РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 394 855** (13) **C2**

(51) МПК
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2008116664/04, 30.04.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.04.2008

(43) Дата публикации заявки: **10.11.2009**

(45) Опубликовано: **20.07.2010** Бюл. № **20**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5936028 A, 10.08.1999. RU 2276167 C1, 10.05.2006. US 4803244 A, 07.02.1989. US 6476132 B1, 05.11.2002.**

Адрес для переписки:
420111, г.Казань, а/я 141, ООО "ХайТек Консалтинг", ген.директору Р.С.Бикмуллину

(72) Автор(ы):
Заикин Александр Евгеньевич (RU),
Бикмуллин Раис Сулейманович (RU),
Шурекова Ирина Александровна (RU),
Бусыгин Владимир Михайлович (RU),
Гильманов Хамит Хамисович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью "ХайТек Консалтинг" (RU)

(54) ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ РЕЗИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к термопластичным резинам, получаемым методом динамической вулканизации, которые могут быть использованы для изготовления различных эластичных резинотехнических изделий, таких как шланги, уплотнения, прокладки, эластичные изделия интерьера и экстерьера автомобиля, различных гофрированных эластичных изделий. Термопластичная резина выполнена из композиции, состоящей из этиленпропилендиенового эластомера, полипропилена, масла углеводородного, высокодисперсного наполнителя, вулканизующих агентов, включающих полигидросилоксан, содержащий не менее двух SiH групп, и платиновый катализатор. Композиция дополнительно содержит высший жирный спирт с числом атомов углерода от 12 до 22 и фосфорорганическое циансодержащее соединение, выбранное из группы алкилцианоэтилфосфита общей формулы $(NCC_2H_4O)_nP(OR')3_{-n}$ или алкилцианоэтилфосфина общей формулы $(NCC_2H_4O)_nP(R')3_{-n}$, где R' - алкил с числом атомов углерода от 2 до 3, n=1-3. Технический результат состоит в повышении текучести расплава при сохранении высоких деформационно-прочностных характеристик. 2 табл.

RU 2394855 C2

RU 2394855 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 394 855** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008116664/04, 30.04.2008**

(24) Effective date for property rights:
30.04.2008

(43) Application published: **10.11.2009**

(45) Date of publication: **20.07.2010 Bull. 20**

Mail address:
420111, g.Kazan', a/ja 141, OOO "KhajTek Konsalting", gen.direktoru R.S.Bikmullinu

(72) Inventor(s):
Zaikin Aleksandr Evgen'evich (RU),
Bikmullin Rais Sulejmanovich (RU),
Shurekova Irina Aleksandrovna (RU),
Busygin Vladimir Mikhajlovich (RU),
Gil'manov Khamit Khamisovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju "KhajTek Konsalting" (RU)

(54) THERMOPLASTIC RUBBER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to thermoplastic rubber obtained through dynamic vulcanisation, which can be used to make various elastic industrial rubber products such as hoses, sealants, linings, elastic articles for the interior and exterior of automobiles, different corrugated elastic articles. The thermoplastic rubber is made from a composition consisting of ethylenepropylenediene elastomer, polypropylene, hydrocarbon oil, fine-grained filler, curing agents which include polyhydrosiloxane which contains at least two SiH groups, and a platinum catalyst. The composition also contains a higher fatty alcohol with 12-22 carbon atoms and an organophosphorus cyano-containing compound selected from an alkylcyanoethylphosphite group of general formula $(NCC_2H_4O)_nP(OR')3_{-n}$ or alkylcyanoethylphophine of general formula $(NCC_2H_4O)_nP(R')3_{-n}$, where R' is an alkyl with 2-3 carbon atoms, n=1-3.

EFFECT: increased fluidity of the molten mass while retaining good deformation and strength characteristics.

