



(51) МПК

C08L 7/00 (2006.01)*C08C 19/06* (2006.01)*C08K 3/36* (2006.01)*C08J 3/22* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2008129869/04**, 07.12.2006(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.12.2006(30) Конвенционный приоритет:
27.12.2005 JP 2005-374631(43) Дата публикации заявки: **10.02.2010**(45) Опубликовано: **27.08.2010** Бюл. № **24**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **JP 2000-026661 A, 25.01.2000. JP 2005-
263956 A, 29.09.2005. JP 2003-063206 A,
05.03.2003. JP 09-087427 A, 31.03.1997. SU
1131681 A, 30.12.1984.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **28.07.2008**(86) Заявка РСТ:
JP 2006/324458 (07.12.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2007/074617 (05.07.2007)Адрес для переписки:
**191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову**

(72) Автор(ы):

**ВАДА Такао (JP),
УЧИДА Мамору (JP),
ХИРАЯМА Томоаки (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

Сумитомо Раббер Индастриз, Лтд. (JP)**(54) РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ БОКОВИНЫ ШИНЫ И СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
УКАЗАННОЙ СМЕСИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к резиновой смеси для боковины шины и способу приготовления указанной смеси. Указанная смесь включает, мас.ч.: 100 каучукового компонента, содержащего 40-70% мас. натурального каучука и 30-60% мас. эпоксицированного натурального каучука, серу, 20-40 оксида кремния и 5-15 пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов. Резиновую смесь получают приготовлением маточной

смеси эпоксицированного натурального каучука и пластификатора. Натуральный каучук смешивают с оксидом кремния. Затем смешивают маточную смесь и смесь с оксидом кремния. Резиновая смесь и способ по изобретению обеспечивают экологическую приемлемость и сохранение природных нефтяных ресурсов, а боковина шины обладает улучшенным сочетанием прочности на разрыв и сопротивлением растрескиванию под действием изгиба, не обладая повышенной твердостью. 4 н. и 2 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 7/00 (2006.01)*C08C 19/06* (2006.01)*C08K 3/36* (2006.01)*C08J 3/22* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008129869/04, 07.12.2006**(24) Effective date for property rights:
07.12.2006(30) Priority:
27.12.2005 JP 2005-374631(43) Application published: **10.02.2010**(45) Date of publication: **27.08.2010 Bull. 24**(85) Commencement of national phase: **28.07.2008**(86) PCT application:
JP 2006/324458 (07.12.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/074617 (05.07.2007)Mail address:
**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):

**VADA Takao (JP),
UChIDA Mamoru (JP),
KhIRAJaMA Tomoaki (JP)**

(73) Proprietor(s):

Sumitomo Rabber Indastriz, Ltd. (JP)**(54) RUBBER MIXTURE FOR TYRE SIDEWALLS AND METHOD OF PREPARING SAID MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a rubber mixture for tyre sidewalls and a method of preparing said mixture. Said mixture contains the following in pts. wt: 100 rubber component containing 40-70 wt % natural rubber and 30-60 wt % epoxidated natural rubber, sulphur, 20-40 silicon oxide and 5-15 plasticiser containing double bonds and obtained from materials different from oil materials. The rubber mixture is obtained by preparing a master batch of

epoxidated natural rubber and plasticiser. The natural rubber is mixed with silicon oxide. The master batch is then mixed with the mixture containing silicon oxide.

EFFECT: disclosed rubber mixture and method ensure ecological suitability and preservation of natural oil resources, and the tyre sidewall has improved combination of bursting strength and spalling strength under bending effect and is not very hard.

6 cl, 2 tbl, 21 ex

Настоящее изобретение относится к резиновой смеси для боковины шины и способу приготовления указанной смеси.

Традиционно для приготовления резиновой смеси, предназначенной для изготовления боковины шины, используют бутадиеновый каучук (БК),
5 предназначенный для снижения растрескивания под действием изгиба, натуральный каучук (НК), имеющий высокую прочность на разрыв, а также добавляют углеродную сажу, усиливающую сопротивление износу и армирующие свойства.

Однако в последнее время на первое место выдвинулись проблемы охраны
10 окружающей среды и ужесточились требования по снижению выбросов CO₂ в атмосферу; кроме того, поскольку запасы нефти конечны и уменьшаются с каждым годом, в будущем ожидается рост цен на нефтяное сырье, и, таким образом, существуют определенные ограничения в использовании сырьевых материалов, получаемых из нефтяных ресурсов, например, БК и углеродной сажи. Таким образом,
15 принимая во внимание тот факт, что в будущем запасы нефти будут истощаться, необходимо использовать другие ресурсы, например НК и оксид кремния. Однако в этом случае характеристики шин, такие как сопротивление растрескиванию под действием изгиба и армирующие свойства, могут не соответствовать или не превосходить аналогичным характеристикам шин, изготавливаемых из традиционно используемых нефтяных ресурсов.

