных материалов). Использование суммы исходного сырья – рисовой шелухи и рисового стебля, позволяют в 2,0 – 2,5 раза увеличить сырьевую базу на месте их переработки, тем самым обеспечить промышленные количества сырья.

Технический результат – расширение области использования карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля, улучшение упруго-прочностных свойств резин и арсенала усиливающих наполнителей эластомеров, в частности резинотехнических изделий и композиционных материалов - пластмасса, тормозные фрикционы и т.д.

Технический результат достигается применением карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля с содержанием углерода 35,0 – 60,0 ± 2,0%, диоксида кремния 30,0 – 50,0 ± 2,0% в качестве усиливающего наполнителя эластомеров, в частности, резинотехнических изделий и композиционных материалов - пластмасса, тормозные фрикционы и т.д.

Новизной предлагаемого изобретения является использование суммы карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля, с постоянным химическими гранулометрическим составом, при производстве эластомеров, в частности резинотехнических изделий (РТИ) и композиционных материалов - пластмасса, тормозные фрикционы и т.д. Результат достигается за счет использования суммы карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля, что позволяет получать достаточные для промышленного получения исходных материалов – сырья рисовой шелухи и рисовые стебли.

Структурные особенности и физико-химические свойства карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля позволяют применять их в качестве усиливающего наполнителя в производстве резинотехнических изделий (РТИ) и углеродного наполнителя при производстве композиционных материалов - пластмасса, тормозные фрикционы и т.д.

Применение усиливающего наполнителя с постоянным химическим и гранулометрическим составом в производстве РТИ и в качестве углеродного наполнителя композиционных материалов, достигается путем замены в рецептуре активного технического углерода и инертных материалов на карбонизат рисовой шелухи и рисового стебля с содержанием углерода $35,0 - 60,0 \pm 2,0\%$, диоксида кремния $30,0 - 50,0 \pm 2,0\%$, в зависимости от требований технологического режима и упруго-прочностных характеристик получаемых изделий.

Преимущество использования карбонизата рисовой шелухи и рисового стебля в качестве усиливающего наполнителя заключается в снижении себестоимости конечного продукта и расширении сырьевой базы получения кремний-углеродных материалов в качестве наполнителей эластомеров.

Для получения усиливающего наполнителя рисовый стебель измельчают на роторно-ножевой мельнице до фракции минус 5,0 мм. Затем смешивают в пропорции рисовый стебель ÷ рисовая шелуха (РС ÷ РШ): от $2,0 \div 0,5$ до $0,5 \div 2,0$. Полученную смесь карбонизируют в пиролизной печи, без доступа кислорода, при температуре $550 - 600$ °С. Полученный карбонизат измельчают до фракции минус 25,0 мкм. Полученный дисперсный материал – углерод-кремнистый композит, является готовым продуктом для использования в качестве усиливающего наполнителя РТИ и углеродного наполнителя композиционных материалов - пластмасса, тормозные фрикционы и т.д., имеет состав, представленный в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный химический состав углерод-кремнистого композита (соотношение рисовая шелуха ÷ рисовый стебель = 1 ÷ 2,5)

Содержание компонентов, %													
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	п.п.п.	сумма	общ S	общ P
0,04	0,16	<0,01	50,38	0,11	1,72	0,28	<0,01	0,02	<0,01	47,29	100,00	0,02	0,05

Физико-химические характеристики углерод-кремнистого композита:

- плотность $0,5 \text{ кг/м}^3$;
- фракция помола – минус 25,0 мкм;
- рН водной суспензии 7-9;

- абсорбция дибутилфталата 100 от 45 до 90 см³ /100;
- зольность (более 90% SiO₂) до 45 %;
- содержание углерода до 50 %;
- содержание летучих веществ не более 5 %;
- удельное электросопротивление 21854,4 Ом*м*10⁻⁶;
- удельная теплота сгорания 2700 ккал/кг;
- содержание Fe₂O₃ не более 0,04%;
- содержание общего фосфора не более, 0,05%;
- содержание общей серы не более 0,03%;
- насыпная плотность, 420 кг/м³ ;
- структура – аморфная.

Замена технического углерода на углерод-кремнистый композит производится с учетом количественного содержания углерода в усиливающем наполнителе в зависимости от требований, предъявляемых к изделию.

