(19) UA (11) 78 187 (13) C2

(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2002075557, 05.07.2002

(24) Дата начала действия патента: 15.03.2007

(30) Приоритет: 06.07.2001 DE 101 32 943.1

(46) Дата публикации: 15.03.2007C09C 1/28 20070101CFI20070115RMUA C09C 1/40 20070101CLI20070115BHUA C09C 3/12 20070101CLI20070115RMUA C08K 9/00 20070101CLI20070115RMUA C08L 21/00 20070101CLI20070115RMUA

(72) Изобретатель:
Лугинсланд Ханс-Детлеф , DE,
Хассе Андрэ , DE,
Корт Карстен, DE

(73) Патентовладелец:
ДЕГУССА АГ, DE

(54) МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СИЛАНОМ ОКСИДНЫЙ ИЛИ СИЛИКАТНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАУЧУКОВЫХ СМЕСЯХ

(57) Реферат:

Модифицированный силаном оксидный или силикатный наполнитель, модифицированный меркаптосиланом общей формулы I: $(R^1)_3Si-R^2-SH$, и алкилсиланом общей формулы II: $(R^1)_3Si-R^3$, и/или силиконовым маслом. Способ получения такого наполнителя. Каучуковые смеси, которые содержат каучук, модифицированный силаном оксидный или силикатный наполнитель и необязательно осажденную кремниевую кислоту и/или сажу, и/или другие дополнительные ингредиенты. Применение таких каучуковых смесей для изготовления формованных изделий.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 3, 15.03.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 78187 C2

UA 78187 C2

(19) **UA** (11) **78 187** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL PROPERTY

(12) DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION

(21), (22) Application: 2002075557, 05.07.2002

(24) Effective date for property rights: 15.03.2007

(30) Priority: 06.07.2001 DE 101 32 943.1

(46) Publication date: 15.03.2007C09C 1/28 20070101CFI20070115RMUA C09C 1/40 20070101CLI20070115BHUA C09C 3/12 20070101CLI20070115RMUA C08K 9/00 20070101CLI20070115RMUA C08L 21/00 20070101CLI20070115RMUA

(72) Inventor:
Luginsland Hans-Detlef, DE,
Hasse Andre, DE,
Korth Karsten, DE

(73) Proprietor:
DEGUSSA AG, DE

(54) SILANE-MODIFIED OXIDIC OR SILICATE-LIKE FILLER, PROCESS FOR ITS PREPARATION, AND ITS USE

(57) Abstract:

A modified oxidic or silicate filler, comprising: at least one oxidic or silicate filler modified with a mercaptosilane of formula (I): $(R^1)_3Si-R^2-SH$ and with an alkylsilane and/or a silicone oil represented by general formula II: $(R^1)_3Si-R^3$. A process for producing the modified fillers, comprising mixing an oxide or silicate filler with (I) and (II) and/or with a silicone oil; and (2) rubber mixtures comprising rubber, a modified filler as above, and optionally precipitated silica, carbon black and/or other rubber additives.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 3, 15.03.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 78187 C2

UA 78187 C2

(19) UA (11) 78 187 (13) C2

(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2002075557, 05.07.2002

(24) Дата набуття чинності: 15.03.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 06.07.2001 DE 101 32 943.1

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.03.2007C09C 1/28 20070101CFI20070115RMUA C09C 1/40 20070101CLI20070115BHUA C09C 3/12 20070101CLI20070115RMUA C08K 9/00 20070101CLI20070115RMUA C08L 21/00 20070101CLI20070115RMUA

(72) Винахідник(и):
Лугінсланд Ханс-Детлеф , DE,
Хассе Андре , DE,
Корт Карстен , DE

(73) Власник(и):
ДЕГУССА АГ, DE

(54) МОДИФІКОВАНИЙ СИЛАНОМ ОКСИДНИЙ АБО СИЛІКАТНИЙ НАПОВНЮВАЧ, СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В КАУЧУКОВИХ СУМІШАХ

(57) Реферат:

Модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач, модифікований меркаптосиланом загальної формули I: $(R^1)_3Si-R^2-SH$, та алкілсиланом загальної формули II: $(R^1)_3Si-R^3$, та/або силіконовим маслом. Спосіб одержання такого наповнювача. Каучукові суміші, що містять каучук, модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач та необов'язково осаджену кремнієву кислоту та/або сажу, та/або інші додаткові інгредієнти. Застосування таких каучукових сумішей для виготовлення формованих виробів.

UA 78187 C2

UA 78187 C2

Опис винаходу

Даний винахід стосується модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача, способу його одержання та його застосування.

Відомо, що оксидні або силікатні сполуки обробляють кремнійорганічними сполуками з метою підвищити такою обробкою зчеплення між неорганічним наповнювачем і використовуваним органічним полімером в армованих наповнювачами еластомерах та поліпшити тим самим властивості наповнювачів у полімерах.