2 tbl, 20 ex

RU 2394855 C2

RU 2394855 C2

Изобретение относится к термопластичным резинам (ТР), получаемым методом динамической вулканизации, которые могут быть использованы для изготовления различных эластичных резинотехнических изделий, таких как шланги, уплотнения, прокладки, эластичные изделия интерьера и экстерьера автомобиля, различных гофрированных эластичных изделий.

Известна термопластичная резина, состоящая из эластомера, содержащего двойные углерод-углеродные связи, насыщенного кристаллизующегося полиолефина и вулканизующей системы, включающей полигидросилоксан и катализатор на основе металла переменной валентности (пат. США 4803244, МКИ C08F 8/00, опубл. 7.02.1989).

Данная термопластичная резина имеет очень низкую текучесть расплава (показатель текучести расплава (ПТР) равен 0,01-0,1 г/10 мин) и низкое соотношение прочность/твердость (σ_y/Н) (σ_y=8,1 МПа при твердости по Шору А (Н)=86 усл. единиц - σ_y/Н=0,094 МПа/усл. ед.).

Известна термопластичная резина, состоящая из этиленпропиленового эластомера, полипропилена, полипропилена с привитыми кремнийограническими группами и вулканизующей системы, включающей полигидросилоксан и платиновый катализатор (пат. США 6476132, МКИ C08L 83/00, опубл. 05.11.2002).

Данная термопластичная резина имеет неудовлетворительно низкий показатель текучести расплава (ПТР=0,1-0,8 г/10 мин).

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому эффекту является термопластичная резина, состоящая из этиленпропилендиенового эластомера, полипропилена, масла с низким содержанием серы и вулканизующей системы, включающей полигидросилоксан и платиновый катализатор (пат. США 5936028, МКИ C08L 83/10, опубл. 10.08.1999).

Недостатком данной термопластичной резины является низкий показатель текучести расплава (ПТР равен 0,8-2,2 г/10 мин).

Задачей изобретения является получение термопластичной резины с повышенным показателем текучести расплава при сохранении высоких деформационно-прочностных характеристик.

Техническая задача решается тем, что термопластичная резина, выполненная из композиции, состоящей из этиленпропилендиенового эластомера, полипропилена, масла, высокодисперсного наполнителя, включающая в качестве вулканизующих агентов полигидросилоксан, содержащий не менее двух SiH групп, и платиновый катализатор, отличается тем, что содержит дополнительно высший жирный спирт с числом атомов углерода от 12 до 22 и фосфорорганическое циансодержащее соединение, выбранное из группы алкилцианоэтилфосфита общей формулы $(NCC_2H_4O)_nP(OR')_{3-n}$ или алкилцианоэтилфосфина общей формулы $(NCC_2H_4)_nP(R')_{3-n}$, где R' - алкил с числом атомов углерода от 2 до 3, n - от 1 до 3, при следующем соотношении компонентов (мас. частей):

этиленпропилендиеновый эластомер	100
полипропилен	33-100
масло углеводородное	60-200
высокодисперсный наполнитель	3-42
полигидросилоксан, содержащий не менее двух SiH групп	1,5-5
платиновый катализатор	0,01-0,001
высший жирный спирт с числом атомов углерода от 12 до 22	1,5-10

фосфорорганическое циансодержащее соединение 0,1-0,8,

что позволяет получить термопластичную резину с высоким показателем текучести расплава (ПТР=7,8-35,0 г/10 мин при сохранении высоких деформационно-прочностных свойств (σ_y=18 МПа при Н=90 усл.ед., σ_y/Н=0,2 МПа/усл. ед. или σ_y=11,8 МПа при Н=80 усл.ед., σ_y/Н=0,15 МПа/усл. ед.).

Используемые вещества

В качестве полипропилена используют полипропилен (ПП) или статистический сополимер пропилена с 3-8 мас.% этилена, или сополимер пропилена с 3-8 мас.% бутена (ГОСТ 26996-86, ТУ2211-136-05766801-2006), или их смесь.

