

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 042173

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.01.20

(21) Номер заявки
202092815

(22) Дата подачи заявки
2019.05.31

(51) Int. Cl. C08K 5/17 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

(54) НОВЫЙ СТАБИЛИЗАТОР ДЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РЕЗИНЫ И РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ШИН, СОДЕРЖАЩАЯ УКАЗАННЫЙ СТАБИЛИЗАТОР

(31) 201810619457.9

(32) 2018.06.12

(33) CN

(43) 2021.03.30

(86) PCT/CN2019/089502

(87) WO 2019/237951 2019.12.19

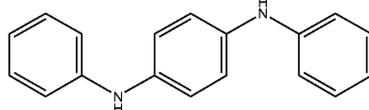
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЕННИКС КО., ЛТД. (CN)

(72) Изобретатель:
Гао Ян, Цзоу Бяо (CN)

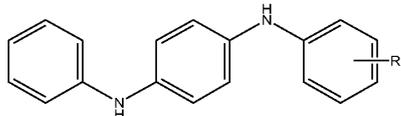
(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(56) JP-A-5841845
JP-A-5161547
US-A-3510518
JP-A-5841845
CN-A-106608827

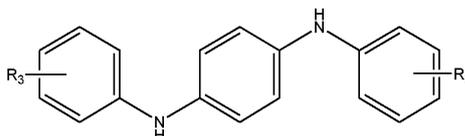
(57) Новый стабилизатор длительного действия для защиты резины от старения и резиновая смесь для шин, содержащая такой стабилизатор. Стабилизатор содержит два или три соединения, каждое из которых выбрано из соединения формулы I, соединения формулы II, соединения формулы III-a или соединения формулы III-b:



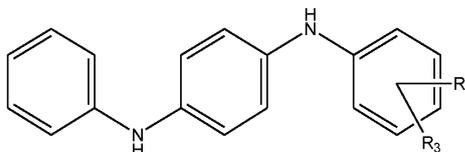
I



II



III-a



III-b

где выбранные соединения являются соединениями, имеющими разные формулы, и не являются одновременно соединениями формул III-a и III-b, когда стабилизатор включает только два соединения, R₁ представляет собой C₁-C₁₂ алкил или C₃-C₈ циклоалкил; и R₂ и R₃ являются одинаковыми или различными,

B1

042173

042173

B1

причем каждый из них независимо выбран из группы, состоящей из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила; при условии, что стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-a, где R_1 представляет собой метил в орто-положении и каждый из R_2 и R_3 представляет собой метил в орто-положении, и стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы II и соединения формулы III-a, и стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы I и соединения формулы II, где R_1 представляет собой метил в орто-положении.

042173 B1

042173 B1

Перекрестная ссылка на родственную заявку

По данной заявке испрашивается приоритет от 12 июня 2018 года по дате подачи китайской заявки CN201810619457.9. Содержание и объект изобретения китайской приоритетной заявки включены в настоящее описание путем ссылки.

Область техники

Изобретение относится к стабилизатору для резины и к резиновой смеси для шин, в частности к композиционному стабилизатору для резины, который является новым и имеет эффект длительного действия, и к резиновой смеси для шин, содержащей указанный стабилизатор.

Уровень техники

Шины являются важным компонентом современного автомобиля, который обычно используют в сложных и суровых условиях, где он выдерживает деформации различной формы, нагрузки, силы и воздействие высокой или низкой температуры во время работы. Их характеристики оказывают непосредственное влияние на экономичность и безопасность движущегося автомобиля.

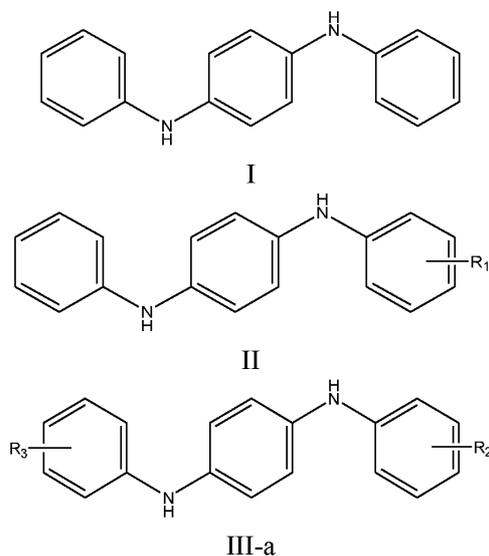
Бреккер и боковина шины представляют собой две важные части шины, и обе они требуют чрезвычайно высокой прочности. Брекер состоит из резины и армирующего материала. Поскольку при качении шины часть брекера подвергается сжатию с определенной частотой, необходимо, чтобы резиновая смесь брекера имела чрезвычайно высокую стойкость к распространению трещин и термоокислительному старению. Для того чтобы противостоять растрескиванию и термоокислительному старению, необходимо использовать эффективный и длительно действующий стабилизатор, обеспечивающий длительный срок службы. Боковина шины является еще одной существенной частью, которая определяет характеристики шин, особенно радиальной шины. Боковина шины со временем подвергается повреждениям под действием солнечного света, дождя, высокой температуры, озона и т.д., и в процессе качения шина испытывает периодические отклонения. Для того чтобы гарантировать долгосрочную эксплуатацию шины, резиновая смесь боковины должна иметь отличную стойкость к воздействию отклонений, термоокислительного старения и озонного старения. Таким образом, для использования в резиновой смеси следует выбрать стабилизатор с высокой эффективностью и длительным действием.