З заявок DE 2141159, DE 2212239 і патентів US 3978103, US 4048206 відоме застосування сірковмісних кремнійорганічних сполук, таких як біс(3-триетоксисилілпропіл)тетрасульфан або 3-меркаптопропілтриетоксисилан, як сипанових засобів, які підвищують адгезію, або як армуючих добавок в каучукових сумішах, які містять оксидні наповнювачі, зокрема для протекторів бігових доріжок та інших частин автомобільних шин. Застосування меркаптосиланів у каучукових сумішах, призначених для виготовлення протекторів бігових доріжок, відомо з заявки FR-A 152094859. Щоб уникнути значних труднощів при переробці меркаптосиланів, таких, наприклад, як підвулканізація і пластичність, як сполучне для частин автомобільних шин у більшості випадків використовують полісульфідні органосилани, наприклад, такі як біс(3-триетоксисилілпропіл)тетрасульфан або біс(3-триетоксисилілпропіл)дисульфан (див. заявки DE 2542534, DE 2405758, DE 19541404, DE 19734295), які щодо ефективності вулканізації, простоти одержання та армуючих властивостей є найкращим компромісом для застосування в вулканізатах із кремнієвокислим наповнювачем.

Вводити відповідні добавки, зокрема органосилани і немодифіковані наповнювачі, у невулканізовані суміші полімерів можна різними шляхами. Так, наприклад, спосіб in situ включає процес спільного змішування наповнювачів, таких як сажа і кремнієва кислота, органосиланів і полімеру.

Спосіб ex situ передбачає модифікацію наповнювача за допомогою відповідного органосилану або суміші різних органосиланів, яка здійснюється до процесу змішування наповнювача з полімером.

Відомо також, що в результаті розчинення кремнійорганічної сполуки в органічному розчиннику та подальшої обробки наповнювачів, наприклад глини, вдається модифікувати поверхню відповідного наповнювача (патент US 3227675).

Особливо важливу роль відіграє в даний час рідинне дозування (патент US 3997356) або ж дозування активного наповнювача через попередньо утворену суміш з органосилану та наповнювача (DE 3314742, US 4076550). Недолік цих сумішей, які не піддаються попередній термообробці, полягає в недостатній стійкості при зберіганні й зумовленою цим незадовільною стабільністю властивостей одержаних продуктів.

У патенті US 4151154 описуються оксидні силікатні наповнювачі, поверхню яких піддають обробці двома різними типами кремнійорганічних сполук. Оксидні частинки обробляють при цьому таким чином, що вони виявляють більшу спорідненість до води і завдяки цьому легше піддаються розподілу у водних системах.

З патенту US 3567680 відоме модифікування суспендованого у воді каоліну різними силанами. Однак описані в цій публікації кремнійорганічні сполуки в необхідних для модифікації кількостях є водорозчинними, що створює в даному випадку можливість обробляти наповнювач виходячи з водного розчину.

У заявці FR-A 2295958 описуються арилполісульфіди й оброблені цими сполуками мінеральні наповнювачі, які застосовуються в каучукових сумішах. їх одержують у водно-спиртовій композиції, яка містить від 99,9 до 80мас.% спирту.

Крім того, із заявки EP 0126871 відомий спосіб, у якому поверхню силікатних наповнювачів модифікують за допомогою водної емульсії нерозчинних у воді кремнійорганічних сполук.

Недолік усіх відомих модифікованих силаном наповнювачів полягає в тому, що їх динамічні властивості не мають переваг у порівнянні із змішуваними in situ наповнювачами і силанами.

З урахуванням вищевикладеного в основу даного винаходу була покладена задача одержати модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач, який би мав здатність гомогенного розподілу по поверхні і який забезпечував би більш досконалі динамічні властивості каучуку в порівнянні з одержуваними in situ каучуковими сумішами.

Об'єктом винаходу відповідно до цього є модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач, який відрізняється тим, що оксидний або силікатний наповнювач модифіковано меркаптосиланом загальної формули I

$$(R^1)_3Si\text{-}R^2\text{-}SH \quad I$$

де замісники R^1 мають ідентичні або різні значення і означають алкоксигрупу, переважно метокси-, етокси- або пропоксигрупу, або алкіл, при цьому принаймні одна група R^1 представляє собою алкоксигрупу, а R означає двовалентну вуглеводневу групу, переважно $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$, і алкілсиланом загальної формули II

$$(R')_3Si\text{-}R^3 \quad II$$

де R^3 представляє собою насичений або ненасичений, розгалужений або нерозгалужений алкільний радикал, і/або силіконовим маслом.

Модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач може містити від 0,1 до 50,0мас.%, переважно від 1,0 до 25,0мас.%, особливо переважно від 1,0 до 8,0мас.% меркаптосилану й алкілсилану і/або силіконового масла.

UA 78187 C2

Зв'язок силанів з поверхнею наповнювача може бути хімічним або фізичним.

