



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003110956/04, 09.10.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.10.2001

(30) Конвенционный приоритет:
11.10.2000 (пп.1-51) US 09/686,215

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2005

(45) Опубликовано: 27.03.2008 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5162445 A, 10.11.1992. SU 764612 A,
15.09.1980. US 6060563 A, 09.05.2000. SU
566528 A, 25.07.1977.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
12.05.2003

(86) Заявка РСТ:
US 01/31431 (09.10.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/31039 (18.04.2002)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

ВАН Сяньчан (US),
ДУВДЕВАНИ Айлан (US),
ЦИАНЬ Конни Р. (US),
АГАРУАЛ Паван К. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС ИНК. (US)

(54) КОМПОЗИЦИЯ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ И СПОСОБ ЕЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям резиновой смеси и способам ее получения. Приготовление композиции резиновой смеси включает совмещение от 5 до 90 мас.% каучукового компонента, выбранного из бутилкаучука, галогенированного бутилкаучука, звездообразного бутилкаучука, галогенированного звездообразного бутилкаучука, изобутиленового гомополимера, хлоропренового, бутадиеннитрильного каучуков, этиленпропилендиеновых тройных сополимеров, этиленпропиленовых сополимеров, бутадиенстирольных каучуков, полибутадиена, полиизопрена, изоолефиналкилстирольного сополимера, галогенированного изоолефиналкилстирольного сополимера, натурального каучука, полипропилена, полиэтилена, полиуретана, поливинилхлорида,

силиконового каучука, пропиленоксидного полимера и их смесей, 0,01 до 5 мас.% аминного соединения, представленного формулой $(R^1R^2R^3)N$, в которой R^1 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} и R^3 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} при условии, что по меньшей мере один из R^1 , R^2 и R^3 не обозначает водородный атом, от 5 до 90 мас.% изоолефинового сополимера, включающего звено, дериватизированное из галометилстирола, изоолефиновое звено, содержащее в пределах от 4 до 7 углеродных атомов, сополимер включает от 0,5 до 20 мас.% галометилстирольных звеньев и общепринятых добавок. Технический результат состоит в том, что получают композицию резиновой

смеси, обладающей повышенной прочностью до
обработки и повышенной стойкостью против

теплового старения после вулканизации. 3 н. и 48
з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2 3 2 0 6 8 7 C 2

RU 2 3 2 0 6 8 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 23/28 (2006.01)*C08J 3/00* (2006.01)*C08K 5/17* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003110956/04, 09.10.2001**(24) Effective date for property rights: **09.10.2001**(30) Priority:
11.10.2000 (cl.1-51) US 09/686,215(43) Application published: **27.01.2005**(45) Date of publication: **27.03.2008 Bull. 9**(85) Commencement of national phase: **12.05.2003**(86) PCT application:
US 01/31431 (09.10.2001)(87) PCT publication:
WO 02/31039 (18.04.2002)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**VAN Sjan'chan (US),
DUVDEVANI Ajlan (US),
TslAN' Konni R. (US),
AGARUAL Pavan K. (US)**

(73) Proprietor(s):

EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS INK. (US)(54) **RUBBER MIXTURE COMPOSITION AND METHOD FOR ITS PREPARING (VARIANTS)**

(57) Abstract:

FIELD: rubber compositions, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to rubber mixture compositions and methods for their preparing. Preparing a rubber mixture composition involves mixing from 5 to 90 wt.-% of rubber component chosen from butyl rubber, halogenated butyl rubber, stellate butyl rubber, halogenated stellate butyl rubber, isobutylene homopolymer, chloroprene, butadiene-nitrile rubbers, ethylene-propylene-diene triple copolymers, ethylene-propylene copolymers, butadiene styrene rubbers, polybutadiene, polyisoprene, isoolefin-alkylstyrene copolymer, halogenated isoolefin-alkylstyrene copolymer, natural rubber, polypropylene, polyethylene, polyurethane, polyvinyl chloride, silicon rubber, propylene oxide polymer and their mixtures, from 0.01 to 5 wt.-% of amine compound represented by the formula: (R¹R²R³)N wherein R¹ means either

hydrogen atom or hydrocarbyl group comprising from C₄ to C₃₀ carbon atoms; R² means either hydrogen atom or hydrocarbyl group comprising from C₁ to C₃₀ carbon atoms, and R³ means either hydrogen atom or hydrocarbyl group comprising from C₁ to C₃₀ carbon atoms under condition that at least one radical among R¹, R² and R³ doesn't mean hydrogen atom, from 5 to 90 wt.-% of isoolefin copolymer comprising a link derivatized from halogenmethylstyrene, isoolefin link comprising from 4 to 7 carbon atoms, and copolymer comprises from 0.5 to 20 wt.-% of halogenmethylstyrene links and usual additives. Invention provides preparing the rubber mixture composition possessing the enhanced strength before treatment and enhanced stability against heat aging after vulcanization.

EFFECT: improved preparing method, improved and valuable properties of composition.

51 cl, 4 tbl, 3 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в общем относится к эластомерным композициям, обладающим повышенными стойкостью против теплового старения и прочностью до обработки. Такие эластомерные композиции включают композиции галогенированного эластомера, такого как

5 изоолефиновый сополимер, содержащий дериватизированное из галометилстирола звено и амин. Эта композиция может также включать дополнительный каучуковый или галогенированный каучуковый компонент.

Предпосылки создания изобретения

Для изготовления прочных формованных изделий большинство обычных эластомеров

10 необходимо структурировать, т.е. отверждать или вулканизировать. Однако в результате структурирования между полимерными молекулами каучука образуются относительно постоянные связи. После образования этих связей эти последние препятствуют проявлению адекватной текучести, требующейся для последующей переработки или формования. Таким образом, переработка и формование эластомерных изделий часто

15 необходимы до вулканизации.

Однако до структурирования эти эластомеры часто не обладают достаточной прочностью, также известной как прочность до обработки, позволяющей упростить осуществление манипуляций и обработку. Прочность до обработки относится к когезионной способности и стабильности размеров резиновой смеси под действием относительно

20 малого напряжения перед ее вулканизацией или отверждением. Прочность до обработки имеет важное значение в таких отраслях промышленности, как изготовление шин, где внутреннюю оболочку и другие слои шины можно формовать в одну стадию, тогда как вулканизацию проводят на более поздней стадии. Прочность до обработки имеет важное значение, давая возможность изготовителю придавать форму и растягивать

25 невулканизированный эластомер при одновременном сохранении других ценных свойств, таких как низкая воздухопроницаемость.

Средством модификации прочности до обработки без химического структурирования (т.е. образования ковалентных связей) вследствие процесса вулканизации является иономеризация (т.е. получение иономера). Иономеризация аминами также известна в

30 данной области техники как "кватернизация" благодаря образованию четвертичного амина (аммониевый ион). Поскольку этот процесс является обратимым, иономеризация обеспечивает прочность до обработки при более низкой температуре, а также хорошую перерабатываемость при более высоких температурах. Типичным методом иономеризации является добавление в эластомерную композицию третичных аминов, причем основная

35 аминная функциональная группа взаимодействует с более кислотной функциональной группой полимера с достижением стабильных взаимодействий, которые повышают прочность до обработки. В US 3898253 и 42568576 в общем описано применение третичных аминов для прямой модификации галобутилкаучуковых композиций с целью улучшения их прочности до обработки. Однако галобутилкаучук, такой как

40 бромбутилкаучук, не проявляет очень высокой реакционной способности в отношении этих аминов. Следовательно, для достижения достаточной прочности до обработки смесь необходимо нагревать в течение существенного периода времени.