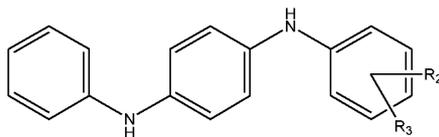
Стабилизаторы в категории п-фенилендиамин, например, N,N'-бис-(1,4-диметиламил)-п-фенилендиамин (77PD), N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (IPPD), N-1,3-диметилбутил-N-фенил-п-фенилендиамин (6PPD), а также смесь дифенилксилил-п-фенилендиамин и фенилтолил-п-фенилендиамин (3100) уже давно выбраны для использования в резиновых смесях для шин, особенно в резиновых смесях для брекерных и боковин. Эти п-фенилендиаминовые стабилизаторы защищают резиновые смеси как от термоокислительного старения, так и от озонного старения, но они не обладают хорошей устойчивостью.

Описание изобретения

В изобретении предложен стабилизатор для резины и резиновая смесь, содержащая указанный стабилизатор. Резиновая смесь согласно изобретению демонстрирует улучшенную долговременную стойкость к термоокислительному старению и озонному старению и особенно полезна для резиновой матрицы всей шины или ее части.

Стабилизатор согласно изобретению содержит два или три соединения, каждое из которых выбрано из соединения формулы I, соединения формулы II, соединения формулы III-a или соединения формулы III-b, причем выбранные соединения имеют разные формулы, и выбранные соединения не являются одновременно соединениями формул III-a и III-b, если в стабилизаторе присутствуют только два соединения:





III-b

где R_1 представляет собой C_1-C_{12} алкил или C_3-C_8 циклоалкил; и R_2 и R_3 одинаковы или различны, причем каждый из них независимо выбран из C_1-C_{12} алкила и C_3-C_8 циклоалкила,

при этом стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-a, где R_1 представляет собой метил в орто-положении и каждый из R_2 и R_3 представляет собой метил в орто-положении, и стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы II и соединения формулы III-a, и стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы I и соединения формулы II, где R_1 представляет собой метил в орто-положении.

Согласно изобретению стабилизатор состоит из по меньшей мере двух соединений, выбранных из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-b.

Согласно изобретению, R_1 представляет собой C_1-C_{12} алкил в орто-положении, C_1-C_{12} алкил в пара-положении или C_3-C_8 циклоалкил в пара-положении; и/или

каждый из R_2 и R_3 независимо представляет собой C_1-C_6 алкил; предпочтительно в соединении формулы III-a R_2 представляет собой C_1-C_4 алкил в орто-положении, и R_3 представляет собой C_1-C_4 алкил в мета-положении; предпочтительно в соединении формулы III-b R_2 представляет собой C_1-C_4 алкил в орто-положении, и R_3 представляет собой C_1-C_6 алкил в мета- или пара-положении.

Согласно изобретению, R_1 представляет собой метил в орто-положении или пара-положении, бутил в орто-положении, циклогексил в пара-положении или 2,4,6-триметил октил в пара-положении, и/или в соединении формулы III-a R_2 представляет собой метил в орто-положении, и R_3 представляет собой метил или этил в мета-положении, и/или в соединении формулы III-b R_2 представляет собой метил в орто-положении, и R_3 представляет собой изобутил в пара-положении или 1,3-диметилбутил в мета-положении, или R_2 представляет собой этил в орто-положении, и R_3 представляет собой этил в пара-положении.

В одном воплощении изобретения стабилизатор включает соединение формулы I и соединение формулы II, причем массовое отношение соединения формулы I к соединению формулы II составляет от 1:3 до 3:1, и предпочтительно от 1:2 до 2:1.

В другом воплощении изобретения с стабилизатор содержит соединение формулы II и одно или оба из соединений формул III-a и III-b, и массовое отношение соединения формулы II к общему количеству одного или обоих из соединений формул III-a и III-b предпочтительно составляет от 3:1 до 1:3, предпочтительно от 1:2 до 2:1.

В другом воплощении изобретения стабилизатор содержит соединение формулы I, соединение формулы II и одно или оба из соединений формул III-a и III-b, предпочтительно стабилизатор содержит соединение формулы I, соединение формулы II и соединение формулы III-b; предпочтительно массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 5-20%, предпочтительно 8-18%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 45-85%, предпочтительно 48-82%, более предпочтительно 50-80%, и массовое процентное содержание одного или обоих из соединений формул III-a и III-b составляет 5-45%, предпочтительно 8-42%, более предпочтительно 10-40%, в расчете на общую массу всех соединений.

В другом воплощении изобретения стабилизатор содержит соединение формулы I и соединение формулы III-a, и предпочтительно массовое отношение соединения формулы I к соединению формулы III-a составляет от 3:1 до 1:3, предпочтительно от 2:1 до 1:2.

В другом воплощении изобретения стабилизатор включает соединение формулы I, соединение формулы II и соединение формулы III-a или III-b, причем массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 8-18%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 48-82%, и массовое процентное содержание соединения формулы III-a или III-b составляет 8-42% в расчете на общую массу соединений формул I, II и III-a или III-b.

В другом воплощении изобретения стабилизатор содержит соединение формулы I, соединение формулы II и соединение формулы III-b или состоит из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-b, где R_1 представляет собой метил в орто-положении, R_2 представляет собой метил в орто-положении и R_3 представляет собой изобутил в пара-положении; и массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 8-12%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 78-82%, и массовое процентное содержание соединения формулы III-b составляет 8-12%, в расчете на общую массу всех соединений, или

где R_1 представляет собой метил в пара-положении; R_2 представляет собой метил в орто-положении

и R₃ представляет собой 1,3-диметилбутил в мета-положении; и массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 15-18%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 64-68%, и массовое процентное содержание соединения формулы III-b составляет 15-18%, в расчете на общую массу всех соединений, или

где R₁ представляет собой бутил в орто-положении, R₂ представляет собой этил в орто-положении и R₃ представляет собой этил в пара-положении, и массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 8-12%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 48-52%, и массовое процентное содержание соединения формулы III-b составляет 38-42%.