В патенте JP-A-2003-63206 описана экологически приемлемая шина, обладающая свойствами, не уступающими традиционным шинам, в которой увеличено количество
25 материалов, полученных из ресурсов, отличных от нефтяных; тем не менее, при изготовлении таких шин не удалось добиться разумного сочетания повышения прочности на разрыв и сопротивления растрескиванию под действием изгиба.

Целью настоящего изобретения является предоставление резиновой смеси для изготовления боковины шины с учетом экологической приемлемости и
30 прогнозируемого истощения природных нефтяных ресурсов, которая, кроме того, обладает разумным сочетанием следующих улучшенных параметров: прочности на разрыв, сопротивления растрескиванию под действием изгиба и износостойкости, но не обладает повышенной твердостью, а также целью является обеспечение способа изготовления указанной смеси.

Настоящее изобретение относится к резиновой смеси для изготовления боковины
35 шины, включающей от 15 до 60 мас. частей оксида кремния и от 2 до 20 мас. частей пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в расчете на 100 мас. частей каучукового компонента, содержащего от 30 до 80 мас.% натурального каучука и от 20 до 70 мас.%
40 эпоксицированного натурального каучука.

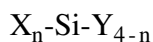
Йодное число указанного пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, предпочтительно
45 составляет не менее 90.

Способ приготовления резиновой смеси для изготовления боковины шины
45 предпочтительно включает (1) операцию вымешивания натурального каучука, оксида кремния и пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, и (2) операцию вымешивания вымешанного
50 продукта, полученного в операции (1), и эпоксицированного натурального каучука.

Способ приготовления резиновой смеси для изготовления боковины шины
50 предпочтительно включает (1) операцию приготовления маточной смеси вымешиванием эпоксицированного натурального каучука и пластификатора,

содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, (2) операцию вымешивания натурального каучука и оксида кремния и (3) операцию вымешивания маточной смеси, полученной в операции (1), и вымешанного продукта, полученного в операции (2).

Кроме того, резиновая смесь для изготовления боковин шины включает от 4 до 16 мас. частей силанового соединения, отвечающего следующей общей формуле:



где X представляет собой алкоксигруппу, Y представляет собой фенильную группу или алкильную группу, и n представляет собой целое число от 1 до 3 в расчете на 100 мас. частей оксида кремния.

Настоящее изобретение также относится к шине, включающей боковину, которая включает резиновую смесь для изготовления боковин шины.

НАИЛУЧШИЙ СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Резиновая смесь для изготовления боковин шины, предлагаемая согласно настоящему изобретению, включает каучуковый компонент, оксид кремния и пластификатор, содержащий двойные связи и полученный из материалов, отличных от нефтяных ресурсов.

Каучуковый компонент включает натуральный каучук (НК) и эпоксицированный натуральный каучук (ЭНК).

В качестве натурального каучука могут быть использованы натуральные каучуки, обычно применяемые в резиновой промышленности, например, TSR20 и RSS#3.

Содержание НК в каучуковом компоненте составляет не менее 30 мас.%, предпочтительно, не менее 40 мас.%. Если содержание НК составляет менее 30 мас.%, то ухудшается сопротивление растрескиванию под действием изгиба. Содержание НК не превышает 80 мас.%, предпочтительно, не превышает 70 мас.%. Если содержание НК превышает 80 мас.%, то ухудшается сопротивление растрескиванию под действием изгиба.

В качестве ЭНК могут быть использованы коммерчески доступные ЭНК или ЭНК, эпоксицированные специально для этой цели. Выбор способа эпоксицирования ЭНК не ограничен каким-либо особым способом, и эпоксицирование может быть произведено при помощи хлоргидрина, прямого окисления, окисления пероксидом водорода, алкилгидропероксидом и надкислотой. Примеры способов, включающих использование надкислоты, включают способ обработки НК такой надкислотой, как перуксусная кислота или пермуравьиная кислота.

Коэффициент эпоксицирования ЭНК предпочтительно составляет не менее 5 мол.%, более предпочтительно, не менее 10 мол.%. Если коэффициент эпоксицирования ЭНК составляет менее 5 мол.%, то может снижаться совместимость между ЭНК и НК. Кроме того, коэффициент эпоксицирования ЭНК предпочтительно не превышает 60 мол.%, более предпочтительно, не превышает 50 мол.%. Если коэффициент эпоксицирования ЭНК превышает 60 мол.%, то прочность получаемой резины может быть неудовлетворительной.