В качестве наполнителя могут быть использованы оксид кремния в виде белой сажи (например, марок БС-50, БС-100, БС-120, У-333 и др., ГОСТ 18307-78, ТУ 2168-016-00204872-2003), оксид кремния в виде "Аэросила" (например, марок А-175, А-300, А-380 по ГОСТ 14922-77), Росила-175 (ТУ 2168-03 8-00204872-2001), технический углерод различных марок (П234, П245, П324, N220, N330, N234, N339, N326 и др. ГОСТ 7885, ТУ 38-41558-97, ASTM D1603) и другие высокодисперсные наполнители (Наполнители для полимерных композиционных материалов. / Под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевска. М.: Химия 1981. - 736 с.).

В качестве этиленпропилендиенового эластомера (ЭПДК) могут быть использованы: сополимер этилена с пропиленом и с дициклопентадиеном, сополимер этилена с пропиленом и с этилиденнорборненом, сополимер этилена с пропиленом и с 1,4-гексадиеном (например, марок DUTRAL, Vistalon, Royalene, Keltan, BUNA, СКЭПТ по ТУ 2294-022-05766801-2002) и др. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. / П.И.Захарченко и др. М.: Химия, 1971. - 606 с.).

В качестве полигидросилоксана используют полигидросилоксан, содержащий не менее двух гидросилоксановых групп в молекуле, например полиметилгидросилоксан, сополимер метилгидросилоксана с диметилсилоксаном, сополимер метилгидросилоксана с диалкилсилоксаном, сополимер метилгидросилоксана с метилалкилсилоксаном, сополимер метилгидросилоксана с фенилметилсилоксаном и др. (Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973, 400 с.; Андрианов К.А. Методы элементорганической химии. Кремний. / Под ред. А.Н.Несмеянова, М. 1968).

В качестве платинового катализатора могут быть использованы различные соли и комплексы платины, например платинохлористоводородная кислота, платины диоксид, платины дихлорид, комплексы платины с винилсилоксанами (например, комплекс платины с дивинилтетрасилоксаном, комплекс платины с тетравинилтетраметилтетрациклосилоксаном, пат. 3775432 США) комплексы платины с трифенилфосфином (например, дихлоробис(трифенилфосфин)платина, тетракис(трифенилфосфинплатина, трис(трифенилфосфин)платина и др.). (Джемелев У.М. и др. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. М.: Химия, 1999, 648 с.; Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир. 1986, Т.5, с.1810 - 1827 и Т.6, с.2010-2126.).

В качестве масла может быть использовано парафиновое, нафтеновое или ароматическое углеводородное масло минерального или синтетического происхождения, применяемое как мягчитель (пластификатор) в резинах, например масло марки ПМ (ТУ 38.401172-90), масло марки МП-75 (ТУ 38.101952-83), масло марки Стабилойл-18 (ТУ 38 101367-78), масла марок МПс, ПМа, белые медицинские масла (ГОСТ 3164) и др. (Справочник резинщика. Материалы резинового

производства. / П.И.Захарченко и др. М.: Химия, 1971. - 606 с).

В качестве высшего жирного спирта (ВЖС) используют любой высший жирный спирт с числом атомов углерода в молекуле от 12 до 22, например лауриловый, миристиловый, цетиловый, стеариловый, эйкозиловый и др. ВЖС или их смеси (Локтев С.М. Высшие жирные спирты. М.: Химия, 1970, 328 с.).

