



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08L 61/04 (2006.01)*C08L 61/18* (2006.01)*C08K 5/13* (2006.01)*C08K 5/17* (2006.01)*C08K 5/3492* (2006.01)*C08L 9/00* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005136634/04, 24.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.11.2005

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2007

(45) Опубликовано: 27.09.2007 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2161630 C2, 10.01.2001. RU 2121485
C1, 10.11.1998. RU 2084470 C1, 20.07.1997. SU
540886 A, 30.12.1976.

Адрес для переписки:

453110, Республика Башкортостан, г.
Стерлитамак, ул. Техническая, 10, ЗАО СНХЗ,
отдел развития, Е.В. Каяшевой

(72) Автор(ы):

Салаватова Роза Минизиевна (RU),
Ниязов Николай Аркадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Стерлитамакский нефтехимический завод" (RU)

(54) СТАБИЛИЗАТОР ДЛЯ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАУЧУКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области стабилизаторов для резин на основе ненасыщенных каучуков и может быть использовано в шинной и резинотехнической промышленности. Стабилизатор для резин по изобретению состоит из, мас. %: полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина - 30-70 и феноламинной смолы - 30-70. Смола представляет собой продукт конденсации бутилированных

фенолов состава, мас. %: 2,6-ди-трет-бутилфенол - 0,5-2,0, 2,4-ди-трет-бутилфенол - 22-75, 2,4,6-три-трет-бутилфенол-14-61, моно-, дизамещенные бутилфенолы - 10,5-15,0 с гексаметилентетрамином и 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триазином в соотношении, мас.ч.: 100 : 1-8 : 1-8. Технический результат состоит в расширении арсенала стабилизаторов для резин с улучшенными эксплуатационными характеристиками. 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 61/04 (2006.01)*C08L 61/18* (2006.01)*C08K 5/13* (2006.01)*C08K 5/17* (2006.01)*C08K 5/3492* (2006.01)*C08L 9/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005136634/04, 24.11.2005**(24) Effective date for property rights: **24.11.2005**(43) Application published: **27.05.2007**(45) Date of publication: **27.09.2007 Bull. 27**

Mail address:

**453110, Respublika Bashkortostan, g.
Sterlitamak, ul. Tekhnicheskaja, 10, ZAO
SNKhZ, otdel razvitija, E.V. Kajashevoj**

(72) Inventor(s):

**Salavatova Roza Minizievna (RU),
Nijazov Nikolaj Arkad'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Sterlitamaskij neftekhimicheskij zavod" (RU)**

(54) STABILIZING AGENT FOR THE RUBBERS ON THE BASIS OF THE NONSATURATED CAOUTCHOUCKS

(57) Abstract:

FIELD: rubber industry; production of the stabilizing agents for the rubbers on the basis of the non-saturated caoutchoucks.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the field of the stabilizing agents for the rubbers on the basis of the non-saturated caoutchoucks and may be used in rubber industry and tire industry. The stabilizing agent for the rubbers according to the invention consists of (in mass %): polymeric compound of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline - 30-70 and the phenolamine pitch - 30-70. Pitch represents the product of condensation of the butylated phenols of the following composition (in mass %): 2,6-di-

tretbutylphenol - 0.5-2.0, 2,4-di-tret-
buthylphenol - 22-75, 2,4,6-tri-tret-r
buthylphenol - 14-61, mono-, di-substituted
buthylphenols - 10.5-15.0 wit
hexamethylenetetramine and 1,3,5-trimethyl-hexa-
hydro-1,3,5-triazin in the ratio(in mass shares):
100 : 1-8 : 1:8. The technical result of the
invention consists in extension of the range of
the stabilizing agents for the rubber with the
improved operational characteristics.

EFFECT: the invention ensures extension of the
range of the stabilizing agents for the rubber
with the improved operational characteristics.

4 tbl, 7 ex

Изобретение относится к области стабилизаторов для резин на основе ненасыщенных каучуков, и может быть использовано в шинной и резинотехнической промышленности.

Известен стабилизатор для резин на основе ненасыщенных каучуков, представляющий собой смесь полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина с ди- и три- трет-бутилфенолами (патент Ru №2121485).

Недостатком стабилизатора является недостаточно эффективная защита резин на основе ненасыщенных каучуков от теплового и озонного старения.