Ще одним об'єктом винаходу є спосіб одержання запропонованого модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача, який (спосіб) відрізняється тим, що принаймні один оксидний або силікатний наповнювач змішують з меркаптосиланом формули I і алкілсиланом формули II і/або із силіконовим маслом.

Обмінну реакцію між цими компонентами можна проводити з використанням розчинника або без розчинника, для першого варіанту придатні серед інших метанол, етанол, пентан, гексан, циклогексан або толуол.

Оксидний або силікатний наповнювач можна спочатку змішувати з меркаптосиланом, а потім з алкілсиланом і/або силіконовим маслом, разом з тим можна працювати й у зворотній послідовності, тобто спочатку змішувати між собою меркаптосилан і алкілсилан і/або силіконове масло, а потім цю суміш змішувати з оксидним або силікатним наповнювачем.

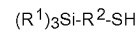
Меркаптосилан і алкілсилан і/або силіконове масло можна наносити на оксидний або силікатний наповнювач напилюванням. Це напилювання переважне проводити при температурі в інтервалі від 10 до 50 °С. Обмінну реакцію, тобто реакцію між силанами і кремнієвою кислотою можна здійснювати при температурах в інтервалі від 50 до 200°С, переважно від 60 до 160°С. Реакцію при підвищеній температурі можна проводити безпосередньо після вказаного напилення (за одну стадію) або роздільно (за дві стадії). Тривалість реакції може складати від 1 до 200хв, переважно від 1 до 30хв.

Процес перемішування оксидного або силікатного наповнювача разом з меркаптосиланом і алкілсиланом і/або силіконовим маслом можна здійснювати в безперервному режимі за допомогою відповідного змішувача. Швидкість перемішування можна при цьому адаптувати до температури.

Як змішувальний пристрій можуть використовуватися змішувачі найрізноманітніших різних типів, такі, зокрема, як мішалка зворотно-поступальної дії, лопатева мішалка, траверсна мішалка, анкерна мішалка, рамна мішалка, трилопатева мішалка, пропелерна мішалка, шнекова мішалка, турбінна мішалка, дискова мішалка, планетарна мішалка, стрічкова мішалка, відцентрова мішалка або імпеллер. Змішувач може працювати зі швидкістю 1-200 обертів, ходів або перемішувань за хвилину.

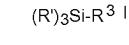
Після завершення модифікації поверхні модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач можна витримувати при певній заданій температурі, яка може складати при цьому від 50 до 200°С, переважно від 50 до 160°С.

Як меркаптосилани можуть використовуватися сполуки загальної формули I



де замісники R^1 мають ідентичні або різні значення і означають алкоксигрупу, переважно метокси-, етокси- або пропоксигрупу, або алкіл, при цьому принаймні одна група R^1 представляє собою алкоксигрупу. а R^2 означає двовалентну вуглеводневу групу $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$. Переважно як меркаптосилани можуть використовуватися меркаптопропілтриметоксисилан, меркаптопропілтриетоксисилан, меркаптоетилтриметоксисилан або меркаптоетилтриетоксисилан.

Як алкілсилан можуть використовуватися сполуки загальної формули II



де R^3 представляє собою насичений або ненасичений, розгалужений або нерозгалужений алкільний радикал. Переважно як алкілсилани можуть використовуватися пропілтриетоксисилан, бутилтриетоксисилан, пентилтриетоксисилан, гексилтриетоксисилан, гептилтриетоксисилан, октилтриетоксисилан, гексадецилтриетоксисилан, октадецилтриетоксисилан, пропілтриметоксисилан, бутилтриметоксисилан, пентилтриметоксисилан, гексилтриметоксисилан, гептилтриметоксисилан, октилтриметоксисилан, гексадецилтриметоксисилан або октадецилтриметоксисилан.

Як оксидний або силікатний наповнювач можна використовувати алюмосилікат, силікат, осаджену або пірогенну кремнієву кислоту з БЕТ-поверхнею (вимірювання за допомогою газоподібного азоту) від 1 до 1000м^2/г, переважно аж до 300м^2/г.

Серед інших можуть використовуватися кремнієві кислоти, що осаджуються, які постачаються фірмою Degussa AG під торговим найменуванням Ultrasil (Ultrasil 7000 GR, Ultrasil VN 3, Ultrasil VN 3 GR, Ultrasil VN 2 і Ultrasil VN 2 GR).

Ще одним об'єктом винаходу є каучукові суміші, які відрізняються тим, що вони містять у своєму складі каучук, запропонований у винаході модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач, необов'язково осаджену кремнієву кислоту і/або сажу і/або інші додаткові інгредієнти.

Для одержання каучукових сумішей за винаходом разом із природним каучуком придатні також синтетичні каучуки. Переважні синтетичні каучуки описані, наприклад, у [W. Hofmann у Kautschuktechnologie, вид-во Genter Verlag, Штутгарт (1980)]. Вони включають, зокрема, полібутадієн (СКД), поліізопрен (СКІ), співполімери стиролу і бутадієну із вмістом стиролу від 1 до 60, переважно від 5-50мас.% (Е- або S-СКС), співполімери ізобутілену й ізопрену (СКіі), співполімери бутадієну й акрилонітрилу (СКН) із вмістом акрилонітрилу від 5 до 60, переважно від 10 до 50мас.%, співполімери етилену, пропілену і дієну (СКЕПТ), а також суміші цих каучуків.