Содержание ЭНК в каучуковом компоненте составляет не менее 20 мас.%, предпочтительно, не менее 30 мас.%. Если содержание ЭНК в каучуковом компоненте составляет менее 20 мас.%, то уменьшается сопротивление растрескиванию.

Содержание ЭНК не превышает 70 мас.%, предпочтительно, не превышает 60 мас.%. Если содержание ЭНК превышает 70 мас.%, то ухудшается сопротивление растрескиванию.

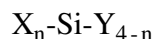
Кроме НК и ЭНК каучуковый компонент может содержать другие каучуки,

например стирол-бутадиеновый каучук (СБК), бутадиеновый каучук (БК), бутиловый каучук (IIR), галогенированный бутиловый каучук (X-IIR) и галогенированный сополимеризации изомоноолефина и n-алкилстирола, при этом каучуковый компонент предпочтительно включает отличные от НК и ЭНК каучуки, полученные не из природных источников и с учетом экологической приемлемости и того, факта, что нефтяные ресурсы будут истощаться.

Выбор типа оксида кремния неограничен; в соответствии с настоящим изобретением может быть использован оксид кремния, обычно применяемый в резиновой промышленности.

Количество оксида кремния составляет не менее 15 мас. частей в расчете на 100 мас. частей каучукового компонента, предпочтительно, не менее 20 мас. частей. Если количество оксида кремния составляет менее 15 мас. частей, то понижается прочность резины и под действием внешних сил на внешней стороне шины возникает разрез, и также понижается сопротивление истиранию. Количество оксида кремния не превышает 60 мас. частей, предпочтительно, не превышает 40 мас. частей. Если количество оксида кремния превышает 60 мас. частей, то избыточно возрастает твердость шины и ухудшается сопротивление растрескиванию.

Предпочтительно, в соответствии с настоящим изобретением соединения силана смешивают с оксидом кремния при введении в резиновую смесь, предназначенную для изготовления боковины шины. Введение соединения силана улучшает сопротивление растрескиванию под действием изгиба и износостойкость шины. Примером соединения силана является соединение, отвечающее следующей формуле:



где X представляет собой алкоксигруппу, Y представляет собой фенильную группу или алкильную группу, и n представляет собой целое число от 1 до 3.

В вышеуказанной формуле X представляет собой алкоксигруппу, предпочтительно, метоксигруппу или этоксигруппу, поскольку они легче реагируют с оксидом кремния, и, более предпочтительно, этоксигруппу, поскольку при этом повышается температура воспламенения.

Y представляет собой фенильную группу или алкильную группу, и если Y представляет собой фенильную группу, то температура воспламенения составляет 111°C; таким образом, фенильная группа является предпочтительной с технологической точки зрения по сравнению с тем случаем, когда Y представляет собой алкильную группу, например метильную группу (-CH₃), температура воспламенения которой, например, в метоксиэтоксисилане составляет 8°C, и по сравнению с, например, гексильной группой (-CH₂(CH₂)₄CH₃), температура воспламенения которой, например, в гексилтриэтоксисилане составляет 81°C.

n представляет собой целое число от 1 до 3. Если n равен 0, то соединение силана не содержит алкоксигруппы, и тогда оно может не реагировать с оксидом кремния.

Если n равен 4, то имеется вероятность того, что соединение силана не будет совместимо с резиной. Для улучшения реакционной способности по отношению к оксиду кремния n предпочтительно равно 3.

Примеры соединения силана, отвечающие вышеуказанной формуле, включают: метилтриметоксисилан (например, KBM13, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), диметилдиметоксисилан (например, KBM22, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), фенилтриметоксисилан (например, KBM103, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), дифенилдиметоксисилан (например, KBM202SS, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), метилтриэтоксисилан (например, KBE13, поставляемый Shin-Etsu Chemical

Co., Ltd.), диметилдиэтоксисилан (например, КВЕ22, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), фенилтриэтоксисилан (например, КВЕ103, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), дифенилдиэтоксисилан (например, КВЕ202, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), гексилтриметоксисилан (например, КВМ3063, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), гексилтриэтоксисилан (например, КВЕ3036, поставляемый Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) и децилтриметоксисилан (например, КВМ3103 и КВМ3Ю3С, поставляемые Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). Среди указанных соединений предпочтительным является фенилтриэтоксисилан, поскольку он проявляет высокую реакционную способность по отношению к оксиду кремния и имеет высокую температуру воспламенения.