Согласно изобретению, стабилизатор может дополнительно включать стабилизатор, который представляет собой п-фенилендиаминовый стабилизатор, например, N,N'-бис-(1,4-диметиламил)-п-фенилендиамин (77PD), N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (IPPD), N-1,3-диметилбутил-N-фенил-п-фенилендиамин (6PPD), или смесь дифенилксилил-п-фенилендиамина и фенилтолил-п-фенилендиамина (3100).

В изобретении также предложена резиновая смесь, содержащая стабилизатор согласно изобретению. Резиновая смесь согласно изобретению может также содержать диеновый эластомер, усиливающий наполнитель и сшивающий агент. Стабилизатор может быть использован в резиновой смеси согласно изобретению в количестве 0,1-5 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. диенового эластомера.

В изобретении также предложено резиновое изделие, изготовленное с использованием резиновой смеси согласно изобретению в качестве резинового ингредиента. Резиновое изделие согласно изобретению может представлять собой всю шину или часть шины. В частности, резиновое изделие согласно изобретению может представлять собой брекер и боковину шины.

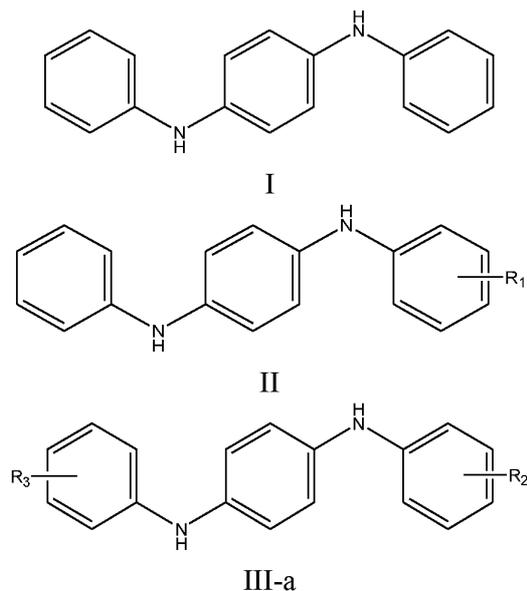
В изобретении также предложено применение резиновой смеси для производства или восстановления протекторов шин.

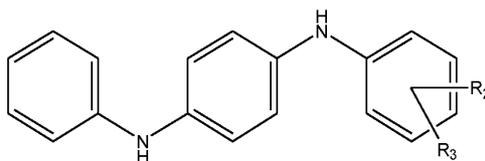
Подробное описание изобретения

Следует отметить, что в рамках изобретения технические признаки изобретения, описанные выше, и те технические признаки, которые подробно описаны ниже (например, в примерах), можно сочетать друг с другом для получения предпочтительных технических решений.

Согласно изобретению, предложена смесь на основе диенового эластомера и стабилизатор, используемый в этой смеси для защиты от старения. Более конкретно, согласно изобретению, предложена смесь на основе диенового эластомера для изготовления резиновой матрицы всей шины или ее части, в частности резиновой смеси для боковины и резиновой смеси для брекера шины.

Стабилизатор по настоящему изобретению содержит по меньшей мере два соединения, причем каждое из соединений выбрано из соединения формулы I, соединения формулы II, соединения формулы III-a или соединения формулы III-b, при условии, что выбранные соединения имеют различные формулы, и когда в стабилизаторе имеются только два соединения, эти два соединения не являются одновременно соединениями формулы III-a и III-b:





III-b

где R_1 , R_2 и R_3 одинаковы или различны, причем каждый из них независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила. Стабилизатор может не представлять собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-а, где R_1 представляет собой метил в орто-положении, и R_2 и R_3 представляют собой метил в орто-положении.

Алkil, используемый в изобретении, может представлять собой линейный или разветвленный алkil. Алkil, используемый в изобретении, может иметь 1-12 атомов углерода. Например, алkil представляет собой линейный или разветвленный C_1 - C_6 алkil. В других примерах алkil может представлять собой метил, этил, н-бутил, изобутил, 1,3-диметилбутил или 2,4,6-триметилоктил. Примеры циклоалкила, используемого в данном изобретении, включают циклобутил, циклоамил, циклогексил и т.д.

В соединении формулы II согласно изобретению R_1 может находиться в орто-, мета- или пара-положении. Подходящим R_1 может быть C_1 - C_{12} алkil или C_3 - C_8 циклоалkil. В качестве примера, R_1 может представлять собой метил, бутил, 2,4,6-триметилоктил или циклогексил. В качестве другого примера, R_1 может представлять собой C_1 - C_6 алkil (предпочтительно C_1 - C_4 алkil) в орто-положении или C_1 - C_{12} алkil или C_3 - C_8 циклоалkil в пара-положении. В качестве еще одного примера, R_1 может представлять собой метил в орто-положении, циклогексил в пара-положении, метил в пара-положении, 2,4,6-триметилоктил в пара-положении или бутил в орто-положении.

В соединениях формулы III-а и III-b каждый из R_2 и R_3 может находиться в орто-, мета- или пара-положении, соответственно. В некоторых воплощениях R_2 и R_3 независимо представляют собой C_1 - C_6 алkil. Понятно, что R_2 и R_3 в формуле III-b связаны с различными атомами углерода. Кроме того, R_2 может представлять собой C_1 - C_4 алkil. В некоторых воплощениях R_2 находится в орто-положении, и R_3 находится в мета- или пара-положении.