Краткое изложение сущности изобретения

При создании настоящего изобретения было установлено, что прочность эластомеров

45 до обработки и/или стойкость против теплового старения у эластомеров, в особенности у галогенированных эластомеров, значительно повышают смешением каучука с амином или фосфином и изоолефиновым сополимером, включающим звено, дериватизированное из галометилстирола. Принимая во внимание цели настоящего описания, совмещенные эластомер и амин могут находиться в форме "иономера" или "иономерной композиции".

50 Иономер может быть получен in situ и с небольшим нагревом или без него.

Объектом настоящего изобретения являются композиция и способ приготовления композиции, причем эта композиция включает по меньшей мере два компонента. В композиции по изобретению может содержаться дополнительный каучуковый компонент. В

одном варианте первый компонент представляет собой изоолефиновый сополимер, включающий звено, дериватизированное из галометилстирола. Содержание этого сополимера в композиции составляет от 5 до 90 мас.% композиции. Атомом галогена может быть любой атом галогена, целесообразно атом хлора или брома.

5 В одном варианте изоолефин содержит от 4 до 7 углеродных атомов и сополимер включает от 0,5 до 20 мас.% звеньев п-алкилстирола, где от 0,01 до 60 мольных % метильных групп, находящихся на бензольном кольце п-алкилстирола, содержат атом галогена. В предпочтительном варианте изоолефиновый сополимер представляет собой эластомер EXXPRO™ (ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас).

10 Аминовое или фосфиновое соединение, отвечающее формуле $(R^1R^2R^3)Q$, в которой Q обозначает элемент группы 15, предпочтительно атом азота или фосфора, и в которой R^1 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} и R^3 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} при условии, что по меньшей мере один из R^1 , R^2 и R^3 не обозначает водородный атом. Амин
15 содержится в количестве от 0,1 до 5 мас.% композиции. В другом варианте композиция содержит амин в количестве от 0,1 до 60 мольных % относительно количества в мольных % атома галогена, находящегося в композиции.

20 В случае наличия дополнительный эластомерный компонент (в настоящем описании называемый "каучуком" или "каучуковым компонентом") может быть включен в композицию в количестве от 5 до 90 мас.% композиции. Этот дополнительный каучук выбирают из бутилкаучука, галогенированного бутилкаучука, звездообразного бутилкаучука, галогенированного звездообразного бутилкаучука, изобутиленового гомополимера, бутадиенового каучука, хлоропренового, бутадиеннитрильного каучуков,
25 этиленпропилендиеновых тройных сополимеров, этиленпропиленовых сополимеров, стиролбутадиеновых каучуков, полибутадиена, полиизопрена, изоолефиналкилстирольного сополимера, галогенированного изоолефиналкилстирольного сополимера, натурального каучука, полипропилена, полиэтилена, полиуретана, поливинилхлорида, силиконового каучука, пропиленоксидного полимера и их смесей.

30 Подробное описание изобретения

Композиция по настоящему изобретению включает по меньшей мере два компонента: изоолефиновый сополимер, включающий звено, дериватизированное из галометилстирола, и аминовое или фосфиновое соединение. В другом варианте может содержаться
35 дополнительный каучук. Объем изобретения также включает способ приготовления композиции с аминовым и другими компонентами. В процессе совмещения композиция первоначально является неотвержденной (или невулканизированной), но может также быть вулканизированной с образованием вулканизированной композиции.

40 Что касается ссылки на "группы" Периодической таблицы, то использованная новая схема нумерации групп Периодической таблицы идентична той, что представлена в Hawley's Condensed Chemical Dictionary 852 (издание 13-е, 1997).

Встречающееся в настоящем описании понятие "эластомер" относится к любому полимеру или композиции полимеров, соответствующей определению по стандарту ASTM D1566. Понятия "эластомер" и "каучук", которые использованы в настоящем описании,
45 можно применять как взаимозаменяемые.

Изоолефиновый сополимер, включающий звено, дериватизированное из галометилстирола

Композиции по настоящему изобретению включают по меньшей мере один галогенированный эластомер. В одном варианте выполнения изобретения галогенированный эластомер представляет собой статистический сополимер, включающий
50 по меньшей мере звенья, дериватизированные из изоолефина с C_4 по C_7 , такие как звенья, дериватизированные из изобутилена, и звенья, дериватизированные из галометилстирола. Галометилстирольное звено может быть орто-, мета- или пара-алкилзамещенным стирольным звеном. В одном варианте дериватизированное из

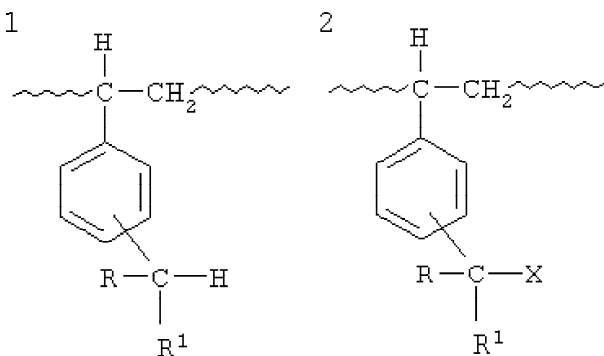
галометилстирола звено представляет собой п-галометилстирол, содержащий по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% пара-изомера. В качестве "галогруппы" может содержаться атом любого галогена, целесообразно атом хлора или брома. Галогенированный эластомер может также включать функционализированные

сополимеры, в которых по меньшей мере некоторые алкильные замещающие группы, имеющиеся в стирольных мономерных звеньях, содержат бензильный атом галогена или какую-либо другую функциональную группу, дополнительно описанную ниже. Эти сополимеры в настоящем описании названы "изоолефиновыми сополимерами, включающими звено, дериватизированное из галометилстирола", или просто "изоолефиновыми сополимерами".

Изоолефиновый сополимер может также включать звенья, дериватизированные из других мономеров. Изоолефин сополимера может представлять собой соединение с C_4 по C_{12} , неограничивающими примерами которого являются такие соединения, как изобутилен, изобутен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 1-бутен, 2-бутен, метилвиниловый эфир, инден, винилтриметилсилан, гексен и 4-метил-1-пентен. Такой сополимер может также дополнительно включать звенья, дериватизированные из мультиолефина. Мультиолефин представляет собой полиненасыщенный олефин с C_4 по C_{14} , такой как изопрен, бутадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, мирцен, 6,6-диметилфульвен, гексадиен, циклопентадиен и пиперилен, а также другие мономеры, такие как описанные в EP 0279456, US 5506316 и 5162425. Целесообразные звенья, дериватизированные из стирольных мономеров, которые могут содержаться в сополимере, включают стирол, метилстирол, хлорстирол, метоксистирол, инден, инденовые производные и их сочетания.

В другом варианте выполнения изобретения сополимер представляет собой статистический эластомерный сополимер звена, дериватизированного из этилена, или звена, дериватизированного из α -олефина с C_3 по C_6 , и звена, дериватизированного из галометилстирола, предпочтительно п-галометилстирола, содержащего по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% пара-изомера, а также включает функционализированные сополимеры, в которых по меньшей мере некоторые алкильные замещающие группы, находящиеся в стирольных мономерных звеньях, содержат бензильный атом галогена или какую-либо другую функциональную группу.