Содержание соединения силана предпочтительно составляет не менее 4 мас. частей в расчете на 100 мас. частей оксида кремния, более предпочтительно, не менее 8 мас. частей. Если содержание соединения силана составляет менее 4 мас. частей, то сопротивление растрескиванию под действием изгиба, прочность на разрыв и износостойкость могут быть неудовлетворительными. Содержание соединения силана предпочтительно не превышает 16 мас. частей, более предпочтительно, не превышает 12 мас. частей. Если содержание соединения силана превышает 16 мас. частей, то может снижаться прочность шины на разрыв.

В соответствии с настоящим изобретением наряду с оксидом кремния и силановым соединением может быть использовано силановое связующее вещество. Выбор силанового связующего вещества не является лимитирующим и для этой цели могут быть использованы силановые связующие вещества, обычно применяемые в резиновой промышленности, например сульфид-силановые связующие вещества, такие как Si69.

Содержание силанового связующего вещества предпочтительно составляет не менее 4 мас. частей в расчете на 100 мас. частей оксида кремния и предпочтительно не менее 8 мас. частей. Если содержание силанового связующего вещества составляет менее 4 мас. частей, то может понижаться прочность резины. Содержание силанового связующего вещества предпочтительно превышает 20 мас. частей, более предпочтительно, превышает 16 мас. частей. Если содержание силанового связующего вещества превышает 20 мас. частей, то может понижаться прочность резины.

Примеры пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, включают льняное масло, соевое масло, олеиловый спирт и терпеновую смолу. Среди указанных веществ предпочтительными являются льняное масло и/или терпеновая смола, поскольку они обеспечивают прекрасное сопротивление растрескиванию. Ароматические масла и парафиновые масла представляют собой пластификаторы, полученные из нефтяных ресурсов, и, таким образом, не подходят для применения, согласно настоящему изобретению, которое учитывает возможные последствия воздействия на окружающую среду.

Йодное число пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, предпочтительно составляет не менее 90, более предпочтительно не менее 130, еще более предпочтительно не менее 190. Если йодное число пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, составляет менее 90, то достижение необходимого сопротивления растрескиванию может оказаться затруднительным.

Содержание пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, предпочтительно составляет не менее 2

мас. частей в расчете на 100 мас. частей каучукового компонента, предпочтительно не менее 4 мас. частей, более предпочтительно не менее 5 мас. частей. Если содержание пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, составляет менее 2 мас. частей, то пластификатор, содержащий

двойные связи и полученный из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, не обеспечивает достаточного улучшения в части сопротивления растрескиванию. Содержание пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, не превышает 20 мас. частей, предпочтительно, не превышает 15 мас. частей. Если содержание пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, превышает 20 мас. частей, то понижается прочность резины.

Кроме вышеуказанных каучукового компонента, оксида кремния, силанового соединения, силанового связующего вещества и пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в резиновую смесь, предназначенную для изготовления боковины шины, предлагаемой согласно настоящему изобретению, могут быть добавлены компоненты, традиционно используемые в резиновой промышленности, например воск, различные антиоксиданты, стеариновая кислота, оксид цинка, сера и различные ускорители вулканизации.

Резиновая смесь, предназначенная для изготовления боковины шины, предлагаемой согласно настоящему изобретению, обладает улучшенным сопротивлением растрескиванию, необходимым для изготовления боковины шины.

Способ приготовления резиновой смеси для боковины шины, предлагаемый согласно первому примеру реализации настоящего изобретения (способ 1 приготовления), включает следующие операции 1 и 2.

В операции 1 производят вымешивание НК, оксида кремния и пластификатора, содержащего двойные связи.

В операции 2 производят вымешивание вымешанного продукта, извлекаемого из операции (1), и ЭНК.

При проведении операции 1 в смесь могут быть добавлены такие ингредиенты, как силановое соединение, силановое связующее вещество, воск, различные антиоксиданты, стеариновая кислота и оксид цинка.

Кроме того, повышение сопротивления материала растрескиванию может быть достигнуто при вымешивании ЭНК, проводимом в операции 2, а не в операции 1.

Способ приготовления резиновой смеси для боковины шины, предлагаемый согласно второму примеру реализации настоящего изобретения (способ 2 приготовления), включает следующие операции 1, 2 и 3.

В операции 1 производят приготовление маточной смеси смешиванием ЭНК и пластификатора, содержащего двойные связи.

В операции 2 производят вымешивание НК и оксида кремния.