В соединении формулы III-а R_2 может представлять собой C_1 - C_4 алkil в орто-положении, и R_3 может представлять собой C_1 - C_4 алkil в мета-положении. Предпочтительно R_2 представляет собой метил в орто-положении, и R_3 представляет собой метил или этил в мета-положении.

В соединении формулы III-b R_2 может представлять собой C_1 - C_4 алkil в орто-положении, и R_3 может представлять собой C_1 - C_6 алkil в мета- или пара-положении. Например, R_2 представляет собой метил в орто-положении и R_3 представляет собой изобутил в пара-положении. В другом примере R_2 представляет собой метил в орто-положении и R_3 представляет собой 1,3-диметилбутил в мета-положении. В еще одном примере R_2 представляет собой этил в орто-положении и R_3 представляет собой этил в пара-положении.

В одном из воплощений изобретения стабилизатор содержит соединение формулы I и соединение формулы II. Предпочтительно R_1 в соединении формулы II представляет

собой C_3 - C_8 циклоалkil, и более предпочтительно циклогексил. Предпочтительно массовое отношение соединения формулы I к соединению формулы II в стабилизаторе составляет от 1:3 до 3:1, и более предпочтительно от 1:2 до 2:1.

В другом воплощении изобретения стабилизатор включает соединение формулы I и соединение формулы III-а. Предпочтительно массовое отношение соединения формулы I к соединению формулы III-а в стабилизаторе составляет от 1:3 до 3:1 и более предпочтительно от 1:2 до 2:1.

В еще одном воплощении изобретения стабилизатор включает соединение формулы II и одно или оба из соединений формул III-а и III-b. Например, стабилизатор содержит соединение формулы II и соединение формулы III-b. В одном воплощении предпочтительно в соединении формулы II R_1 представляет собой C_1 - C_{12} алkil и более предпочтительно 2,4,6-триметилоктил. В соединении формулы III-а R_2 представляет собой C_1 - C_4 алkil в орто-положении, и предпочтительно метил, и R_3 представляет собой C_1 - C_4 алkil в мета-положении, предпочтительно этил. В соединении формулы III-b R_2 представляет собой C_1 - C_4 алkil в орто-положении, и R_3 представляет собой C_1 - C_6 алkil в мета- или пара-положении. В одном предпочтительном воплощении стабилизатора согласно изобретению в соединении формулы II R_1 представляет собой 2,4,6-триметилоктил в пара-положении; и в соединении формулы III-b R_2 представляет собой метил в орто-положении, и R_3 представляет собой изобутил в пара-положении, или R_2 представляет собой метил в орто-положении, и R_3 представляет собой 1,3-диметилбутил в мета-положении, или R_2 представляет собой этил в орто-положении, и R_3 представляет собой этил в орто-положении. Предпочтительно массовое отношение соединения формулы II к соединению формулы III-а или III-b составляет от 1:3 до 3:1 и предпочтительно от 1:2 до 2:1.

В еще одном воплощении изобретения стабилизатор включает соединение формулы I, соединение формулы II, и одно или оба из соединений формул III-а и III-b. Предпочтительно в соединении формулы II R_1 представляет собой C_1 - C_4 алkil в орто-положении, например, метил; в соединении формулы III-а R_2

представляет собой C₁-C₄ алкил, например, метил, в орто-положении, и R₃ представляет собой C₁-C₄ алкил, например, этил, в мета-положении; в соединении формулы III-b R₂ представляет собой C₁-C₄ алкил в орто-положении, и R₃ представляет собой C₁-C₆ алкил в мета- или пара-положении. В одном воплощении стабилизатор согласно изобретению может включать соединение формулы I, соединение формулы II и соединение формулы III-b, где R₁ представляет собой метил в орто-положении, при этом R₂ представляет собой метил в орто-

положении, и R₃ представляет собой изобутил в пара-положении, или R₂ представляет собой метил в орто-положении, и R₃ представляет собой 1,3-диметилбутил в мета-положении, или R₂ представляет собой этил в орто-положении, и R₃ представляет собой этил в орто-положении. В предпочтительных воплощениях стабилизатора согласно изобретению, в расчете на общую массу соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-a и/или III-b, массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 5-20%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 45-85%, массовое процентное содержание соединения формулы III-a и/или соединения формулы III-b (сумма их массового процентного содержания, когда они оба присутствуют) составляет 5-45%. Предпочтительно массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 8-18%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 48-82%, массовое процентное содержание соединения формулы III-a или формулы III-b составляет 8-42%. Предпочтительно стабилизатор включает соединение формулы I, соединение формулы II и соединение формулы III-b, где массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 10-17%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 50-80% и массовое процентное содержание соединения формулы III-b составляет 10-40% в расчете на общую массу соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-b.

В качестве нового композиционного стабилизатора, стабилизатор согласно изобретению отличается от известного в технике стабилизатора 3100. Однако стабилизатор согласно изобретению может также включать дополнительный стабилизатор, известный в технике, такой как п-фенилендиаминовый стабилизатор, например, N,N'-бис-(1,4-диметиламил)-п-фенилендиамин (77PD), N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (PPD), N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-п-фенилендиамин (6PPD) и смесь дифенилксил-п-фенилендиамина и фенилтолил-п-фенилендиамина (3100). Эти известные стабилизаторы могут быть добавлены в обычном количестве в стабилизатор согласно изобретению. В частности, количество обычно соответствует следующему требованию: когда композиция стабилизаторов согласно изобретению, содержащая известный стабилизатор, включена в резиновую смесь, содержание дополнительного известного стабилизатора составляет 0,1-1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. диенового эластомера.