Запропоновані у винаході каучукові суміші можуть містити у своєму складі інші додаткові інгредієнти, такі, наприклад, як прискорювачі, відповідно сповільнювачі реакції, інгредієнти проти старіння, стабілізатори, технологічні добавки, пластифікатори, воски, оксиди металів, а також активатори, такі як

UA 78187 C2

триетаноламін, поліетиленгліколь і гексантріол. Ці додаткові інгредієнти можуть застосовуватися в звичайних кількостях, які залежать, зокрема, від цільового застосування продукту. У нормі такі кількості складають, наприклад, від 0,1 до 50мас.% у перерахунку на каучук.

Як зшивальні агенти можуть застосовуватися сірка, органічні донори сірки або утворювачі радикалів. Каучукові суміші за винаходом можуть містити, крім того, прискорювачі вулканізації. Прикладами таких є меркаптобензтіазоли, сульфенаміди, гуанідини, тіурами, дитіокарбамати, тіосечовини і тіокарбонати. Прискорювачі вулканізації й зшивальні агенти можуть застосовуватися в кількостях від 0,1 до 10мас.%, переважно від 0,1 до 5мас.% у перерахунку на каучук.

Процес змішування каучуків з наповнювачем, з необов'язково використовуваними додатковими інгредієнтами й органосиланами можна проводити в звичайних змішувальних пристроях, таких як валкові змішувачі, внутрішні змішувачі (закритого типу) і шнекові змішувачі. Як правило, такі каучукові суміші одержують у внутрішніх змішувачах, при цьому спочатку на одній або декількох здійснюваних послідовно термомеханічних стадіях змішування каучуки, модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач за винаходом, необов'язково використовувані сажу і/або кремнієву кислоту і/або інші додаткові інгредієнти змішують при температурах в інтервалі від 100 до 170°С. Необхідно при цьому враховувати і те, що послідовність і вибір моменту часу додавання окремих компонентів може виявити вирішальний вплив на властивості одержуваної суміші. Потім одержану таким шляхом каучукову суміш піддають звичайно в змішувачі закритого типу або у валковій мішалці при температурі в інтервалі від 40 до 110°С взаємодії з зшивальними агентами, після чого переробляють з одержанням так званої сирої суміші, призначеної для подальших технологічних операцій, таких, наприклад, як формування і вулканізація.

Вулканізацію каучукових сумішей за винаходом можна здійснювати при температурах в інтервалі від 80 до 200°С, переважно від 130 до 180°С, необов'язково під тиском від 10 до 200бар.

Запропоновані у винаході каучукові суміші можуть застосовуватися для виготовлення формованих виробів, наприклад для виготовлення пневматичних шин, протекторів бігових доріжок, оболонок кабелів, шлангів, привідних ременів, конвеєрних стрічок, покриттів для валків, шин, підошов для взуття, ущільнювальних кілець, профілів та амортизаційних елементів.

Перевага модифікованих відповідно до винаходу силаном оксидних або силікатних наповнювачів у порівнянні з одержуваними in situ сумішами полягає в більш низькій в'язкості, у більш високому модулі й у поліпшених динамічних властивостях.

Приклади

Приклад 1

Одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача В1

У змішувач Henschel попередньо завантажують 3000г Ultrasil 7000 GR. Потім при температурі 23°С послідовно при перемішуванні напилюють 74г меркаптопропілтриметоксисилану (VP Si 163) і 112,5г октилтриетоксисилану (VP Si 208), після чого матеріал видаляють зі змішувача й останній нагрівають до 120°С. Потім у нагрітий змішувач завантажують суміш кремнієвої кислоти і силану і при перемішуванні витримують протягом 30хв при температурі 120°С для завершення реакції.

Приклад 2

Одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача В2

У змішувач Henschel попередньо завантажують 3000г Ultrasil 7000 GR. Потім 74г меркаптопропілтриметоксисилану (VP Si 163) і 112,5г октилтриетоксисилану (VP Si 208) розчиняють у 400г етанолу. Цей силановий розчин при температурі 23°С напилюють при перемішуванні на Ultrasil 7000 GR, після чого матеріал видаляють зі змішувача й останній нагрівають до 120°С. Потім у нагрітий змішувач завантажують суміш кремнієвої кислоти і силану і при перемішуванні витримують протягом 30хв при температурі 120°С для завершення реакції.