В операции 3 производят вымешивание маточной смеси, извлекаемой из операции 1, и вымешанного продукта, извлекаемого из операции 2.

Содержание пластификатора, содержащего двойные связи, добавляемого при приготовлении маточной смеси при проведении операции 1, предпочтительно составляет не менее 5 мас. частей в расчете на 100 мас. частей ЭНК, более предпочтительно, не менее 10 мас. частей. Если содержание пластификатора, содержащего двойные связи, составляет менее 5 мас. частей, то желаемое увеличение сопротивления растрескиванию, обеспечиваемое добавлением пластификатора,

содержащего двойные связи, может быть не достигнуто. Содержание пластификатора, содержащего двойные связи, предпочтительно не превышает 50 мас. частей, более предпочтительно, не превышает 30 мас. частей. Если содержание пластификатора, содержащего двойные связи, превышает 50 мас. частей, то слишком сильно снижается вязкость, что может сильно ухудшать технологические характеристики материала.

При проведении операции 2 в смесь могут быть добавлены такие ингредиенты, как силановое соединение, силановое связующее вещество, воск, различные антиоксиданты, стеариновая кислота и оксид цинка.

Повышение сопротивления материала растрескиванию может быть достигнуто путем приготовления маточной смеси в операции 1 и вымешиванием, проводимом в операции 3.

Шину, предлагаемую согласно настоящему изобретению, изготавливают с использованием резиновой смеси, предназначенной для изготовления боковины шины, предлагаемой согласно настоящему изобретению; резиновую смесь для изготовления боковины шины, предлагаемой согласно настоящему изобретению, полученную смешиванием необходимых из вышеуказанных ингредиентов в соответствии с вышеуказанными способами приготовления 1, 2 или общим способом, подвергают экструзии, регулируя форму боковины шины в операции изготовления невулканизированного изделия, и формуют на пресс-форме для шин, получая невулканизированную шину. Указанную невулканизированную шину нагревают и обрабатывают под давлением в вулканизаторе, получая шину, предлагаемую согласно настоящему изобретению.

Использование резиновой смеси, предназначенной для изготовления боковины шины, предлагаемой согласно настоящему изобретению, может быть изготовлена экологически приемлемая шина, при создании которой учтены экологические аспекты и прогнозируемое истощение запасов нефтяных ресурсов.

ПРИМЕРЫ

Ниже настоящее изобретение более подробно описано при помощи следующих неограничивающих примеров.

Ниже перечислены различные химикаты, используемые в примерах и сравнительных примерах.

Натуральный каучук (НК): TSR20

Эпоксидированный натуральный каучук (ЭНК): ENR25 (коэффициент эпоксидирования: 25 мол. %), поставляемый Kumpulan Guthrie Berhad Co.

Бутадиеновый каучук (БК): BR150B, поставляемый Ube Industries, Ltd.

Углеродная сажа: DIABLACK E (N550), поставляемый Mitsubishi Chemical Corporation

Оксид кремния: Ultrasii VN3 (удельная площадь поверхности по поглощению азота: 210 м²/г), поставляемый Degussa Co.

Силановое связующее вещество: Si69 (бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид), поставляемый Degussa Co.

Силановое соединение: КВЕ-103 (фенилтриэтоксисилан), поставляемый Shin-Etsu Chemical co., Ltd.

Не содержащий двойных связей пластификатор, полученный из материалов, отличных от нефтяных ресурсов: эпоксидированное соевое масло (йодное число: 3), поставляемое КАО Corporation

Содержащий двойные связи пластификатор 1, полученный из материалов, отличных от нефтяных ресурсов: N/B льняное масло (йодное число: 190), поставляемое Nisshin Oiliiio Group, Ltd.

Содержащий двойные связи пластификатор 2, полученный из материалов, отличных от нефтяных ресурсов: Oleyl#900 (олеиловый спирт, йодное число: 90), поставляемый Kyowa Technos Co., Ltd.

Содержащий двойные связи пластификатор 3, полученный из материалов, отличных от нефтяных ресурсов: Dimerone (терпеновая смола, йодное число: 207), поставляемая Yasuhara Chemical Co., Ltd.

Ароматическое масло: Process X-140, поставляемое Japan Energy Corporation.

Нефтяная смола: смола SP1068, поставляемая Nippon Shokubai Co., Ltd.

Воск: OZOACE 0355 (парафиновый воск), поставляемый Nippon Seiro Co., Ltd.