Предпочтительные изоолефиновые сополимеры могут быть охарактеризованы как сополимеры, включающие следующие мономерные звенья, статистически размещенные вдоль полимерной цепи:



в которых каждый из R и R^1 независимо обозначает водородный атом, низший алкил, предпочтительно алкил с C_1 по C_7 , или первичный или вторичный алкилгалогенид, а X обозначает функциональную группу, такую как атом галогена. Целесообразными атомами галогена являются атомы хлора, брома или их сочетания. В предпочтительном варианте каждый из R и R^1 обозначает водородный атом. Группы $-CRR^1H$ и $-CRR^1X$ могут быть заместителями на стирольном кольце либо в орто-, либо в мета-, либо в пара-положении, предпочтительно в пара-положении. Вплоть до 60 мольных% п-замещенных стирольных звеньев, входящих в состав сополимерной структуры, могут обладать вышеприведенным функционализированным строением (2) в одном варианте и от 0,1 до 5 мольных% - в другом

варианте. И тем не менее в еще одном варианте содержание функционализованной структуры (2) составляет от 0,4 до 1 мольных%.

Функциональная группа X может представлять собой атом галогена или какую-либо другую функциональную группу, которую можно вводить нуклеофильным замещением бензильного атома галогена другими группами, такими как остатки карбоновых кислот, солей карбоновых кислот, эфиров карбоновых кислот, амидов и имидов, гидроксильная, алкоксидная, феноксидная, тиолатная, тиоэфирная, ксантогенатная, цианидная, цианатная, аминогруппа и их смеси. Эти функционализованные изомоноолефиновые сополимеры, способ их получения, способы функционализации и вулканизации более конкретно описаны в US 5162445.

Наиболее широкое применение из таких функционализованных материалов находят эластомерные статистические сополимеры изобутилена и п-метилстирола, включающие от 0,5 до 20 мольных% звеньев п-метилстирола, в которых до 60 мольных% металлических замещающих групп, находящихся на бензильном кольце, содержат атом брома или хлора, предпочтительно атом брома (п-бромметилстирол), а также их варианты, функционализованные остатками кислот или эфиров, в которых атом галогена замещен остатком малеинового ангидрида или акриловой или метакриловой кислоты. Эти сополимеры называют "галогенированными изобутилен/п-метилстирольными сополимерами" или "бромированными изобутилен/п-метилстирольными сополимерами", они технически доступны как эластомеры EXXPRO™ (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас). Вполне очевидно, что использование понятий "галогенированный" или "бромированный" не ограничивается методом галогенирования сополимера, они служат просто для описания сополимера, который включает звенья, дериватизированные из изобутилена, звенья, дериватизированные из п-метилстирола, и звенья, дериватизированные из п-галометилстирола.

В предпочтительном варианте эти функционализованные полимеры обладают по существу гомогенным композиционным распределением, вследствие чего содержание п-алкилстирольных звеньев в по меньшей мере 95 мас.% полимера находится в диапазоне 10% относительно среднего содержания п-алкилстирольных звеньев в полимере. Более предпочтительные полимеры характеризуются также узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n), составляющим меньше 5, более предпочтительно меньше 2,5, предпочтительной средневязкостной молекулярной массой в интервале от 200000 до 2000000 и предпочтительной среднечисленной молекулярной массой в интервале от 25000 до 750000, как это определяют гелепроникающей хроматографией.

Такие сополимеры могут быть получены суспензионной полимеризацией мономерной смеси с использованием кислоты Льюиса в качестве катализатора, последующим галогенированием, предпочтительно бромированием, в растворе в присутствии галогена и инициатора свободно-радикальной полимеризации, такого как тепло, и/или свет, и/или химический инициатор, и необязательным последующим электрофильным замещением атома брома другим функциональным дериватизированным звеном.

Предпочтительными галогенированными изобутилен/п-метилстирольными сополимерами являются бромированные полимеры, которые обычно содержат от 0,1 до 5 мас.% бромметильных групп. И тем не менее в еще одном варианте количество бромметильных групп составляет от 0,2 до 2,5 мас.%. Если выразиться по-другому, предпочтительные сополимеры содержат от 0,05 до 2,5 мольных% атомов брома в пересчете на массу полимера, более предпочтительно от 0,1 до 1,25 мольных% атомов брома и практически свободны от кольцевых атомов галогена или атомов галогена в главной полимерной цепи. В одном варианте выполнения изобретения сополимер представляет собой сополимер из звеньев, дериватизированных из изомоноолефина с C_4 по C_7 , звеньев, дериватизированных из п-метилстирола, и звеньев, дериватизированных из п-галометилстирола, причем п-галометилстирольные звенья находятся в сополимере в количестве от 0,4 до 1 мольного% в пересчете на сополимер. В другом варианте этот п-галометилстирол представляет собой п-бромметилстирол. Вязкость по Муни (1+8, 125°C,

ASTM D1646, модифицированный метод) составляет от 30 до 60 ед. измерения.

Аминовый/фосфиновый компонент

Амины или фосфины, которые вводят в композиции по изобретению, представлены формулой $(R^1R^2R^3)Q$, в которой Q обозначает элемент группы 15, предпочтительно атом азота или фосфора, и в которой R^1 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} и R^3 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} , предпочтительно с C_1 по C_8 , при условии, что по меньшей мере один из R^1 , R^2 и R^3 не обозначает водородный атом. В предпочтительном варианте R^3 обозначает метильную или этильную группу, один из R^1 или R^2 обозначает гидрокарбильную группу с C_6 по C_{20} , а другой обозначает метильную или этильную группу. Эти гидрокарбильные группы могут быть независимо насыщенными, ненасыщенными, циклическими или ароматическими.

Можно использовать любой амин, лишь бы он был в достаточной мере совместимым с каучуковым компонентом и изоолефиновым сополимером и при условии отсутствия постоянного структурирования. Когда необходима улучшенная прочность до обработки, в предпочтительном варианте в качестве аминового компонента используют тот, который способен иономеризовать сополимерный компонент. В одном целевом варианте такие амины могут быть более затрудненными и могут быть представлены формулой $(R^1R^2R^3)N$, в которой каждый из R^1 и R^2 независимо обозначает гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , а R^3 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} .

Примеры приемлемых аминовых компонентов включают, хотя ими их список не ограничен, N,N-диметилгексадециламин, N,N-диметилгексиламин, N,N-диметилдodeциламин, N,N-диметилоктадециламин, N,N-диэтилдециламин, N,N-диметилбензиламин, N,N-метилпропилгексадециламин.

Изоолефиновый сополимер, амин и в случае наличия каучуковые компоненты объединяют в количествах, эффективных для достижения целевого улучшения прочности до обработки и/или стабильности. Таким образом, конкретные концентрации каждого компонента обычно зависят от конкретных используемых компонентов. Относительные количества каучука и амина обычно обуславливают степень влияния на свойства композиции. Когда, например, используют галогенированный каучуковый компонент, предпочтительное содержание амина составляет от 0,05 до 2 мольных экв. амина в пересчете на атомы галогена каучука или изоолефинового сополимера, более предпочтительно от 0,1 до 1 мольных экв. амина в пересчете на атомы галогена каучука или сополимера.