Приклад 3

Дослідження гумотехнічних властивостей модифікованих силаном оксидних або силікатних наповнювачів

Склад рецептури, що використовувався для одержання каучукових сумішей, представлений нижче в таблиці 1. При цьому величина "част./100 частин каучуку" представляє собою масову частку відповідного компонента в перерахунку на 100 частин використовуваного сирого каучуку. Загальний спосіб одержання каучукових сумішей та їх вулканізатів описаний у довіднику ["Rubber Technology Handbook", автор W. Hofmann, вид-во Hanser Verlag(1994)].

Таблиця 1

	Суміш 1 порівняльна	Суміш 2	Суміш 3
Стадія 1			
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	-	-
приклад В1	-	82	-
приклад В2	-	-	82
VP Si 163	1,98	-	-
VP Si 208	2,5	-	-
ZnO	3	3	3

UA 78187 C2

стеаринова кислота	2	2	2
Naftolen	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5
Protektor G35P	1	1	1
Стадія 2			
суміш зі стадії 1			
Стадія 3			
суміш зі стадії 2			
Vulkacit D	2	2	2
Vulkazit CZ	1,5	1,5	1,5
сірка	2,3	2,3	2,3

Полімер VSL 5025-1 представляє собою полімеризований у розчині співполімер СКС фірми Bayer AG, який містить 25мас.% стиролу і 75мас.% бутадієну. До складу полімеру входять 37,5 частин масла на 100 частин каучуку, а його в'язкість за Муні (ML 1+4/100°C) складає 50±4.

Полімер Buna CB 24 представляє собою цис-1,4-полібутадієн (неодимовий тип) фірми Bayer AG із вмістом принаймні 97% за положенням 1,4 у цис-конфігурації, 1% за положенням 1,2 і в'язкістю за Муні в межах 44±5.

Як ароматичне масло використовують продукт Naftolen ZD фірми Chemetall. Продукт Vulkanox 4020 представляє собою 6ПФД (полі-n-фенілендіамін) фірми Bayer AG, а продукт Protektor G35P представляє собою антиозонантний віск фірми HB-Fuller GmbH. Продукти Vulkacit D і Vulkazit CZ є торговими найменуваннями відповідно N,N'-дифенілгуанідину (ДФГ) і N-циклогексил-2-бензтіазолсульфенаміду (ЦБС) фірми Bayer AG.

Ultrasil 7000 GR представляє собою осаджену кремнієву кислоту, яка має хорошу диспергованість, що випускається фірмою Degussa AG, з БЕТ-поверхнею (питома поверхня, яка визначається методом Браунауера-Еммета-Теллера за адсорбцією азоту) 170м^2/г. Меркаптопропілтриметоксисилан VP Si 163 і октилтриетоксисилан VP Si 208 також є торговими продуктами фірми Degussa AG.

Каучукові суміші готують у змішувачі закритого типу, використовуючи устаткування та умови, вказані в таблиці 2.

Таблиця 2

Стадія 1	
Технологічне устаткування і режими	
змішувач	Werner & Pfleiderer, тип E
частота обертання	70хв$^{-1}$
зусилля пуансона	5,5бар
номінальний об'єм	1,58л
ступінь завантаження	0,56
температура потоку	70°C
Процес змішування	
с 0-ої по 1-у хвилину	Buna VSL 5025 + Buna CB 24
с 1-ої по 3-ю хвилину	1/2 частина від усієї кількості наповнювача, Zn, стеаринова кислота, Naftolen ZD, силан
с 3-ьої по 4-у хвилину	1/2 частина від усієї кількості наповнювача, інгредієнт проти старіння
на 4-ій хвилині	очищення
с 4-ої по 5-у хвилину	перемішування з можливим регулюванням частоти обертання
на 5-ій хвилині	очищення
с 5-ої по 6-у хвилину	перемішування і вивантаження
температура суміші	145-150°C
зберігання	24год при кімнатній температурі
Стадія 2	
Технологічне устаткування і режими	
змішувач	аналогічно до стадії 1, за винятком:
частота обертання	80хв$^{-1}$
ступінь завантаження	0,53
температура потоку	80°C
Процес змішування	
с 0-ої по 2-у хвилину	розпушування суміші зі стадії 1
с 2-ої по 5-у хвилину	підтримування температури суміші на рівні 150°C регулюванням частоти обертання
на 5-ій хвилині	вивантаження
температура суміші	150°C
зберігання	4год при кімнатній температурі
Стадія 3	
Технологічне устаткування і режими	

UA 78187 C2

змішувач	аналогічно до стадії 1, за винятком
частота обертання	40хв$^{-1}$
ступінь завантаження	0,51
температура потоку	50°C
Процес змішування	
с 0-ої по 2-у хвилину	суміш зі стадії 2, прискорювач вулканізації, сірка
на 2-ій хвилині	вивантаження й утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (діаметр 200мм, довжина 450мм, температура суміші, яка пропускається, 50°C)
	ГомогенізаціяЖ
	підрізання тричі ліворуч, тричі праворуч і перевертання, а також пропускання 8 разів при вузькому зазорі між валками (1мм) і 3 рази при широкому зазорі між валками (3,5мм) і в завершення видалення шкурки
температура суміші	85-95°C