Маточная смесь 1: содержит 20 мас. частей не содержащего двойных связей пластификатора, полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в расчете на 100 мас. частей ЭНК

Маточная смесь 2: содержит 20 мас. частей содержащего двойные связи пластификатора 1, полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в расчете на 100 мас. частей ЭНК

Маточная смесь 3: содержит 20 мас. частей содержащего двойные связи пластификатора 2, полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в расчете на 100 мас. частей ЭНК

Маточная смесь 4: содержит 20 мас. частей содержащего двойные связи пластификатора 3, полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в расчете на 100 мас. частей ЭНК

Антиоксидант: антиген 6С (М-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин), поставляемый Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Стеариновая кислота: стеариновая кислота "Tsubaki", поставляемая NOF Corporation

Оксид цинка: поставляемый Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.

Сера: поставляемая Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.

Ускоритель вулканизации: NOCCELER SZ (N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид), поставляемый Ouchi Chemical Industrial Co., Ltd.

ПРИМЕРЫ с 1 по 10 и СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ с 1 по 11

Резиновые смеси по примерам 1, 2, 5, 6 и 9 и сравнительным примерам 1-9, 11 приготавливали следующим образом. В соответствии с рецептурами, указанными в таблице 1 и таблице 2, компоненты, за исключением серы и ускорителя вулканизации, загружали при коэффициенте заполнения, достигающем 58%, и вымешивали при 80 об/мин в 1,7-литровом смесителе Бенбери, изготовленном Kobe Steel., Ltd., до тех пор, пока температура не достигнет 140°C, в результате чего получали вымешанный продукт. Затем, вымешанный продукт, серу и ускоритель вулканизации вымешивали не менее 2 минут при температуре, не превышающей 100°C при помощи 8-дюймового вальца, в результате чего получали невулканизированную резиновую смесь. Затем невулканизированную резиновую смесь подвергали прессовой вулканизации в течение 20 минут при температуре 160°C, получая таким образом вулканизированную резиновую смесь примеров 1, 2, 5, 6 и 9 и сравнительных примеров 1-9, 11. В сравнительном примере 9 ЭНК добавляли отдельно, после смешивания компонентов, перед добавлением серы и ускорителя вулканизации.

Резиновые смеси по примерам 3, 4, 7, 8 и 10, а также по сравнительному примеру 10 получали следующим образом. Вначале приготавливали маточные смеси, состав которых описан выше (вымешанный продукт 1). Затем, в соответствии с рецептурами, указанными в таблице 1 и таблице 2, компоненты, за исключением маточных смесей 1-4, серы и ускорителя вулканизации загружали при коэффициенте заполнения,

достигающем 58%, и вымешивали при 80 об/мин в 1,7-литровом смесителе Бенбери, изготовленном Kobe Steel., Ltd., до тех пор, пока температура не достигнет 140°C, в результате чего получали вымешанный продукт 2. Затем, после однократной выгрузки, вымешанный продукт 2 и маточные смеси 1-4 (вымешанный продукт 1) загружали при коэффициенте заполнения, достигающем 58%, и вымешивали в 1,7-литровом смесителе Бенбери, изготовленном Kobe Steel., Ltd., до тех пор, пока температура не достигнет 140°C, в результате чего получают вымешанный продукт 3. Затем, вымешанный продукт 3, серу и ускоритель вулканизации вымешивали не менее 2 минут при температуре, не превышающей 100°C при помощи 8-дюймового вальца, в результате чего получили невулканизированную резиновую смесь. Затем невулканизированную резиновую смесь подвергали прессовой вулканизации в течение 20 минут при температуре 160°C, получая таким образом вулканизированную резиновую смесь примеров 3, 4, 7, 8 и 10 и сравнительного примера 10.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ

В соответствии со стандартом JIS-K6253 «Способ определения твердости резины, вулканизированной или термопластической» твердость определяли при помощи пружины типа А (spring-type A).

ИСПЫТАНИЕ НА РАЗРЫВ

В соответствии со стандартом JIS-K6252 «Резина, вулканизированная или термопластическая - Определение прочности на разрыв» прочность на разрыв (Н/мм) определяли, используя образец угловой формы без надрезов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАСТРЕСКИВАНИЮ

В соответствии со стандартом JIS-K6260 «Определение образования трещин при изгибе и распространения трещин в резине, вулканизированной или термопластической (De Mattia)» проводили испытание на изгиб образца, изготовленного из вулканизированной резиновой смеси; при этом определяли количество изгибов до появления в образце, изготовленном из резиновой смеси, трещины длиной 1 мм при температуре 25°C. В качестве показателя выбран $\log(10000 \text{ раз/мм})$, указывающий на количество изгибов до получения трещины. Чем выше указанное значение, тем лучше сопротивление растрескиванию. 70% и 110% указывают коэффициенты вытяжки первоначальной длины образца, изготовленного из вулканизированной резиновой смеси.