В качестве алкилцианоэтилфосфита общей формулы $(R'O)_{3-n}P(OC_2H_4CN)_n$, где R' - алкил с числом атомов углерода от 2 до 3, n - от 1 до 3, используют: трис(2-цианоэтил)фосфит, этилбис(2-цианоэтил)фосфит, дипропил-2-цианоэтилфосфит, пропилбис(2-цианоэтил)фосфит, диэтил-2-цианоэтилфосфит.В качестве алкилцианоэтилфосфина общей формулы $(R')_{3-n}P(C_2H_4CN)_n$, где R' - алкил с числом атомов углерода от 2 до 3, n - от 1 до 3, используют: трис(2-цианоэтил)фосфин, этилбис(2-цианоэтил)фосфин, дипропил-2-цианоэтилфосфин, пропилбис(2-цианоэтил)фосфин, диэтил-2-цианоэтилфосфин. Алкилцианоэтилфосфит и алкилцианоэтилфосфин получают цианэтилированием соответствующих алкилфосфитов, алкилфосфинов, фосфина или фосфористой кислоты (Мищенко Г.Л. Синтетические методы органической химии. 1982, М.: Химия, 440 с.; Терентьев А.П. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, Кн. 2, М - Л., 1952, с.47-208).

Данное изобретение иллюстрируют следующие примеры конкретного исполнения.

Пример 1. В смесителе «Брабендер» при 190°С ведут смешение 100 мас. частей этиленпропилендиенового эластомера (синтетический каучук этиленпропиленовый тройной - СКЭПТ-75), 66 м.ч. полипропилена марки 01130 (ГОСТ 26996-86), 17 м.ч. наполнителя (Росил-175), 141,7 м.ч. масла марки «ПМ», 8,1 м.ч. стеарилового спирта и 0,2 м.ч. трис-(2-цианоэтил)фофина в течение 4 мин. Затем в смеситель добавляют 4,0 м.ч. полигидросилоксана (марки МН1107 Dow Coming) и 0,003 м.ч. платинохлористоводородной кислоты и продолжают смешение еще 3 минуты. Затем смесь выгружают и подвергают испытаниям. Свойства материала приведены в таблице 2.

Методика испытания образцов. Условную прочность при растяжении (σ_y), относительное удлинение при разрыве (ε_p), относительное остаточное удлинение ($\varepsilon_{ост}$) определяли по ГОСТ 270-75 на образцах, полученных экструзией. Твердость по Шору А (Н) определяли по ГОСТ 263-75, показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-73 при грузе 10 кг и температуре 190°С.

Примеры 2-16 выполняются по той же технологии, что и пример 1. Образцы по примерам 2-16 отличаются от примера 1 только составом. Составы и свойства образцов по примерам 2-16 приведены в таблицах 1 и 2.

Примеры 1п, 2п (по прототипу) выполняются по той же технологии, что и пример 1, и отличаются только составом. Составы и свойства образцов по примерам 1п, 2п приведены в таблицах 1 и 2.

Примеры 1к, 4к (контрольные) выполняются по той же технологии, что и пример 1. По составу они близки к образцам 1 и 4, но в них отсутствует высший жирный спирт и фосфорорганическое цианосодержащее соединение. Состав и свойства образцов по примерам 1к, 4к приведены в таблицах 1 и 2.

Из приведенных в таблице данных видно, что образцы, приготовленные по предлагаемому составу, имеют более высокие значения ПТР (от 7,8 до 35 г/10 мин) по сравнению с образцами, приготовленными по составу прототипа (ПТР=1,1-2,2 г/10 мин) при сохранении высоких деформационно-прочностных свойств. Более того, образцы, полученные по предлагаемому составу, имеют несколько более высокие

деформационно-прочностные свойства, чем образцы по прототипу. Это особенно наглядно видно при сравнении образцов с одинаковой твердостью. Так, образец 1п по прототипу и образец 2 по предлагаемой рецептуре имеют близкую твердость (Н=70 усл. ед.). При этом образец по предлагаемой рецептуре имеет более высокие прочность и предельную деформацию (σ_y=8,16 МПа, ε_p=420%) и меньшее значение остаточного удлинения ($\varepsilon_{ост}$=14%), чем образец по прототипу (σ_y=7,44 МПа, ε_p=211%, $\varepsilon_{ост}$=21%). Аналогичная картина наблюдается и при сравнении образцов 7 (по предлагаемой рецептуре) и 2п (по прототипу), имеющих одинаковую твердость (Н=64 усл. ед.).