Дослідження гумотехнічних властивостей проводили за методами, представленим у таблиці 3

Таблиця 3

Дослідження фізичних властивостей	Стандарт/технічні умови
ML 1+4, 100°C, стадія 3	DIN 53523/3, ISO 667
Дослідження на вулкаметрі, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
D max - D min (дНм)	
t10% і t90% (хв)	
t80%-120% (хв)	
Дослідження на розтягнення на кільці, 23°C	DIN 53504, ISO 37
міцність при розтягненні (МПа)	
модуль розтягнення (МПа)	
відносне подовження при розриві (%)	
Твердість А за Шором, 23°C	DIN 53505
В'язкопружні властивості MTS, 0 і 60°C, 16Гц, попереднє зусилля 50Н і циклічне навантаження 25Н	DIN 53513, ISO 2856
динамічний модуль при розтягненні E* (МПа)	
модуль втрат E" (МПа)	
коефіцієнт діелектричних втрат	
tg δ	
Відскік кульки, 23°C (%)	ASTM D 5308
Стираність згідно із DIN, навантаження 10Н (мм^3)	DIN 53516
Дисперсність за методом Філіпс	ISO/DIS 11345
Флексометр Гудріча, 25хв при 23°C та величині ходу 0,250 дюйма	DIN 53533; ASTM D 623 A
контактна температура (°C)	
температура при проколюванні (°C)	
залишкова деформація стиску (%)	

Результати іспитів гумотехнічних властивостей представлені в таблиці 4. Вулканізацію сумішей здійснювали протягом 20хв при 165°C.

Таблиця 4

Сира суміш		in situ, порівняльна		
Вимірюваний параметр	Одиниця вимірювання	1	2	3
Температура суміші на стадії 1	[°C]	145	143	151
Температура суміші на стадії 2	[°C]	145	146	145
ML(1+4) при 100°C, стадія 1	[ЕМ]	140	120	111
ML(1+4) при 100°C, стадія 2	[ЕМ]	74	79	79
ML(1+4) при 100°C, стадія 3	[ЕМ]	58	62	67
Реометр MDR, 165°C				
Dmax - Dmin	[дНм]	12,6	14,7	14,2
t10%	[хв]	1,0	0,8	0,9
t90%	[хв]	13,8	7,2	6,6
t80%-t20%	[хв.]	6,0	2,8	2,7
Вулканізат				
Вимірюваний параметр	Одиниця вимірювання	1	2	3
Дослідження на розтягнення на кільці				
міцність при розтягненні	[МПа]	14,2	14,3	13,9
модуль розтягнення при подовженні на 100%	[МПа]	1,4	1,8	1,9
модуль розтягнення при подовженні на 300%	[МПа]	8,7	10,7	11,8
модуль розтягнення при подовженні на 300%/100%	[-]	6,2	5,9	6,2

UA 78187 C2

UA 78187 C2

відносне подовження при розриві	[%]	390	360	330
енергія (робота) руйнування	[Дж]	66,1	63,4	56,2
Твердість А за Шором	[SH]	55	59	59
Відскік кульки, 23°С	[%]	38,1	34,8	33,9
Стираність згідно із DIN	[мм^3]	72	76	67
Флексометр Гудріча величина ходу: 0,250 дюйма; 25хв; 23°С				
контактна температура	[°С]	57	58	58
температура при проколюванні	[°С]	99	100	100
залишкова деформація стиску	[%]	3,6	3,2	3,0
Дослідження в'язкопружних властивостей MTS				
динамічний модуль при розтягненні E*, 0°С	[МПа]	11,5	15,1	15,9
динамічний модуль при розтягненні E*, 60°С	[МПа]	6,1	7,2	7,2
коефіцієнт втрат E" при 0°С	[МПа]	4,3	6,1	6,6
коефіцієнт втрат E" при 60°С	[МПа]	0,5	0,6	0,6
коефіцієнт діелектричних втрат tg δ, 0°С	[-]	0,404	0,439	0,458
коефіцієнт діелектричних втрат tg δ, 60°С	[-]	0,081	0,078	0,081
Дисперсність за методом Філіпс	[-]	8	7	7

Як випливає з наведених у таблиці 4 даних, суміш (2+3) з модифікованими силаном оксидними або силікатними наповнювачами за своїми гумотехнічними властивостями помітно перевершує ці показники порівняльної суміші in situ (1). Вказані переваги в порівнянні із сумішшю (1) підтверджують, зокрема, більш низьку в'язкість за Муні, більш високі модулі розтягнення при подовженні і більш низький коефіцієнт діелектричних втрат tg δ при 60°С.

Приклад 4

Одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача В3

У змішувач Henschel попередньо завантажують 3000г Ultrasil 7000 GR. Потім при перемішуванні послідовно напилюють при 22°С 150г DOW 50 (силіконове масло з M_n=3700г/моль) і 90г Dynasylan 3201 (меркаптопропілтриетоксисилан), після чого матеріал видаляють зі змішувача й останній нагрівають до 120 °С. Потім вказаний змішувач заповнюють сумішшю кремнієвої кислоти і силану і при перемішуванні протягом 30хв при 120°С здійснюють реакцію сполучення із силаном.