Стабилизатор согласно изобретению обеспечивает получение резиновой смеси с лучшей долговременной стойкостью к термоокислительному старению и озонному старению. Таким образом, в изобретении также предложена резиновая смесь, содержащая

стабилизатор согласно изобретению. Как правило, резиновая смесь также включает диеновый эластомер, усиливающий наполнитель и сшивающий агент. Как правило, в расчете на 100 мас.ч. диенового эластомера, количество стабилизатора в резиновой смеси составляет 0,1-5 мас.ч., например, 0,1-2,0 мас.ч. или 1,2-5,0 мас.ч.

Резиновая смесь может дополнительно включать другие традиционные ингредиенты, в том числе, без ограничений, наполнители, технологические добавки, микрокристаллический воск, серу, ускорители и т.д.

Наполнители могут представлять собой оксид титана, оксид магния, карбонат кальция, карбонат магния, гидроксид алюминия, гидроксид магния, глину, тальк и т.д. Как правило, наполнитель используют в количестве 40-60 мас.ч. на 100 мас.ч. сырого каучука.

Технологическая добавка может представлять собой, например, мягчитель, используемый для улучшения обрабатываемости. Мягчители могут представлять собой нефтяные мягчители, такие как технологическое масло, смазка, парафин, жидкий парафин, нефтяной асфальт и вазелин; мягчители из жирных масел, такие как касторовое масло, льняное масло, рапсовое масло и кокосовое масло, воск (например, пчелиный воск, карнаубский воск и ланолин), а также талловое масло, линолевую кислоту, пальмовую кислоту, стеариновую кислоту и лауриновую кислоту и т.д. Как правило, технологическую добавку используют в количестве 10-18 мас.ч. на 100 мас.ч. сырого каучука.

Как правило, серу используют в количестве 1-3 мас.ч. на 100 мас.ч. сырого каучука.

Ускорители, как правило, представляют собой ускорители вулканизации, которые могут представлять собой по меньшей мере один из следующих ускорителей вулканизации: сульфонида, тиазола, тиурама, тиомочевина, гуанидина, дитиокарбамата, альдимины, альдегидаммиака, имидазолина и ксантогеновой кислоты. Как правило, ускоритель используют в количестве 0,5-1,3 мас.ч. на 100 мас.ч. сырого каучука.

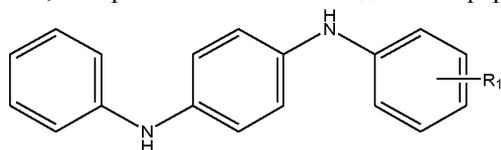
Кроме того, при необходимости в резине загрязнительного типа (pollutant-type rubber) может быть использован пластификатор, например, ДМФ (диметилфталат), ДЭФ (диэтилфталат), ДБФ (дибутилфталат), ДГФ (дигептилфталат), ДОФ (диоктилфталат), ДИНФ (диизонилфталат), ДИДФ (диизодецилфталат), ББФ (бутилбензилфталат), ДЛФ (дилаурилфталат) и ДЦГФ (дициклогексилфталат) и др. Пластификатор используют в количестве, обычном в уровне техники.

Изделие из резины загрязнительного типа согласно изобретению может быть изготовлено обычным способом. Например, для изготовления может быть использован двухступенчатый процесс смешивания. Первую стадию смешивания выполняют в закрытом смесителе, в котором смешивают сырой каучук, наполнитель, технологическую добавку и стабилизатор, и резиновую смесь выгружают при температуре 130°C или выше. Вторую стадию смешивания выполняют на открытых вальцах, где резиновую смесь с первой стадии смешивают с серой и ускорителем, и лист выгружают при температуре 70°C. Условия вулканизации: 145°C×30 мин.

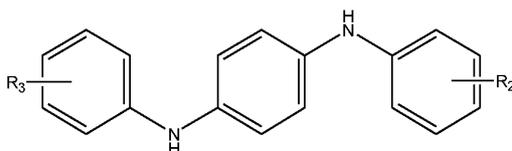
В изобретении также предложено резиновое изделие, изготовленное с использованием резиновой смеси согласно изобретению в качестве резинового ингредиента. Например, резиновое изделие может представлять собой шину, например, целую шину или части шины. В некоторых воплощениях резиновое изделие представляет собой брекер и боковину шины. В качестве брекера шины резиновое изделие, в дополнение к резиновой смеси, может также включать усиливающий или армирующий материал, обычно используемый в технике.

В изобретении также предложено применение стабилизатора согласно изобретению для повышения стойкости резины к термоокислительному старению и озонному старению. В изобретении также предложено применение резиновой смеси согласно изобретению для производства шин или восстановления протектора шин.

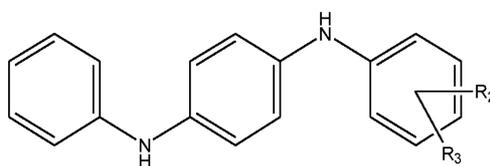
В изобретении также предложены соединения формул II, III-a и III-b и их применение в приготовлении стабилизаторов. В частности, изобретение включает соединения формул II, III-a и III-b:



II



III-a



III-b

где R_1 , R_2 и R_3 описаны выше со ссылкой на любое воплощение.

Предпочтительно соединение формулы II исключает соединения, в которых R_1 представляет собой метил в орто-положении. Например, в соединении формулы II, R_1 представляет собой C_3 - C_8 циклоалкил или C_1 - C_{12} алкил в пара-положении или C_2 - C_4 алкил в орто-положении.

Предпочтительно в соединении формулы III-a R_2 и R_3 одновременно не представляют собой метил в орто-положении. Например, в некоторых воплощениях в составе формулы III-a R_2 представляет собой C_1 - C_4 алкил в орто-положении и R_3 представляет собой C_1 - C_4 алкил в мета-положении.