Таблица 1. Состав термопластичных резин

№ обр.	ПП	ЭПДК	Масло		Высокодисперсный наполнитель		Поли-гидро-силоксан	Катали-затор*	ВЖС		АЦЭФ	
			Марка	м.ч.	Марка	м.ч.			формула	м.ч.	формула	м.ч.
1	2	3	4		5		6	7	8	9	10	11
1	66	100	ПМ	141,7	Росил-175	17	4,0	0,003	$C_{18}H_{37}OH$	8,1	$(NCC_2H_4)_3P$	0,2
2	70,5	100	МП-75	125	П234	14,2	3,0	0,004	$C_{12}H_{25}OH$	3,9	$(NCC_2H_4O)_3P$	0,3
3	63,3	100	Вазелиновое	200	А-175	30	3,3	0,006	$C_{18}H_{37}OH$	5,1	$(NCC_2H_4O)_2POC_3H_7$	0,6
4	65,8	100	Стабилойл-18	60	П324	12,2	3,0	0,01	$C_{14}H_{29}OH$	1,5	$(NCC_2H_4)P(C_2H_5)_2$	0,8
7	42,8	100	ПМ	85,7	БС-50	3	4,2	0,005	$C_{16}H_{33}OH$	5,5	$(NCC_2H_4)_3P$	0,4
8	33	100	Вазелиновое	100	БС-100	13	1,5	0,001	$C_{12}H_{25}OH$	10	$(NCC_2H_4O)_3P$	0,1
9	81,9	100	МП-75	145,6	П245	20	4,5	0,007	$C_{18}H_{37}OH$	5,5	$(NCC_2H_4)_2PC_2H_5$	0,7
10	100	100	МПс	120	У-333	8,8	5,0	0,01	$C_{18}H_{37}OH$	6	$(NCC_2H_4O)_3P$	0,3
11	66,1	100	Вазелиновое	183,3	Росил-175	16,6	3,2	0,004	$C_{18}H_{37}OH$	4,2	$(NCC_2H_4O)_3P$	0,3
12	41	100	ПМ	130	П234	42	2.2	0,002	$C_{16}H_{33}OH$	3	$(NCC_2H_4O)_3P$	0,2
13	70,2	100	Вазелиновое	200	П234	3	1,5	0,01	$C_{18}H_{37}OH$	1,5	$(NCC_2H_4O)_3P$	0,1
14	100	100	Вазелиновое	60	П234	42	5	0,001	$C_{18}H_{37}OH$	10	$(NCC_2H_4)_2PC_2H_5$	0,8
15	33	100	ПМ	200	Росил-175	3	3,0	0,001	$C_{16}H_{33}OH$	1,5	$(NCC_2H_4O)_3P$	0,1
16	33	100	Стабилойл-18	100	П234	42	1,5	0,01	$C_{18}H_{37}OH$	10	$(NCC_2H_4)_2PC_2H_5$	0,1
1п	41	100	ПМ	130	Росил-175	42	2.2	0.002	-	0	-	0
2п	41	100	МП-75	130	П234	42	3.2	0.004	-	0	-	0
1к	66	100	ПМ	141,7	Росил-175	17	4,0	0,003	-	0	-	0
4к	65,8	100	МП-75	60	П234	12,2	3,0	0,01	-	0	-	0

* Содержание катализатора дано в пересчете на платину.

ПП- полипропилен, ЭПДК – этиленпропилендиеновый эластомер, ВЖС – высший жирный спирт, АЦЭФ – алкилцианоэтилфосфит или алкилцианоэтилфосфин.