Настоящее изобретение особенно эффективно, когда используют композиции изоолефинового сополимера и другого каучука. Относительные количества изоолефинового сополимера, амина или фосфина, а в случае наличия и каучукового компонента обычно зависят от конкретного используемого каучукового компонента. В предпочтительном варианте амин или фосфин и сополимер используют только в таких количествах, которые необходимы для улучшения в требуемой степени прочности до обработки и/или стабильности. Так, например, массовое процентное содержание каучукового компонента можно варьировать от всего 5 до 95 мас.% композиции, более предпочтительно от 10 до 90 мас.% композиции, а еще более предпочтительно от 20 до 80 мас.% композиции.

Метод, применяемый для совмещения по меньшей мере двух компонентов, решающего значения не имеет при условии адекватного диспергирования аминового и других компонентов в массе каучука. Таким образом, можно применять любое смесительное устройство. В одном варианте компоненты объединяют и смешивают при температуре от 20 до 200°C. Смешение можно упростить нагреванием смеси в закрытом резиносмесителе или пластикаторе для каучука до температуры от 50 до 200°C и от 50 до 150°C в другом

варианте. Следует отметить, что после того как смешение достигнуто, с целью обеспечить адекватную иономеризацию нет необходимости в нагревании смеси и/или смешивании в течение длительных периодов времени. После того как компоненты смешаны, необходимость в дополнительном времени смешения или нагрева для реакции отсутствует.

Порядок смешения решающего значения не имеет. Для удобства одновременно можно смешивать по меньшей мере два компонента. По другому варианту вначале можно совмещать каучуковый компонент и амин (и другие компоненты в случае их наличия) с последующим добавлением изоолефинового сополимера. Для некоторых целей применения может оказаться необходимым предварительное приготовление композиции амина и каучука с последующим добавлением изоолефинового сополимера или предварительное приготовление композиции изоолефинового сополимера и каучука с последующим добавлением амина.

В приемлемых количествах можно использовать различные добавки. Так, например, на любом этапе во время приготовления с композицией можно совмещать различные усилители или наполнители, такие как углеродная сажа, глина, диоксид кремния, тальк и т.п. Можно добавлять различные красители, такие как диоксид титана, углеродная сажа и т.д. Другие добавки включают антиоксиданты, стабилизаторы, мягчители, смазки, антистатик, воски, антипирены и пластификаторы.

После совмещения изоолефинового сополимера, амина, а в случае наличия и каучука композицию, обладающую улучшенной прочностью до обработки, можно использовать непосредственно в прессованных, шприцованных или формованных изделиях. С целью достижения требуемой для формования вязкости может оказаться необходимым нагрев композиции.

Дополнительный каучуковый компонент

В композиции по изобретению может быть включен дополнительный эластомерный или "каучуковый" компонент. Понятие "каучук" или "каучуковый компонент" в том смысле, в котором оно использовано в настоящем описании, может охватывать, хотя ими их список ни в коем случае не ограничен, следующие полимеры: бутилкаучук, галогенированный бутилкаучук, звездообразный бутилкаучук, галогенированный звездообразный бутилкаучук, изобутиленовый гомополимер, хлоропреновый, бутадиеннитрильный каучук, этиленпропилендиеновые тройные сополимеры, этиленпропиленовые сополимеры, стиролбутадиеновые каучуки, полибутадиен, полиизопрен, изоолефиналкилстирольный сополимер, галогенированный изоолефиналкилстирольный сополимер, натуральный каучук, полипропилен, полиэтилен, полиуретан, поливинилхлорид, силиконовый каучук, пропиленоксидный полимер и их смеси. Другие приемлемые каучуки описаны, например, в работе Rubber Technology (Maurice Morton, ed., Chapman & Hall 1995) и в данной области техники известны хорошо.

Понятие "бутилкаучук" в том смысле, в котором оно использовано в настоящем описании, определяют как обозначающее полимер, по преимуществу состоящий из повторяющихся звеньев изобутилена, но включающий незначительное количество повторяющихся звеньев мультиолефина. В предпочтительном варианте от 85 до 99,5 мас.% бутилкаучука приходится на долю повторяющихся звеньев, дериватизированных в результате полимеризации изобутилена, тогда как от 0,1 до 15 мас.% повторяющихся звеньев дериватизируют из мультиолефина, содержащего от 4 до 8 углеродных атомов, такого как бутадиен, изопрен, гексадиен и т.д., причем предпочтителен изопрен.

Понятие "галогенированный бутилкаучук" определяют как обозначающее бутилкаучук, который содержит по меньшей мере 0,05 мас.% атомов галогена, такого как хлор или бром, предпочтительно бром. Предпочтительные галогенированные бутилкаучуки представляют собой те, которые содержат от 0,1 до 15 мас.% атомов галогена, более предпочтительно от 0,5 до 10,0 мас.% атомов галогена, в пересчете на общую массу галогенированного полимера. Галогенированный бутилкаучук, содержащий различные количества химически связанного галогена, описан в многочисленных патентах (см.,

например, US 2631984, 2732354, 3099644, 2944578, 3943664, 2964489 и 4130534).

Понятие "бутадиеннитрильные каучуки" в том смысле, в котором оно использовано в настоящем описании, обозначает сополимеры акрилонитрила с сопряженным диеном, содержащим от 4 до 8 углеродных атомов, причем предпочтителен бутадиен.

5 Понятие "этиленпропиленовые сополимеры" в том смысле, в котором оно использовано в настоящем описании, определяют как обозначающее те эластомерные или термопластичные отверждаемые сополимеры, которые включают звенья этилена и пропилена. Предпочтительный этиленпропиленовый сополимер представляет собой тот, в котором содержание этиленового компонента находится в пределах от 20 до 90 мас. %

10 сополимера. Понятие "этиленпропилендиеновые тройные сополимеры" в том смысле, в котором оно использовано в настоящем описании, определяют как обозначающее эластомерные или термопластичные отверждаемые тройные сополимеры, включающие этиленовые, пропиленовые и диеновые звенья. Предпочтительными диеновыми звеньями являются 5-этилиденнорборненовое, 5-метилиденнорборненовое, дициклопентадиеновое, 1,4-гексадиеновое и 5-винилнорборненовое,

15 Понятия "изоолефиналкилстирольные сополимеры" и "галогенированные изоолефиналкилстирольные сополимеры" в том смысле, в котором они использованы в настоящем описании, относятся к сополимерам, включающим звенья изоолефина и алкилстирола, предпочтительно метилстирола.

Вулканизирующие вещества и ускорители

Такие композиции можно также вулканизовать с использованием обычных отвердителей или вулканизирующих веществ. Их примеры включают серу и серные вулканизирующие вещества; различные органические пероксиды, такие как бензоилпероксид, 25 дикуменилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан и 2,2'-бис(трет-бутилперокси)диизопропилбензол; гидросилилирующие вулканизирующие вещества; оксиды металлов, такие как оксид цинка и оксид магния, а также органические соли цинка, такие как стеарат цинка; диамины; совулканизирующие вещества, такие как различные малеимиды; и т.п., как все они представлены в US 5073597. Более того, могут 30 быть использованы различные фенольные смолы, известные в данной области техники и в литературе, а также различные фенолоформальдегидные смолы, как они представлены в работе "The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Vulcanization of EPDM: Part I. Evidence for Methylene Crosslinks" by Martin Van Duin u Aniko Souphanthong, 68 Rubber Chemistry and Technology 717-727 (1995).