Приклад 5

Одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача В4

У змішувач Henschel попередньо завантажують 3000г Ultrasil 7000 GR. Потім при перемішуванні послідовно напилюють при 22°С 60г VP Si 216 (гексадецилтриетоксисилан) і 90г Dynasylan 3201 (меркаптопропілтриетоксисилан), після чого матеріал видаляють зі змішувача й останній нагрівають до 120 °С. Далі вказаний змішувач заповнюють сумішшю кремнієвої кислоти і силану і при перемішуванні протягом 30хв при 120°С здійснюють реакцію сполучення із силаном.

Приклад 6

Одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача В5

У змішувач Henschel попередньо завантажують 3000 г Ultrasil 7000 GR. Потім при перемішуванні напилюють при 22°С 60г VP Si 216 (гексадецилтриетоксисилан), після чого матеріал видаляють зі змішувача й останній нагрівають до 120°С. Потім вказаний змішувач заповнюють сумішшю кремнієвої кислоти і силану і при перемішуванні протягом 30хв при 120°С здійснюють реакцію сполучення із силаном.

На наступній стадії 2 одержаний продукт попередньо завантажують у змішувач Henschel і при перемішуванні при 22°С напилюють 90г Dynasylan 3201, після чого матеріал видаляють зі змішувача й останній нагрівають до 120°С. Потім вказаний змішувач заповнюють сумішшю кремнієвої кислоти і силану і при перемішуванні протягом 30хв при 120°С здійснюють реакцію сполучення із силаном.

Приклад 7

Дослідження гумотехнічних властивостей модифікованих силаном оксидних або силікатних наповнювачів

Склад рецептури, що використовувалася для одержання каучукових сумішей, представлений нижче в таблиці 5 При цьому величина "част./100 частин каучуку" представляє собою масову частку відповідного компонента в перерахунку на 100 частин використовуваного сирого каучуку.

Таблиця 5

	Суміш 4 порівн.	Суміш 5 порівн.	Суміш 6 порівн.	Суміш 7 порівн.	Суміш 8	Суміш 9	Суміш 10
Стадія 1							
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	-	-	-	-
Coupsil 8108	-	-	-	86	-	-	-
приклад В3	-	-	-	-	86	-	-
приклад В4	-	-	-	-	-	83,4	-
приклад В5	-	-	-	-	-	-	83,4

UA 78187 C2

Dynasylan 3201	-	2,4	2,4	-	-	-	-
Si 69	6,4	-	-	-	-	-	-
Si 216	-	1,6	-	-	-	-	-
DOW 50	-	-	4	-	-	-	-
ZnO	3	3	3		3	3	3
стеаринова кислота	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G35P	1	1	1	1	1	1	1
Стадія 2							
суміш зі стадії 1							
Стадія 3							
суміш зі стадії 2							
Vulkacit D	2	2	2	2	2	2	2
Vulkazit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
сірка	1,5	2,3	2,3	1,5	2,3	2,3	2,3

Coupsil 8108 GR є продуктом фірми Degussa AG і представляє собою попередньо силанізовану 8% Si 69 кремнієву кислоту на основі Ultrasil VN 3 GR.

Dynasylan 3201 (3-меркаптопропілтриетоксисилан), VP Si 216 (гексадецилтриетоксисилан) і Si 69 (біс(3-[триетоксисиліл]пропіл)тетрасульфан) є торговими найменуваннями продуктів, що поставляються фірмою Degussa AG. Продукт DOW 50 представляє собою силіконове масло з M_n=3700г/моль і поставляється фірмою DOW Chemicals.

Вказані в таблиці 5 каучукові суміші одержували в змішувачі закритого типу за методикою, представленою в таблиці 2.

Дослідження гумотехнічних властивостей проводили за методами, представленими у таблиці 3. Результати цього дослідження гумотехнічних властивостей представлені нижче в таблицях 6а і 6б. Вулканізацію сумішей здійснювали протягом 20хв при 165°С.

При порівнянні характеристик вулканізатів, які одержують із сумішей 8-10 з використанням модифікованих силаном оксидних або силікатних наповнювачів, з порівняльною сумішшю 4, яку одержують in situ з використанням Si 69, зовсім очевидно, що значення модулів і коефіцієнти армування вдається підвищити. Динамічні показники сумішей 8-10 також поліпшені (помірна динамічна жорсткість та низькі втрати на гістерезис).