Предпочтительно в соединении формулы III-b R_2 и R_3 связаны с различными атомами углерода, R_2 представляет собой C_1 - C_4 алкил в орто-положении и R_3 представляет собой C_1 - C_6 алкил в мета-положении или C_1 - C_4 алкил в пара-положении.

В изобретении также предложена композиция, содержащая соединения формул II, III-a и/или III-b, например, стабилизатор.

Соединения формул I, II, III-a и III-b могут быть приготовлены со ссылкой на методы, раскрытые в публикации CN106608827A, которая в полном объеме включена в данное описание путем ссылки. Например, R^1 - $NHC_6H_4NH_2$ может быть введен в реакцию с циклогексаноном и/или алкил- или циклоалкилзамещенным циклогексаноном в присутствии акцептора водорода и катализатора. Например, метод, описанный в примере 1 в CN106608827A, может быть использован для приготовления соединения формулы I в настоящем изобретении, а метод, описанный в примере 6 в CN106608827A, может быть использован для приготовления N-фенил-N'-толил-п-фенилендиамин. Когда R_1 , R_2 и R_3 в соединениях формул I, II, III-a и III-b являются различными заместителями, соединения согласно изобретению могут быть приготовлены с использованием соответствующих исходных материалов и акцепторов водорода в тех же самых или аналогичных условиях.

Далее изобретение проиллюстрировано со ссылкой на конкретные примеры. Эти примеры являются лишь иллюстративными, без намерения ограничить объем охраны изобретения. Если не указано иное, методы и материалы, используемые в примерах, являются методами и материалами, обычными в данной области техники.

Пример 1. Получение резиновой смеси.

Резиновые смеси готовят в соответствии с составами, перечисленными в табл. 1, используя, в частности, следующие стадии:

1. Усиливающий наполнитель (сажа N375), активаторы (оксид цинка, стеариновая кислота) и систему противостарителей (3100, 6PPD, стабилизатор (I), стабилизатор (II), стабилизатор (III)) добавляют в диеновый эластомер (натуральный каучук, НК) в смесителе (например, в закрытом смесителе), и термомеханически вымешивают всю смесь в одну или более стадий до тех пор, пока не будет достигнута самая высокая температура между 110°C и 190°C.

2. Всю смесь охлаждают до температуры ниже 100°C и добавляют сшивающую систему (сера и ускоритель DZ), с последующим вымешиванием всей смеси до тех пор, пока не будет достигнута самая высокая температура ниже 110°C.

3. Полученную таким образом конечную смесь каландрируют с получением формы листа (толщиной 2-3 мм) для измерения физических или механических свойств.

Условия вулканизации являются следующими: температура вулканизации составляет 145°C, и время составляет 30 мин.

Таблица 1

Смесь №	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
НК (SCR5)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сажа (N375)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
3100	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6PPD	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0	1,4	0	0
Стабилизатор (I)	0	0	1,5	0	0	0,5	0	0,15	0,25	0,1	0,5	0,5
Стабилизатор (II)	0	0	0	1,5	0	1,0	1,0	1,2	1,0	0	2,5	0
Стабилизатор (III)	0	0	0	0	1,5	0	0,5	0,15	0,25	0	2	1,0
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	2,0	2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Смесь №	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
Сера	5,0	5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ускоритель DZ	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

Примечания:

- (1) R₁ в стабилизаторе (II) в C-4 представляет собой метильный заместитель в орто-положении;
- (2) Стабилизатор (III) в C-5 представляет собой III-a, в котором R₂ представляет собой метильный заместитель в орто-положении, и R₃ представляет собой этильный заместитель в мета-положении;
- (3) R₁ в стабилизаторе (II) в C-6 представляет собой циклогексильный заместитель в пара-положении;
- (4) R₁ в стабилизаторе (II) в C-7 представляет собой заместитель 2,4,6-триметилотил в пара-положении, и стабилизатор (III) представляет собой III-b, в котором R₂ представляет собой метильный заместитель в орто-положении, и R₃ представляет собой изобутильный заместитель в пара-положении;
- (5) R₁ в стабилизаторе (II) в C-8 представляет собой метильный заместитель в орто-положении; и стабилизатор (III) представляет собой III-b, в котором R₂ представляет собой метильный заместитель в орто-положении, и R₃ представляет собой изобутильный заместитель в пара-положении;
- (6) R₁ в стабилизаторе (II) в C-9 представляет собой метильный заместитель в пара-положении; и стабилизатор (III) представляет собой III-b, в котором R₂ представляет собой метильный заместитель в орто-положении, и R₃ представляет собой заместитель 1,3-диметилбутил в мета-положении, противоположном R₂;
- (7) R₁ в стабилизаторе (II) в C-11 представляет собой бутильный заместитель в орто-положении; и стабилизатор (III) представляет собой III-b, в котором R₂ и R₃ представляют собой этильные группы, со-

ответственно, в орто-положении и пара-положении;

(8) Стабилизатор (III) в С-12 представляет собой III-а, в котором R₂ представляет собой метильный заместитель в орто-положении, и R₃ представляет собой метильный заместитель в мета-положении.

Пример 2. Испытание свойств.

1. Испытание свойств невулканизованной резины.

Свойства резиновых материалов до вулканизации испытаны в соответствии с GB/T 16584-1996 "Rubber - Measurement of Vulcanization Characteristics With Rotorless Curemeter" ("Резина - Измерение характеристик вулканизации с помощью безроторного прибора для определения степени отверждения").

2. Испытание свойств вулканизованной резины.