35 Количество вулканизирующего вещества обычно варьируют в зависимости от типа используемого вещества и в особенности от целевой степени вулканизации, как это хорошо известно в данной области техники. Так, например, количество серы обычно составляет от 1 до 5, а предпочтительно от 2 до 3 мас.част. на 100 мас.част. композиции. Количество пероксидного вулканизирующего вещества обычно составляет от 0,1 40 до 2,0 мас.част., количество фенольной вулканизирующей смолы обычно составляет от 2 до 10 мас.част., а количество затрудненного амина равно от 0,1 до 2 мас.част., причем все количества указаны в пересчете на 100 мас.част. композиции.

Всякий раз, когда используют галогенированный бутилкаучук или любой галогенированный каучук, на каждые 100 част. галогенированного каучука используют 45 небольшое количество оксидного соединения щелочно-земельного элемента, такого как оксид магния, содержание которого равно 3 част. на сто граммов каучука (част./100) или меньше, целесообразно 2 част./100 или меньше. Оксид щелочно-земельного элемента добавляют в качестве агента, очищающего от галогенидов водорода.

Можно также использовать обычные катализаторы (ускорители), такие как те, которые 50 известны в данной области техники и в литературе. Так, например, можно использовать приемлемые количества различных катализаторов Фриделя-Крафтса, таких как хлорид двухвалентного олова, салициловая кислота, п-толуолсульфоновая кислота, хлорид цинка и т.п.

Вулканизирующую группу и ускорители используют в таких количествах, чтобы при достигаемой степени вулканизации при 23°C в приемлемом для данного конкретного каучука растворителе по меньшей мере 90%, целесообразно по меньшей мере 95 или 96%, предпочтительно по меньшей мере 97 или 98% вулканизуемого каучука оставалось неэкстрагируемым. Приемлемые растворители включают ксилол, циклогексан, ацетон, гексан, толуол и т.п.

Было установлено, что, когда композицию по настоящему изобретению вулканизируют, после вулканизации композиции демонстрируют улучшенные термостойкость и устойчивость против теплового старения. Таким образом не только улучшается прочность до обработки, но улучшаются характеристики вулканизованного каучукового продукта в целом.

Композиции по настоящему изобретению находят применение для самых разнообразных конечных целей. Так, например, каучуковые или каучуко-сополимерные композиции используют при изготовлении труб, шлангов, прокладок, диафрагм, шин, внутренних оболочек для шин, пленок, бамперов, мембран, клеев, камер для шин и других изделий.

Для иллюстрации вышеприведенного обсуждения представлены следующие примеры. Хотя эти примеры можно отнести к некоторым вариантам выполнения настоящего изобретения, их не следует рассматривать как ограничивающие каким-либо конкретным образом объем изобретения.

Пример 1

В соответствии со следующими подробностями готовили ряд смесей, представленных в таблице 1. Использовали два эластомера фирмы ExxonMobil Chemical: Bromobutyl 2222, содержащий согласно спецификации 2 мас.% брома и обладавший вязкостью по Муни 32 при 125°C(1+8) (стандарт ASTM D1646, модифицированный метод), и эластомер EXXPRO™ 89-1 (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас), бромированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер, содержащий 0,75 мольных% атомов брома или 1,2 мас.% атомов брома в 5 мас.% звеньев п-метилстирола (ПМС), включавший полимер, обладавший вязкостью по Муни 35 при 125°C(1+8) (стандарт ASTM D1646, модифицированный метод).

Три маточные смеси (МС) смешивали в закрытом лабораторном резиносмесителе (резиносмеситель BR Banbury фирмы Farrel Co.) с введением всех компонентов, указанных в таблице 1, за исключением аминного компонента. МС1 (смеси с 1А по 1Г) готовили на основе бромбутильного эластомера. МС2 (смеси 2А и 2Б) и МС3 (смеси 3А и 3Б) готовили на основе смеси бромбутильного эластомера и эластомера EXXPRO™. В качестве амина использовали третичный амин, N,N-диметилгексадециламин, продукт Armeen DM16D (фирма Akzo Nobel Co.). Этот амин добавляли в двухчервячный пластикатор для каучука в количествах, указанных в таблице 1.

В соответствии с композициями, представленными в таблице 1 (за исключением амина), масса каждой из МС в общем составляла 1500 г. Резиносмеситель работал со скоростью 100 об/мин при температуре воды, которая циркулировала через стенки резиносмесителя, 60°C. Вначале в резиносмеситель загружали эластомеры, а все другие компоненты добавляли спустя 30 с после введения в резиносмеситель эластомеров. Перемешанные компаунды удаляли из резиносмесителя, когда температура такого компаунда достигала 150°C.

Компонентами МС, представленными в таблице 1, за исключением описанных выше, являлись: вазелиновое масло, минеральное масло Drakeol™ 35 (фирма PenRe Co.); углеродная сажа, обозначенная как сажа N 660; стеариновая кислота (фирма Witco Co.); оксид магния, Maglite™ К (фирма C.P. Hall Co.).

Описанный выше амин добавляли к 350-граммовым порциям трех компаундов на основе МС в лабораторном пластикаторе для каучука с размерами валов 6×13 дюймов (или 15,2×33 см) (фирма KBS Corp.). Пластикатор был снабжен системой циркуляции через валы

охлаждающей воды с температурой 27°C. Процесс смешения в пластикаторе начинали с перемешивания компаундов на основе МС в пластикаторе с последующим постепенным добавлением жидкого амина и продолжали с неоднократными вырезыванием и пластикацией до тех пор, пока он не диспергировался равномерно.

Далее компаунды таблицы 1 каландрировали с низкой скоростью между двумя каландровыми валками, температуру которых поддерживали на уровне 85°C. Процесс каландрирования начинали нагреванием компаундов на каландре до температуры, при которой компаунд оставался на одном из валков в виде равномерного слоя. Вслед за этим для достижения равномерной температуры компаунд оставляли на вращающемся валке в течение 2 мин, после чего компаунд снимали в виде однородного листа толщиной 3 мм.

Из таких листов между кусками полиэфирной пленки Mylar в форме при 100°C выпрессовывали квадратные элементы с размерами 0,2×15×15 см. Для испытаний вырезали образцы с размерами 0,5×3 дюйма (1,25×7,6 см).

Испытания на прочность до обработки проводили с помощью двух разных испытательных машин Instron, одна из которых была оборудована камерой искусственного климата, нагретой до 40°C. Образцы зажимали на расстоянии 1 дюйм (2,54 см) между зажимами испытательной машины. Испытание проводили перемещением зажимов в противоположных направлениях со скоростью 5 дюймов/мин (12,7 см/мин) до 100%-ной степени растяжения, т.е. общей длины вытягивания 1 дюйм (2,54 см). "Условное напряжение" (усилие, деленное на первоначальную площадь поперечного сечения) при 100%-ном растяжении определяли как "прочность до обработки", которая показана в таблице 1 для 2 температур испытания, комнатной (25°C) и 40°C.

В вышеописанном лабораторном пластикаторе другую порцию в 250 г каждого из каландрированных образцов таблицы 1 дополнительно смешивали с типичной вулканизирующей группой для внутренней оболочки шины. Валы пластикатора сохраняли холодными с помощью циркулировавшей через них воды с температурой 24°C. Компоненты вулканизирующей группы включали 3 част./100 оксида цинка (Kadox™ 930C фирмы Zinc Corporation of America), 0,5 част./100 серы (фирмы R.E.Carroll, Inc.) и 1,5 част./100 МБТС (2-меркаптобензотиазилдисульфид) (Altax™ фирмы R.T. Vanderbilt Company, Inc.). Понятием "част./100" (частей на сто каучука) обозначают пропорцию, отражающую содержание компонента на 100 г общего количества эластомера или эластомерной композиции таблицы 1. Далее компаунды вулканизовали в горячем прессе при 160°C в течение от 18 до 27 мин, в течение времени, равном 90% продолжительности вулканизации (t90) плюс 2 мин, как это определяли в кюрометрическом испытании с помощью прибора ODR 2000E (фирма Alpha Instruments), работавшего при 160°C, при дуге 3° и стандартной скорости колебаний 100 циклов/мин в течение 60 мин.