Таблиця 6а

Сира суміш	Суміш	4	5	6	7	8	9	10
Вимірюваний параметр	Одиниця вимірювання	Порівн. Si 69	Si 263 Si 216	Si 263 DOW 50	Coupsil 8108 GR			
Температура суміші на стадії 1	[°C]	139	149	148	138	143	145	140
Температура суміші на стадії 2	[°C]	153	150	148	154	150	150	155
ML(1+4) при 100°C, стадія 2	[ЕМ]	67	77	76	96	99	104	96
ML(1+4) при 100°C, стадія 3	[ЕМ]	62	60	63	83	74	74	77
Реометр MDR, 165°C								
Dmax - Dmin	[дНм]	16,42	13,63	13,87	23,2	22,1	19,89	19,06
t10%	[хв]	1,7	1,05	0,81	0,84	0,6	0,64	0,74
t90%	[хв]	12,54	13,62	17,27	14,94	10,68	12,71	14,25
t80%-120%	[хв]	5,01	5,66	7,3	5,29	4,3	4,83	5,6
Вулканізат								
Вимірюваний параметр	Одиниця вимірювання							
Дослідження на розтягнення на кільці								
міцність при розтягненні	[МПа]	13,4	14,2	12,1	13,9	11,1	10,9	12,9
модуль розтягнення при подовженні на 100%	[МПа]	1,7	1,6	1,7	2,1	2,0	1,9	2,1
модуль розтягнення при подовженні на 300%	[МПа]	9,0	10,2	10,7	8,8	11,1	10,6	12,9
модуль розтягнення при подовженні на 300%/100%	[-]	5,3	6,4	6,3	4,2	5,6	5,6	6,1
відносне подовження при розриві	[%]	380	360	320	400	300	310	300
енергія (робота) руйнування	[Дж]	63,4	62,5	45,6	75,2	43,0	43,5	47,7
Твердість А за Шором	[SH]	62	56	57	68	67	63	62
Відскік кульки, 23°C	[%]	60,9	69,5	69,5	60,7	66,8	67,8	67,6
Стираність згідно із DIN	[мм^3]	85	66	77	104	83	83	66

Таблиця 6б

Флексометр Гудріча величина ходу: 0,250 дюйма;								
контактна температура	[°C]	71	59	63	81	68	70	70

UA 78187 C2
UA 78187 C2

температура при проколюванні	[°C]	115	98	99	126	103	108	105
залишкова деформація стиску	[%]	6,0	2,8	3,4	7,5	4,4	5,5	4,0
Дослідження в'язкопружних властивостей MTS								
динамічний модуль при розтягненні E*, 0°C	[МПа]	13	9,8	10,4	19,8	19,6	13,9	13,6
динамічний модуль при розтягненні E*, 60°C	[МПа]	6,1	5,5	5,6	7,7	7	6,4	6,4
коефіцієнт втрат E'' при 0°C	[МПа]	5,5	3,8	4,1	9	9,3	6,1	5,9
коефіцієнт втрат E'' при 60°C	[МПа]	0,8	0,6	0,6	1,1	0,9	0,7	0,7
коефіцієнт діелектричних втрат tg δ, 0°C	[-]	0,473	0,422	0,433	0,51	0,534	0,489	0,487
коефіцієнт діелектричних втрат tg δ, 60°C	[-]	0,13	0,101	0,107	0,144	0,133	0,112	0,108
Дисперсність за методом Філіпс	[-]	8	8	9	6	8	7	7

Формула винаходу

1. Модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач, який **відрізняється** тим, що оксидний або силікатний наповнювач модифіковано меркаптосиланом загальної формули I

$(R^1)_3Si\text{-}R^2\text{-}SH$,

де замісники R^1 незалежно один від одного означають $C_{1\text{-}3}$-алкоксигрупу, R^2 – розгалужений або нерозгалужений $C_{1\text{-}4}$-алкілен,

та алкілсиланом загальної формули II

$(R^1)_3Si\text{-}R^3$,

де замісники R^1 мають вищевказані значення, а R^3 – $C_{3\text{-}18}$-алкіл, та/або силіконовим маслом.

2. Модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач за п. 1, який **відрізняється** тим, що містить від 0,1 до 50,0 мас. % меркаптосилану і алкілсилану та/або силіконового масла.

3. Спосіб одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача за п. 1, який **відрізняється** тим, що принаймні один оксидний або силікатний наповнювач змішують з меркаптосиланом формули I, яка вказана в п. 1, і алкілсиланом формули II, яка вказана в п. 1, та/або силіконовим маслом.

4. Спосіб одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що перетворення проводять без розчинника.

5. Спосіб одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що перетворення проводять у розчиннику.

6. Спосіб одержання модифікованого силаном оксидного або силікатного наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що температуру реакції підтримують в інтервалі від 10 до 200 °C.

7. Каучукова суміш, яка **відрізняється** тим, що містить каучук та модифікований силаном оксидний або силікатний наповнювач за п. 1.

8. Каучукова суміш за п. 7, яка **відрізняється** тим, що додатково містить осаджену кремнієву кислоту та/або сажу, та/або інші додаткові інгредієнти.

9. Застосування каучукової суміші за п. 8 для виготовлення формованих виробів.

Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 3, 15.03.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 78187 C2

UA 78187 C2