Механические свойства при растяжении резиновых материалов после вулканизации измеряют в соответствии с GB/T 528-2009 "Measurement of Tensile Stress and Strain Properties of Vulcanized Rubber or Thermoplastic Rubber" ("Измерение свойств напряжения и деформации при растяжении вулканизованной резины или термопластичной резины"). Результаты испытания механических свойств при растяжении до старения показаны в табл. 2.

Вулканизованные резиновые материалы подвергают испытанию на старение в среде горячего воздуха в соответствии с GB/T 3512-2014 "Testing of Accelerated Hot Air Aging and Heat Resistance of Vulcanized Rubber or Thermoplastic Rubber" ("Испытание на ускоренное старение в среде горячего воздуха и на теплостойкость вулканизованной резины или термопластичной резины"). Результаты испытания механических свойств при растяжении после старения показаны в табл. 2.

Таблица 2

Смесь №	С-1	С-2	С-3	С-4	С-5	С-6	С-7	С-8	С-9	С-10	С-11	С-12
Свойства до вулканизации												
t10 (мин.с)	2,08	2,06	1,55	2,07	2,16	2,10	2,12	2,08	2,11	2,07	1,31	2,09
t90 (мин.с)	17,40	18,00	17,53	18,05	18,18	18,03	18,1	17,40	18,09	17,55	16,25	17,98
Механические свойства при растяжении до старения												
МА100 (МПа)	6,3	5,9	6,6	6,4	6,2	6,3	6,5	6,5	6,4	6,0	6,5	6,4
МА300 (МПа)	19,9	19,7	20,8	20,0	19,9	20,1	20,0	20,2	20,1	20,0	20,7	20,1
Относительное удлинение при разрыве (%)	328	335	318	327	315	320	319	323	330	331	320	322
Сопrotивление разрыву (МПа)	21,3	22,0	21,5	21,6	22,5	22,3	22,2	22,4	22,5	22,1	21,9	22,1
Механические свойства при растяжении после старения (100°C, 72 ч)												
Относительное удлинение при разрыве (%)	95	92	105	101	104	103	109	115	110	94	120	105
Сопrotивление разрыву (МПа)	9,5	8,5	10,2	10,2	10,6	10,1	10,3	10,8	10,7	9,0	11,2	10,4

Как видно из этого примера, физические свойства различных смесей аналогичны свойствам сравнительных образцов до старения, однако после термоокислительного старения при 100°C в течение 72 ч резиновые смеси, включающие противостарительные системы согласно изобретению, обладают лучшими механическими свойствами при растяжении и лучшей долговременной стойкостью к термоокислительному старению.

Пример 3. Испытание озоностойкости.

Стойкость к воздействию озона резиновых материалов испытывали в испытательной камере озонного старения в соответствии с ISO 1431-1:2004 "Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Resistance to Ozone Cracking" ("Резина, вулканизованная или термопластичная - Сопrotивление растрескиванию под действием озона"). Объемная концентрация озона составляет 50 частей на сто миллионов (pphm), температура составляет (40±2)°C, и влажность воздуха составляет (60±5)%. В статическом испытании предварительное удлинение составляет 20%, и испытание проводят непрерывно в течение 80 ч для наблюдения за растрескиванием образца. В динамическом испытании предварительное удлинение составляет 10%, частота составляет 0,5 Гц, и испытание проводят непрерывно в течение 60 ч для наблюдения за растрескиванием

образца. Результаты приведены ниже в табл. 3 и 4.

Таблица 3
Результаты статического испытания

Смесь №	Растрескивание
С-1	Очевидное
С-2	Очевидное
С-3	Слабое
С-4	Слабое
С-5	Слабое
С-6	Слабое
С-7	Слабое
С-8	Отсутствует
С-9	Отсутствует
С-10	Слабое
С-11	Отсутствует
С-12	Слабое

Таблица 4
Результаты динамического испытания

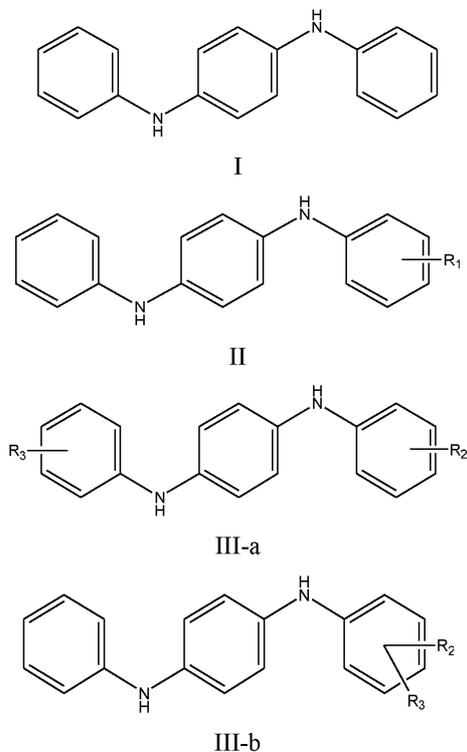
Смесь №	Растрескивание
С-1	Очевидное
С-2	Очевидное
С-3	Слабое
С-4	Слабое
С-5	Слабое
С-6	Слабое
С-7	Слабое
С-8	Отсутствует
С-9	Отсутствует
С-10	Слабое
С-11	Отсутствует
С-12	Слабое

Как показано в результате динамического/статического испытания озонного старения, резиновые смеси, содержащие противостарительные системы согласно изобретению, демонстрируют более высокую долговременную стойкость к динамическому/статическому озонному старению, чем сравнительные образцы С-1 и С-2.