Все результаты испытаний представлены в таблице 1. Образцы с 1А по 1Г демонстрировали постепенное повышение прочности до обработки с повышением содержания амина от нуля до 1,5 част./100. Это повышение прочности до обработки указывает на ассоциацию ионов между полимерными молекулами при добавлении третичного амина.

В случаях компаундов 2Б и 3Б прочность до обработки при содержании амина 0,5 част./100 была аналогичной прочности до обработки образца 1Г при содержании амина 1,5 част./100, причем образец 3Б обладал несколько более высокой прочностью до обработки, чем образец 2Б. Это указывает на то, что в присутствии эластомера EXXPRO™ 89-1 ассоциация ионов была намного сильнее. При содержании амина 1,0 и 1,5 част./100 компаунды 2 и 3 на основе МС демонстрировали очень высокие значения вязкости, вследствие чего изготовить однородные листы каландрированием было невозможно.

Результаты испытаний вулканизованных резиновых смесей представлены в единицах твердости по Шору А. По опыту известно, что обычно по мере теплового старения галобутильных компаундов твердость возрастает, как это происходило в случаях компаундов 1А, 2А и 3А. Однако добавление третичного амина уменьшало твердение

вследствие старения под действием тепла. Из данных, приведенных в таблице 1, очевидно, что от 0,5 до 1,0 част./100 третичного амина достаточно для фактического прекращения теплового старения после 48 ч выдержки при 125°C.

Данный пример демонстрирует повышенную прочность до обработки в результате добавления третичного амина в бромбутильные компаунды, в особенности когда в таком компаунде содержится бромированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер (эластомер EXXPRO™). Пример также демонстрирует повышенную стабильность к тепловому старению в результате добавления третичного амина в бромбутильный компонент и в смеси бромбутильного компонента и эластомера EXXPRO™.

Пример 2

Серию компаундов, представленных в таблице 2А, смешивали в закрытом лабораторном резиносмесителе в соответствии с методом, описанным в примере 1. Для этой серии использовали три эластомера, два из которых описаны в примере 1 (Bromobutyl 2222 и эластомер EXXPRO™ 89-1), а третий - бромированный изобутилен/п-метилстирольный сополимерный эластомер, эластомер EXXPRO™ 3035 (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт. Техас). Этот третий полимер обладал главной цепью, содержащей 5 мас.% ПМС до бромирования и 0,48 мольных% брома, и вязкостью по Муни 45 при 125°C(1+8) (стандарт ASTM D1646, модифицированный метод). В этой серии третичный амин вводили в закрытый резиносмеситель близко к концу цикла смешения. В данном примере также использовали вулканизующую группу, описанную в примере 1, ее введением в 2-валковый пластикатор для каучука, как изложено в примере 1.

В этой серии экспериментов сравнивают пары резиновых смесей с добавкой третичного амина и без него. В случаях резиновых смесей 4А и 4Б сопоставляют резиновые смеси на бромбутильной основе, в случаях с 5А и 5Б сопоставляют композиции бромбутила с 2,0 част./100 эластомера EXXPRO™ 89-1, а в случаях 6А и 6Б сопоставляют бромбутильные композиции с 2,0 част./100 эластомера EXXPRO™ 3035. В случае непосредственно бромбутила в резиновую смесь 4Б добавляли 1 част./100 амина, а в случае смешанных эластомерных компаундов в резиновые смеси 5Б и 6Б добавляли уменьшенные количества того же самого амина, 0,5 част./100.

Прочность до обработки каждой резиновой смеси примера 2 определяли таким же испытанием, как в примере 1, но образцы растягивали до разрыва при 40°C и скорости растяжения 10 дюймов/мин (25,4 см/мин). Этот пример демонстрирует увеличение напряжения при удлинении на 100% (мера прочности до обработки) в результате добавления амина. Пара 6А и 6Б, где использовали эластомер EXXPRO™ 3035, показывала наибольшее увеличение напряжения при удлинении на 100% и относительного удлинения при разрыве. В данном примере, как и в примере 1, добавление амина ослабляло эффекты теплового старения. В таблице 2Б показано, что все резиновые смеси, содержавшие третичный амин, демонстрировали уменьшенные изменения по мере теплового старения после вулканизации в том, что касается напряжения при удлинении, растяжения при разрыве и твердости.

Этот пример также показывает, что добавление амина не влияет на физические свойства резиновых смесей до старения. Более того, в случаях бромбутильных компаундов, содержавших или не содержавших эластомерные полимеры EXXPRO™ в композиции, была продемонстрирована повышенная стабильность к тепловому старению вследствие добавления третичного амина.

Пример 3

Серию модельных компаундов для внутренней оболочки шины, представленных в таблице 3, смешивали в закрытом лабораторном резиносмесителе в соответствии с методом примера 2, где все компоненты загружали в закрытый резиносмеситель. Материалы этой серии готовили на основе следующей композиции: бромированный звездообразный бутилкаучук (BrSBB 6222, фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт. Техас) и бромированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер (эластомер

EXXPRO™ 90-3, фирма ExxonMobil Chemical) в соотношении 70/30. Продукт BrSBB 6222 содержал указанное количество, 2,4 мас.%, брома и обладал вязкостью по Муни 32 при 125°C(1+8) (стандарт ASTM D1646, модифицированный метод). Эластомер EXXPRO 90-3 обладал главной цепью, содержавшей 5 мас.% ПМС звеньев до бромирования, включал 0,52 мольных% брома и обладал вязкостью по Муни 55 при 125°C. В резиновых смесях этой серии использовали также гомогенизирующую добавку Struktol™ 40 MS (фирма Struktol Company) и повышающую клейкость фенольную смолу SP-1068 (фирма Schenectady International Inc.). В качестве третичного амина для материалов этой серии использовали тригексадециламин из того же источника, что и амин примеров 1 и 2.

Резиновые смеси этой серии содержали возрастающее количество амина - от нуля в резиновой смеси 7 до 1,08 част./100 в резиновой смеси 10. Предел прочности при разрыве до обработки у резиновых смесей таблицы 3 определяли испытанием при 40°C в соответствии с методом, который применяли в примере 2. Напряжение при удлинении на 100% и относительное удлинение при разрыве всех резиновых смесей в таблице 3 разнились друг от друга незначительно. Этот пример показывает, что третичный амин, который является высокотрудным, такой как тригексадециламин, обладающий 3 боковыми цепями C₁₆, присоединенными к атому азота, в создании сильных ассоциаций между полимерными цепями оказывается не настолько эффективным, как амин примеров 1 и 2.

Во всех этих примерах продемонстрирована полезность настоящего изобретения. Добавлением третичного амина в каучуковые и сополимерные компоненты повышают прочность до обработки, одновременно также повышая стойкость вулканизированного продукта против теплового старения. Приведенные в таблицах 1 и 2 данные показывают, что присутствие амина повышает стойкость против теплового старения и в случае самостоятельного использования продукта Bromobutyl 2222. Когда вместе с продуктом Bromobutyl 2222 содержится галогенированный изоолефин-алкилстирольный сополимер, такой как эластомер EXXPRO™, и при этом добавляют амин, повышаются прочность до обработки и стойкость против теплового старения. Для удовлетворения различным технологическим требованиям можно варьировать количества различных компонентов, а также выбор самого амина.