№ обр.	Н усл.ед.	σ_y, МПа	$\varepsilon_р$, %	$\varepsilon_{ост}$, %	ПТР, г/10 мин	σ_y/Н, МПа/ усл.ед.
12	13	14	15	16	17	18
1	66	7,18	415	11	24,4	0,11
2	70	8,16	420	14	12,8	0,12
3	59	7,0	455	10	26,2	0,12
4	80	11,8	395	14	9,12	0,15
7	64	7,52	455	8	12,3	0,117
8	50	6,0	480	8	7,8	0,12
9	70	9,0	460	15	15,5	0,13
10	90	18,0	480	18	35,2	0,20
11	54	6,5	405	8	18,2	0,12
12	65	7,6	410	8	8,1	0,117
13	60	7,2	350	12	19,3	0,12
14	92	14,2	420	15	25,6	0,15
15	35	4,2	340	5	15,6	0,12
16	55	6,7	410	18	9,9	0,12
1п	70	7,44	211	21	2,2	0,107
2п	64	7,24	415	7	1,1	0,11
1к	66	6,2	490	28	0,7	0,09
4к	81	9,2	510	25	0,2	0,11

Н - твердость по Шору (шкала А), σ_y - условная прочность при растяжении, $\varepsilon_р$ - относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon_{ост}$ - относительное остаточное удлинение, ПТР - показатель текучести расплава

Достоинства предлагаемой рецептуры наглядно видно при сравнении образца 12 (по предлагаемой рецептуре) с образцом 1п (по прототипу), имеющих очень близкий состав по большинству компонентов, но в составе по прототипу отсутствуют высший жирный спирт и фосфорорганическое циансодержащее соединение. В результате образец по предлагаемой рецептуре имеет значительно более высокий ПТР (8,1 г/10 мин), чем образец по прототипу (ПТР=2,2 г/10 мин). При этом образец 12 (по предлагаемой рецептуре) несколько превосходит по деформационно-прочностным свойствам образец 1п (по прототипу).

Были приготовлены контрольные образцы 1к и 4к, близкие по составу к образцам 1 и 4 (по предлагаемой рецептуре), но в которых отсутствуют высший жирный спирт и фосфорорганическое циансодержащее соединение. Видно, что исключение из состава высшего жирного спирта и фосфорорганического циансодержащего соединения привело к значительному падению ПТР и некоторому снижению прочности.

Повышенные значения ПТР позволяют значительно снизить энергетические затраты при переработке термопластичной резины в изделия и получать изделия более сложной формы и с меньшей толщиной стенок методом литья под давлением.

Таким образом, по предлагаемой рецептуре можно получить термопластичную резину с высокими деформационно-прочностными свойствами и более высокой текучестью расплава, чем по известной рецептуре.

Формула изобретения

Термопластичная резина, выполненная из композиции, состоящей из этиленпропилендиенового эластомера, полипропилена, масла углеводородного, высокодисперсного наполнителя, включающая в качестве вулканизующих агентов полигидросилоксан, содержащий не менее двух SiH групп, и платиновый катализатор, отличающаяся тем, что содержит дополнительно высший жирный спирт с числом атомов углерода от 12 до 22 и фосфорорганическое циансодержащее соединение,

выбранное из группы алкилцианоэтилфосфита общей формулы $(NCC_2H_4O)_nP(OR')_{3-n}$ или алкилцианоэтилфосфина общей формулы $(NCC_2H_4)_nP(R')_{3-n}$, где R' - алкил с числом атомов углерода от 2 до 3, n = от 1 до 3, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

этиленпропилендиеновый эластомер	100
полипропилен	33-100
масло углеводородное	60-200
высокодисперсный наполнитель	3-42
полигидросилоксан, содержащий не менее двух SiH групп	1,5-5,0
платиновый катализатор	0,01-0,001
высший жирный спирт с числом атомов углерода от 12 до 22	1,5-10,0
фосфорорганическое циансодержащее соединение	0,1-0,8