Вышеуказанные испытания доказывают, что резиновые смеси, содержащие противостарительные системы согласно изобретению, показывают улучшенную долговечность по сравнению с контрольными резиновыми смесями с использованием обычных стабилизаторов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стабилизатор для защиты резины от старения, содержащий два или три соединения, каждое из которых выбрано из соединения формулы I, соединения формулы II, соединения формулы III-а или соединения формулы III-б:



где выбранные соединения являются соединениями, имеющими разные формулы, и не являются одновременно соединениями формул III-а и III-б, когда стабилизатор включает только два соединения,

R_1 представляет собой C_1 - C_{12} алкил или C_3 - C_8 циклоалкил; и

R_2 и R_3 являются одинаковыми или различными, причем каждый из них независимо выбран из группы, состоящей из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила;

при условии, что стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-а, где R_1 представляет собой метил в орто-положении и каждый из R_2 и R_3 представляет собой метил в орто-положении, и стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы II и соединения формулы III-а, и стабилизатор не представляет собой стабилизатор, состоящий из соединения формулы I и соединения формулы II, где R_1 представляет собой метил в орто-положении.

2. Стабилизатор по п.1, который состоит из по меньшей мере двух соединений, выбранных из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-б.

3. Стабилизатор по п.1 или 2, в котором:

R_1 представляет собой C_1 - C_{12} алкил в орто-положении, C_1 - C_{12} алкил в пара-положении или C_3 - C_8 циклоалкил в пара-положении; и/или

каждый из R_2 и R_3 независимо представляет собой C_1 - C_6 алкил; предпочтительно в соединении формулы III-а R_2 представляет собой C_1 - C_4 алкил в орто-положении, и R_3 представляет собой C_1 - C_4 алкил в мета-положении; предпочтительно в соединении формулы III-б R_2 представляет собой C_1 - C_4 алкил в орто-положении, и R_3 представляет собой C_1 - C_6 алкил в мета- или пара-положении.

4. Стабилизатор по п.1 или 2, в котором:

R_1 представляет собой метил в орто-положении или пара-положении, бутил в орто-положении, циклогексил в пара-положении или 2,4,6-триметиллоктил в пара-положении, и/или

в соединении формулы III-а R_2 представляет собой метил в орто-положении, и R_3 представляет собой метил или этил в мета-положении, и/или

в соединении формулы III-б R_2 представляет собой метил в орто-положении, и R_3 представляет собой изобутил в пара-положении или 1,3-диметилбутил в мета-положении, или R_2 представляет собой этил в орто-положении, и R_3 представляет собой этил в пара-положении.

5. Стабилизатор по п.1, где

стабилизатор содержит соединение формулы I и соединение формулы II, и массовое отношение соединения формулы I к соединению формулы II предпочтительно составляет от 1:3 до 3:1, предпочти-

тельно от 1:2 до 2:1, или

стабилизатор содержит соединение формулы II и одно или оба из соединений формул III-a и III-b, и массовое отношение соединения формулы II к общему количеству одного или обоих из соединений формул III-a и III-b предпочтительно составляет от 3:1 до 1:3, предпочтительно от 1:2 до 2:1, или

стабилизатор содержит соединение формулы I, соединение формулы II и одно или оба из соединений формул III-a и III-b, предпочтительно стабилизатор содержит соединение формулы I, соединение формулы II и соединение формулы III-b; предпочтительно массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 5-20%, предпочтительно 8-18%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 45-85%, предпочтительно 48-82%, более предпочтительно 50-80%, и массовое процентное содержание одного или обоих из соединений формул III-a и III-b составляет 5-45%, предпочтительно 8-42%, более предпочтительно 10-40%, в расчете на общую массу всех соединений, или

стабилизатор содержит соединение формулы I и соединение формулы III-a, и предпочтительно массовое отношение соединения формулы I к соединению формулы III-a составляет от 3:1 до 1:3, предпочтительно от 2:1 до 1:2.

6. Стабилизатор по п.1 или 2, который содержит соединение формулы I, соединение формулы II и соединение формулы III-b или состоит из соединения формулы I, соединения формулы II и соединения формулы III-b,

где R₁ представляет собой метил в орто-положении, R₂ представляет собой метил в орто-положении и R₃ представляет собой изобутил в пара-положении; и массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 8-12%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 78-82%, и массовое процентное содержание соединения формулы III-b составляет 8-12%, в расчете на общую массу всех соединений, или

где R₁ представляет собой метил в пара-положении; R₂ представляет собой метил в орто-положении и R₃ представляет собой 1,3-диметилбутил в мета-положении; и массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 15-18%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 64-68%, и массовое процентное содержание соединения формулы III-b составляет 15-18%, в расчете на общую массу всех соединений, или

где R₁ представляет собой бутил в орто-положении, R₂ представляет собой этил в орто-положении и R₃ представляет собой этил в пара-положении, и массовое процентное содержание соединения формулы I составляет 8-12%, массовое процентное содержание соединения формулы II составляет 48-52%, и массовое процентное содержание соединения формулы III-b составляет 38-42%.

7. Резиновая смесь для изготовления резиновой матрицы всей шины или части шины, содержащая диеновый эластомер и стабилизатор по любому из пп.1-6.

8. Резиновая смесь по п.7, в которой содержание стабилизатора составляет 0,1-5 мас.ч. на 100 мас.ч. диенового эластомера, содержащегося в резиновой смеси.

9. Резиновое изделие, представляющее собой всю шину или часть шины, изготовленное из резиновой смеси по п.7 или 8 в качестве резинового ингредиента.

10. Резиновое изделие по п.9, представляющее собой шину, или брекер, или боковину шины.

11. Применение резиновой смеси по п.7 или 8 для производства или восстановления протекторов шин.