Хотя настоящее изобретение описано и проиллюстрировано со ссылкой на конкретные варианты его выполнения, для обычных специалистов в данной области техники очевидно, что сама сущность изобретения приводит ко многим разным вариантам, которые в настоящем описании не проиллюстрированы. По этим причинам в целях определения фактического объема настоящего изобретения необходимо обращаться только к прилагаемой формуле изобретения.

Все упомянутые в настоящем описании приоритетные документы включены в него в полном объеме в соответствии со всеми юрисдикциями, которые такое включение допускают. Более того, в соответствии со всеми юрисдикциями, которые такое включение допускают, в настоящее описание в полном объеме включены все упомянутые в настоящем описании документы, а также методы испытаний.

Таблица 1								
Композиции 1А-3Б								
Резиновая смесь (част./100)	1А	1Б	1В	1Г	2А	2Б	3А	3Б
Bromobutyl 2222	100	100	100	100	70	70	50	50
Эластомер EXXPRO™ 89-1	0	0	0	0	30	30	50	50
Вазелиновое масло	10	10	10	10	10	10	10	10
Сажа N 660	50	50	50	50	50	50	50	50
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2	2	2
MgO	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
N,N-диметилгексадециламин	0,0	0,5	1,0	1,5	0,0	0,5	0,0	0,5
Прочность до обработки - напряжение при удлинении на 100%								
25°C, МПа	0,241	0,317	0,358	0,388	0,236	0,335	0,241	0,381
40°C, МПа	0,182	0,220	0,255	0,305	0,176	0,243	0,178	0,270
Твердость по Шору А после вулканизации								

До старения	55,3	52,5	52,7	53,1	54,1	52,3	53,5	51,7
После старения в течение 48 ч при 125°C	59,5	53,7	53,1	51,3	60,1	53,1	58,3	51,9

Таблица 2А						
Композиции 4А-6Б						
Резиновая смесь (част./100)	4А	4Б	5А	5Б	6А	6Б
Bromobutyl 2222	100	100	80	80	80	80
Эластомер EXXPRO™ 89-1	0	0	20	20	0	0
Эластомер EXXPRO™ 3035	0	0	0	0	20	20
Вазелиновое масло	10	10	10	10	10	10
Сажа N 660	50	50	50	50	50	50
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2
MgO	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
N,N-диметилгексадециламин	0	1	0	0,5	0	0,5

Таблица 2Б						
Свойства композиций 4А-6Б						
	4А	4Б	5А	5Б	6А	6Б
Предел прочности при растяжении до обработки при 40°C						
Напряжение при удлинении на 100%, МПа	0,188	0,212	0,208	0,283	0,211	0,292
Относительное удлинение, %	317	341	351	575	326	643
Предел прочности при растяжении вулканизата до старения при температуре испытания 25°C						
Напряжение при удлинении на 100%, МПа	1,20	1,21	1,24	1,38	1,27	1,23
Деформация при разрыве, %	688	685	672	699	723	748
Напряжение при удлинении на 100%, МПа	1,94	1,51	1,76	1,68	1,83	1,49
Деформация при разрыве, %	564	644	518	640	596	698
Предел прочности при растяжении вулканизата после старения в течение 48 ч при 140°C, температура испытания: 25°C						
Напряжение при удлинении на 100%, МПа	1,79	1,48	1,99	1,52	1,88	1,48
Деформация при разрыве, %	562	640	512	634	586	697
Твердость (вулканизата) по Шору А						
До старения	47,1	51,1	54,7	53,7	54,3	51,9
После старения (48 ч при 120°)	58,1	53,1	58,1	55,5	58,2	54,1
После старения (48 ч при 140°)	60,7	54,5	59,7	55,3	57,1	54,1

Таблица 3				
Композиции 7-10				
Резиновая смесь (част./100)	7	8	9	10
BrSBB 6222	70	70	70	70
Эластомер EXXPRO™ 90-3	30	30	30	30
Вазелиновое масло	10	10	10	10
Struktol 40 MS	5	5	5	5
Сажа N 660	60	60	60	60
Смола SP-1068	4	4	4	4
Стеариновая кислота	2	2	2	2
MgO	0,15	0,15	0,15	0,15
Тригексадециламин	0	0,36	0,72	1,08
Предел прочности при растяжении до обработки, 40°C				
Напряжение при удлинении на 100%, МПа	0,239	0,237	0,235	0,256
Относительное удлинение, %	376	374	426	365

Формула изобретения

1. Композиция резиновой смеси, включающая

по меньшей мере один изоолефиновый сополимер, включающий звено, дериватизированное из галометилстирола, изоолефиновое звено, содержащее в пределах от 4 до 7 углеродных атомов, и сополимер включает от 0,5 до 20 мас.% галометилстирольных звеньев; и аминовое соединение, отвечающее формуле (R¹R²R³)N, в которой R¹ обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C₄ по C₃₀, R² обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу

с C_1 по C_{30} и R^3 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} при условии, что по меньшей мере один из R^1 , R^2 и R^3 не обозначает водородный атом,

каучуковый компонент, выбранный из бутилкаучука, галогенированного бутилкаучука, звездообразного бутилкаучука, галогенированного звездообразного бутилкаучука, изобутиленового гомополимера, хлоропренового, бутадиен-нитрильного каучуков, этилен-пропилен-диеновых тройных сополимеров, этилен-пропиленовых сополимеров, бутадиенстирольных каучуков, полибутадиена, полиизопрена, изоолефин-алкилстирольного сополимера, галогенированного изоолефин-алкилстирольного сополимера, натурального каучука, полипропилена, полиэтилена, полиуретана, поливинилхлорида, силиконового каучука, пропиленоксидного полимера и их смесей и общепринятые добавки.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что каучуковый компонент содержится в количестве от 5 до 90 мас.% композиции.

3. Композиция по п.2, отличающаяся тем, что каучуковый компонент представляет собой галогенированный бутилкаучук.

4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что изоолефиновый сополимер представляет собой галогенированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер.

5. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что от 0,01 до 60 мол.% метильных групп, содержащихся у стирола, представляют собой галометильные группы.

6. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что галогенированный бутилкаучук содержит от 85 до 99,5 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изобутилена, от 0,1 до 15 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из сопряженного диена, и от 0,1 до 15 мас.% атомов галогена.

7. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что галогенированный бутилкаучук содержит от 85 до 99,5 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изобутилена, от 0,1 до 15 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изопрена, и от 0,1% до 15 мас.% атомов брома.

8. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что сополимер содержит изобутиленовые звенья в количестве от 88 до 98 мас.% сополимера.

9. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что эта композиция включает от 0,05 до 2 мольных экв. аминного соединения относительно количества молей галогена, содержащегося в композиции.

10. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R^3 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_8 .

11. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что оба R^1 и R^2 обозначают водородный атом.

12. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что оба R^1 и R^2 обозначают гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} .

13. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R^1 обозначает гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , а R^2 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_4 .

14. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R^1 обозначает гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_4 , а R^3 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_8 .

15. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что аминное соединение выбирают из N,N-диметилгексадециламина, N,N-диметилгексиламина, N,N-диметилдодециламина, N,N-диметилоктадециламина, N,N-диэтилдециламина, N,N-диметилбензиламина, N,N-метилпропилгексадециламина.

16. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что аминное соединение содержится в количестве от 0,01 до 5 мас.% композиции.

17. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что ее вулканизуют.

18. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что каучуковый компонент представляет

собой галогенированный изоолефин-алкилстирольный сополимер.

19. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что аминовое соединение представляет собой N,N-диметилгексадециламин.

20. Способ приготовления композиции резиновой смеси, включающий совмещение по меньшей мере одного изоолефинового сополимера, включающего звено, дериватизированное из галометилстирола, изоолефиновое звено, содержащее в пределах от 4 до 7 углеродных атомов, и сополимер включает от 0,5 до 20 мас.% галометилстирольных звеньев; и

аминовое соединение, отвечающее формуле $(R^1R^2R^3)N$, в которой R^1 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} и R^3 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} при условии, что по меньшей мере один из R^1 , R^2 и R^3 не обозначает водородный атом,

от 5 до 90 мас.% каучукового компонента, выбранного из бутилкаучука, галогенированного бутилкаучука, звездообразного бутилкаучука, галогенированного звездообразного бутилкаучука, изобутиленового гомополимера, хлоропренового, бутадиен-нитрильного каучуков, этилен-пропилен-диеновых тройных сополимеров, этилен-пропиленовых сополимеров, бутадиенстирольных каучуков, полибутадиена, полиизопрена, изоолефин-алкилстирольного сополимера, галогенированного изоолефин-алкилстирольного сополимера, натурального каучука, полипропилена, полиэтилена, полиуретана, поливинилхлорида, силиконового каучука, пропиленоксидного полимера и их смесей и общепринятых добавок.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что каучуковый компонент представляет собой галогенированный бутилкаучук.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что галогенированный бутилкаучук содержит от 85 до 99,5 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изобутилена, от 0,1 до 15 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из сопряженного диена, и от 0,1% до 15 мас.% атомов галогена.

23. Способ по п.22, отличающийся тем, что галогенированный бутилкаучук содержит от 85 до 99,5 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изобутилена, от 0,1 до 15 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изопрена, и от 0,1 до 15 мас.% атомов брома.

24. Способ по п.20, отличающийся тем, что сополимер содержит изобутиленовые звенья в количестве от 88 до 98 мас.% сополимера.

25. Способ по п.20, отличающийся тем, что сополимер представляет собой галогенированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер.

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что от 0,01 до 60 мол.% метильных групп представляют собой галометильные группы.

27. Способ по п.20, отличающийся тем, что композиция включает от 0,05 до 2 мольных экв. аминового соединения относительно количества молей галогена, находящегося в композиции.

28. Способ по п.20, отличающийся тем, что R^3 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_8 .

29. Способ по п.20, отличающийся тем, что оба R^1 и R^2 обозначают водородный атом.

30. Способ по п.20, отличающийся тем, что оба R^1 и R^2 обозначают гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} .

31. Способ по п.20, отличающийся тем, что R^1 обозначает гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , а R^2 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_4 .

32. Способ по п.20, отличающийся тем, что R^1 обозначает гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_4 , а R^3 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_8 .

33. Способ по п.20, отличающийся тем, что аминовое соединение выбирают из N,N-

диметилгексадециламина, N,N-диметилгексиламина, N,N-диметилдодециламина, N,N-диметилоктадециламина, N,N-диэтилдециламина, N,N-диметилбензиламина, N,N-метилпропилгексадециламина.

34. Способ по п.20, отличающийся тем, что аминовое соединение содержится в количестве от 0,01 до 5 мас.% композиции.

35. Способ по п.20, отличающийся тем, что эту композицию вулканизуют.

36. Способ приготовления композиции резиновой смеси, включающий совмещение от 5 до 90 мас.% каучукового компонента, выбранного из бутилкаучука, галогенированного бутилкаучука, звездообразного бутилкаучука, галогенированного звездообразного бутилкаучука, изобутиленового гомополимера, хлоропренового, бутадиен-нитрильного каучуков, этилен-пропилен-диеновых тройных сополимеров, этилен-пропиленовых сополимеров, бутадиенстирольных каучуков, полибутадиена, полиизопрена, изоолефин-алкилстирольного сополимера, галогенированного изоолефин-алкилстирольного сополимера, натурального каучука, полипропилена, полиэтилена, полиуретана, поливинилхлорида, силиконового каучука, пропиленоксидного полимера и их смесей;

0,01 до 5 мас.% аминового соединения, представленного формулой $(R^1R^2R^3)N$, в которой R^1 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} и R^3 обозначает либо водородный атом, либо гидрокарбильную группу с C_1 по C_{30} при условии, что по меньшей мере один из R^1 , R^2 и R^3 не обозначает водородный атом; от 5 до 90 мас.% изоолефинового сополимера, включающего звено, дериватизированное из галометилстирола, изоолефиновое звено, содержащее в пределах от 4 до 7 углеродных атомов, и сополимер включает от 0,5 до 20 мас.% галометилстирольных звеньев и общепринятых добавок.

37. Способ по п.36, отличающийся тем, что каучуковый компонент представляет собой галогенированный бутилкаучук.

38. Способ по п.37, отличающийся тем, что галогенированный бутилкаучук содержит от 85 до 99,5 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изобутилена, от 0,1 до 15 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из сопряженного диена, и от 0,1% до 15 мас.% атомов галогена.

39. Способ по п.38, отличающийся тем, что галогенированный бутилкаучук содержит от 85 до 99,5 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изобутилена, от 0,1 до 15 мас.% повторяющихся звеньев, дериватизированных из изопрена, и от 0,1% до 15 мас.% атомов брома.

40. Способ по п.36, отличающийся тем, что сополимер содержит изобутиленовые звенья в количестве от 88 до 98 мас.% сополимера.

41. Способ по п.36, отличающийся тем, что сополимер представляет собой галогенированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер.

42. Способ по п.41, отличающийся тем, что от 0,01 до 60 мол.% метильных групп, имеющих у бензольного кольца алкилстирола, содержат атом галогена.

43. Способ по п.36, отличающийся тем, что композиция включает от 0,05 до 2 мольных экв. амина относительно количества молей галогена, находящегося в композиции.

44. Способ по п.36, отличающийся тем, что R^3 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_8 .

45. Способ по п.36, отличающийся тем, что оба R^1 и R^2 обозначают водородный атом.

46. Способ по п.36, отличающийся тем, что оба R^1 и R^2 обозначают гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} .

47. Способ по п.36, отличающийся тем, что R^1 обозначает гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , а R^2 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_4 .

48. Способ по п.36, отличающийся тем, что R^1 обозначает гидрокарбильную группу с C_4 по C_{30} , R^2 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_4 , а R^3 обозначает гидрокарбильную группу с C_1 по C_8 .

49. Способ по п.36, отличающийся тем, что аминовое соединение выбирают из N,N-диметилгексадециламина, N,N-диметилгексиламина, N,N-диметилдодециламина, N,N-диметилоктадециламина, N,N-диэтилдециламина, N,N-диметилбензиламина, N,N-метилпропилгексадециламина.

5 50. Способ по п.36, отличающийся тем, что аминовое соединение представляет собой N,N-диметилгексадециламин.

51. Способ по п.36, отличающийся тем, что эту композицию вулканизируют.

10

15

20

25

30

35

40

45

50