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ

Вышеуказанную невулканизированную резиновую смесь формовали в виде боковины шины и ламинировали вместе с другими деталями шины, изготавливая невулканизированную шину, которую затем подвергали прессовой вулканизации в течение 20 минут при температуре 160°C, получая шину для проведения испытаний (размер: 195/65R15).

При помощи барабана (внешний диаметр: 1,7 м) шину нагружали, используя следующие параметры установки: обод (15×6,00JJ), нагрузка (6,96 кН), внутреннее давление (150 кПа) и скорость (80 км/ч), и шину прогоняли до образования трещины в боковине, измеряя пройденный путь (путь до образования трещин) и требуемое время до образования трещины. Затем определяли путь до образования трещин для каждой смеси, выражая его как показатель в соответствии со следующим уравнением, в котором показатель износостойкости сравнительного примера 2 принят за 100.

Показатель износостойкости = (путь до образования трещин для данной смеси)/(путь до образования трещин сравнительного примера 2)×100

Результаты вышеуказанных испытаний приведены в Таблице 1.

В сравнительном примере 1 использовали традиционную резиновую смесь, приготовленную с использованием углеродной сажи.

В примерах 1, 2, 5, 6 и 9, благодаря смешиванию конкретного каучукового компонента и пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, могут быть в разумном соотношении улучшены прочность на разрыв, сопротивление растрескиванию и износостойкость при отсутствии возрастания твердости.

В примерах 3, 4, 7, 8 и 10, благодаря отдельному смешиванию маточных смесей, приготовленных вымешиванием ЭНК и пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, могут быть дополнительно улучшены прочность на разрыв, сопротивление растрескиванию и износостойкость.

В сравнительных примерах со 2 по 8 не использовали пластификаторы, содержащие двойные связи и полученные из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в результате чего не только повышалась твердость изделий, но также не наблюдали улучшения прочности на разрыв, сопротивления растрескиванию и износостойкости, причем особенно сильно ухудшалась износостойкость.

Несмотря на то, что в сравнительном примере 10 использовали пластификатор, этот пластификатор не был пластификатором, содержащим двойные связи и полученным из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в результате чего улучшение прочности на разрыв, сопротивления растрескиванию и износостойкости было неудовлетворительным.

В сравнительном примере 11 в смесь не вводили ЭНК, в результате чего не наблюдали улучшения ни одного из параметров, включающих прочность на разрыв, сопротивление растрескиванию и износостойкость.

Таблица 1

Вид материала	Пример									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество (мас. части)										
НК	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
ЭНК	40	40	-	-	40	40	-	-	40	-
БК	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Углеродная сажа	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Оксид кремния	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
Силановое связующее вещество	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24
Силановое соединение (на 100 мас.ч. диоксида кремния)	-	-	-	-	2,24 (8)	2,24 (8)	2,24 (8)	2,24 (8)	2,24 (8)	2,24 (8)
Не содержащий двойных связей пластификатор	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Содержащий двойные связи пластификатор 1	8	-	-	-	8	-	-	-	-	-
Содержащий двойные связи пластификатор 2	-	8	-	-	-	8	-	-	-	-
Содержащий двойные связи пластификатор 3	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-
Ароматическое масло	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Нефтяная смола	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Воск	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Антиоксидант	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Оксид цинка	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Маточная смесь 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Маточная смесь 2	-	-	48	-	-	-	48	-	-	-
Маточная смесь 3	-	-	-	48	-	-	-	48	-	-
Маточная смесь 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48
Сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ускоритель вулканизации	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Результаты испытаний										
Твердость	39	38	40	40	38	39	40	41	38	41
Прочность на разрыв (Н/мм)	42	44	50	52	44	47	51	55	44	55
Сопротивление растрескиванию										
log (10000 раз/мм70%)	7,4	7,5	7,5	7,5	7,5	7,7	7,7	7,8	7,7	7,9
log (10000 раз/мм110%)	6,7	6,6	6,9	6,8	6,8	6,8	6,9	6,9	6,6	6,8
Показатель износостойкости	100	101	125	120	112	114	140	135	120	150