Использование углерод-кремнистого композита в качестве усиливающего наполнителя в производстве резин иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Резина при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. каучука):

- каучук изопреновый СКИ-3	100,0
- нафтам-2	0,8
- сера	2,0
- тиурам	0,1
- белила цинковые	1,6
- регенерат резиновый	8,3
- стеарин	0,8
- канифоль	2,1
- альтакс	1,6
- масло индустриальное	15,0
- углерод-кремнистый композит (РС ÷РШ - 1÷1)	70,0

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

- относительное удлинение при разрыве, %	340
- условную прочность при растяжении, кгс/см ²	65
- относительное остаточное удлинение, %	15

Пример 2. Резина при смешении компонентов (мас.ч.):

- каучук СКМС-30РП	45,0
--------------------	------

- регенерат РШ	5,7
- сажа БС-100	7,6
- кумароновая смола	3,4
- канифоль	0,7
- вазелиновое масло	3,4
- белила цинковые	1,7
- стеарин технический	0,6
- каптакс	0,7
- дифенилгуанидин	0,3
- сера	2,0
- мука резиновая	4,7
- фталевый ангидрид	0,2
- каолин	15,7
- углерод-кремнистый композит(РС ÷РШ – 2,0÷1)	15,9

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

- относительное удлинение при разрыве, %	300
- условную прочность при растяжении, кгс/см ²	50
- относительное остаточное удлинение, %	10

Пример 3. Резина при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. каучука):

- каучук СКМС-30РП	100,0
- кумароновая смола	7,2
- вазелиновое масло	5,9
- оксид цинка	6,4
- стеарин технический	3,1
- кангакс	2,8
- дифенилгуанидин	1Д
- сера	4,2
- фталевый ангидрид	0,8
- углерод-кремнистый композит(РС ÷РШ – 0,5÷1,5)	69,6

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

- относительное удлинение при разрыве, %	354
- условную прочность при растяжении, кгс/см ²	65
- относительное остаточное удлинение, %	25

Технологическая схема получения эластомеров (резинотехнических изделий (РТИ) и композиционных материалов - пластмасса, тормозные фрикционы и т.д) при замене

технического углерода на углерод-кремнистый композит не меняется, возможны незначительные изменения в рецептурах.

Использование углерод-кремнистого композита в качестве углеродного наполнителя композиционных материалов - пластмасса, полиэтилен, полипропилен и т.д., иллюстрируется следующими примерами.

Пример 4. Полиэтилен при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. полиэтилена):

Полиэтилен высокого давления	100,0
ПВД 10803-020	
- регенерат	55,6
- углерод-кремнистый композит(РС ÷РШ – 0,5÷1,5)	38,9
- пластификатор	5,5

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,3±15%
Предел текучести при растяжении, Па, не менее	113x10 ⁵
Прочность при разрыве, Па, не менее	132x10 ⁵
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,07
Стойкость к растрескиванию, ч., не менее	500
Стойкость к фотоокислительному старению, ч., не менее	500
Запах и привкус водных вытяжек, балл, не более	1

Пример 5. Пластмасса при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. полиэтилена):

ПВД - полиэтилен высокого давления низкой плотности	100,0
- регенерат	20,6
- углерод-кремнистый композит(РС ÷РШ – 2,0÷1,0)	70,9
- пластификатор	8,5

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,2±17%
Предел текучести при растяжении, Па, не менее	180x10 ⁵
Прочность при разрыве, Па, не менее	157x10 ⁵
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,05
Стойкость к растрескиванию, ч., не менее	500
Стойкость к фотоокислительному старению, ч., не менее	500
Запах и привкус водных вытяжек, балл, не более	1

Технология получения композиционных материалов - пластмасса, полиэтилен, полипропилен и т.д. при использовании в качестве наполнителя углерод-кремнистого композита не меняется, возможны незначительные изменения в рецептурах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Применение углерод-кремнистого композита на основе карбонизованных рисового стебля ÷ рисовой шелухи (РС ÷РШ), в пропорциях от 2,5 ÷ 0,5 до 0,5÷2,5, в качестве усиливающего наполнителя для производства эластомеров, в частности, резинотехнических изделий и композиционных материалов пластмасса, полиэтилен, полипропилен и тормозные фрикционы.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202191960

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C08K 3/00, 3/013, 3/04, 3/34

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, Espacenet, Patentscope, USPTO, PUPAT, J-PlatPat, KIPRIS, elibrary.ru, Reaxys, ScienceDirect, Google

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	KZ 19703 A (СУХАРНИКОВ Ю.И. и др.) 2008-07-15 с. 2 столбец 2, реферат	1
Y	MIRMOHAMADSADEGHI S. & KARIMI K. Recovery of silica from rice straw and husk. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, 2020 doi:10.1016/b978-0-444-64321-6.00021-5 с. 411-414, 424-425, 427	1
A	RU 2302373 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Б.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН) 10-07-2007 с. 4 строки 1-3, с. 5 строки 35-37, примеры	1
A	RU 2233795 C1 (ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН) 2004-08-10 с. 4-6	1
A	WO 01/74712 A1 (AGRITEC, OCCIDENTAL CHEM CO) 2001-10-11 весь документ	1

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

«P» - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

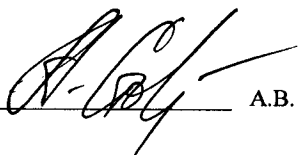
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **19/11/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины


А.В. Чебан