Таблица 2

	Вид материала	Сравнительный Пример										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	Количество (мас. части)											
	НК	40	40	100	100	100	60	60	60	60	60	100
	ЭНК	-	-	-	-	-	40	40	40	40	-	-
	БК	60	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Углеродная сажа	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Оксид кремния	-	48	48	38	28	28	28	28	28	28	28
	Силановое связующее вещество	-	3,84	3,84	3,04	2,24	3,04	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24
	Силановое соединение	-	-	-	-	-	-	-	2,24 (8)	2,24 (8)	2,24 (8)	-
10	Не содержащий двойных связей пластификатор	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-
	Содержащий двойные связи пластификатор 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
	Содержащий двойные связи пластификатор 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Содержащий двойные связи пластификатор 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ароматическое масло	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Нефтяная смола	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Воск	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Антиоксидант	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
15	Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Оксид цинка	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Маточная смесь 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48	-
	Маточная смесь 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Маточная смесь 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Маточная смесь 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Ускоритель вулканизации	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
20	Результаты испытаний											
	Твердость	52	57	55	50	45	47	42	43	43	42	42
	Прочность на разрыв (Н/мм)	52	53	50	43	35	50	38	50	39	38	36
	Сопротивление растрескиванию											
	log (10000 раз/мм70%)	7	7,3	6,5	6,7	7	6,9	7,3	7,2	6,7	7,1	6,7
	log (10000 раз/мм110%)	6,5	6,6	4,9	5,2	5,4	6,3	6	6,4	5,9	6	5,1
	Показатель износостойкости	170	100	20	23	30	56	60	80	90	96	50

ПРИМЕНЯЕМОСТЬ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

В соответствии с настоящим изобретением смешиванием определенных количеств каучукового компонента, содержащего натуральный каучук и эпоксицированный натуральный каучук, оксида кремния и пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, может быть приготовлена резиновая смесь, предназначенная для изготовления боковины шины, при создании которой учтены экологические аспекты и прогнозируемое истощение запасов нефтяных ресурсов, и, кроме того, могут быть улучшены следующие показатели:

прочность на разрыв, сопротивление растрескиванию и износостойкость при отсутствии возрастания твердости, а также предложен способ приготовления указанной смеси.

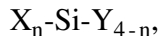
Формула изобретения

1. Резиновая смесь для изготовления боковины шины, включающая серу и от 20 до 40 мас. ч. оксида кремния и от 5 до 15 мас. ч. пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, в расчете на 100 мас. ч. каучукового компонента, содержащего от 40 до 70 мас.% натурального каучука и от 30 до 60 мас.% эпоксицированного натурального каучука, где указанный пластификатор, содержащий двойные связи, представляет собой пластификатор, выбранный из группы, состоящей из льняного масла, соевого масла, олеилового спирта и терпеновой смолы, и указанная резиновая смесь получена способом, включающим:
 - (1) операцию приготовления маточной смеси вымешиванием эпоксицированного натурального каучука и пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов,
 - (2) операцию вымешивания натурального каучука и оксида кремния и
 - (3) операцию вымешивания маточной смеси, полученной в операции (1), и

вымешанного продукта, полученного в операции (2).

2. Резиновая смесь для изготовления боковины шины по п.1, в которой йодное число указанного пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов, составляет не менее 90.

3. Резиновая смесь для изготовления боковины шины по п.1 или 2, дополнительно включающая от 4 до 16 мас. ч. силанового соединения, отвечающего следующей общей формуле:



где X представляет собой алкоксигруппу, Y представляет собой фенильную группу, и n представляет собой целое число от 1 до 3 в расчете на 100 мас. ч. оксида кремния.

4. Шина, включающая боковину, которая включает резиновую смесь для изготовления боковины шины, по пп.1, 2 или 3.

5. Способ приготовления резиновой смеси для изготовления боковины шины, включающий

(1) операцию приготовления маточной смеси вымешиванием эпоксицированного натурального каучука и пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов,

(2) операцию вымешивания натурального каучука и оксида кремния, и

(3) операцию вымешивания маточной смеси, полученной в операции (1), и вымешанного продукта, полученного в операции (2),

где указанная резиновая смесь включает серу и

от 20 до 40 мас. ч. оксида кремния и

от 5 до 15 мас. ч. пластификатора, содержащего двойные связи и полученного из материалов, отличных от нефтяных ресурсов,

в расчете на 100 мас. ч. каучукового компонента, содержащего от 40 до 70 мас.% натурального каучука и от 30 до 60 мас.% эпоксицированного натурального каучука, где указанный пластификатор, содержащий двойные связи, представляет собой пластификатор, выбранный из группы, состоящей из льняного масла, соевого масла, олеилового спирта и терпеновой смолы.

6. Шина, включающая боковину, которая включает резиновую смесь для изготовления боковины шины, полученную в соответствии со способом приготовления по п.5.