Наиболее близким по технической сущности является стабилизатор для резин на основе ненасыщенных каучуков, содержащий полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина и продукты взаимодействия смеси бутилфенолов в соотношении, мас. %:

2,6-ди-трет-бутилфенол	0,5-2,0
2,4-ди-трет-бутилфенол	22-75
2,4,6-ди-трет-бутилфенол	14-61
моно-, дизамещенные бутилфенолы	10,5-15,0

С гексаметилентетрамином в соотношении, мас. %: 100:(2,0-8,5) соответственно, при этом компоненты стабилизатора взяты в следующем соотношении, мас. %:

полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина	30-70
продукты взаимодействия смеси бутилфенолов	
с гексаметилентетрамином	30-70

(Патент RU 2161630, МПК 7 C08K 5/1311, C08K 5/13, C08L 9/00), 2001 г.

Недостатком известного стабилизатора являются недостаточно высокие эксплуатационные характеристики, а именно низкая температура размягчения, что способствует слеживаемости стабилизатора в процессе хранения. Кроме того, известный стабилизатор недостаточно эффективен в защите резин от теплового старения.

Задачей изобретения является расширение арсенала эффективных, с улучшенными эксплуатационными характеристиками, стабилизаторов для резин на основе ненасыщенных каучуков.

Поставленная задача достигается тем, что стабилизатор для резин на основе ненасыщенных каучуков состоит из полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина и дополнительно содержит феноламинную смолу, представляющую собой продукты конденсации бутилированных фенолов состава, мас. %:

2,6-ди-трет-бутилфенол	0,5-2,0
2,4-ди-трет-бутилфенол	22-75
2,4,6-ди-трет-бутилфенол	14-61
моно-, дизамещенные бутилфенолы	10,5-15,0

с гексаметилентетрамином и 1,3,5-триметил-гекса-гидро-1,3,5-триазином в соотношении на 100 массовых частей бутилированных фенолов 1-9 частей гексаметилентетрамина и 1-8 частей 1,3,5-триметил-гексагидро 1,3,5-триазина, при этом компоненты стабилизатора взяты в соотношении, мас. %:

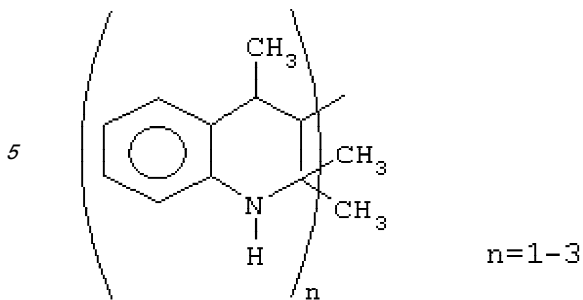
феноламинная смола на основе продуктов конденсации	
бутилированных фенолов с гексаметилентетрамином	
и 1,3,5-триметил-гекса-гидро-1,3,5-триазином	30-70
полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина	30-70

Решение поставленной задачи позволяет расширить арсенал эффективных, с улучшенными эксплуатационными характеристиками, стабилизаторов для защиты резин от теплового старения.

Характеристика веществ, используемых в составе

Полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин выпускают под торговым названием "Ацетонанил Р" в виде гранул от светло-серого до темно-янтарного цвета. Температура плавления 70-85°C. ТУ 6-02-1116-"Ацетонанил Р".

Химическая формула мономера



10 Смесь указанных бутилфенолов является кубовым остатком ректификации 2,6-дитретбутилфенола. Состав кубового остатка производства 2,6-дитретбутилфенола установлен хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе ITDS фирмы Финиган и представляет собой смесь следующего состава:

15

2,6-ди-трет-бутилфенол	0,5-2,0
2,4-ди-трет-бутилфенол	22-75
2,4,6-ди-трет-бутилфенол	14-61
моно-, дизамещенные бутилфенолы	10,5-15,

Гексаметилентетрамин выделенный по ГОСТ 1381-73.
 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин выделяют методом ректификации из отходов производства Агидола-1 (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола).

Температура кипения выделяемого 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазина 166-168°C
 $d_4^{20} = 0,919$
 $n_D^{20} = 1,4620$

25 Состав 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин установлен хроматографически, масс-спектрометрически, а также элементарным анализом.

Найдено:
 углерод 55,8%
 водород 11,6%
 азот 32,6%
 Вычислено:
 углерод 55,5%
 водород 12,0%
 азот 32,5%

35 В таблице 1 приведены составы компонентов смеси бутилфенолов

40

Таблица 1					
Составы бутилированных фенолов					
Наименование компонентов	Состав, мас.%				
	А	Б	В	Г	Д
2,4-дитретбутилфенол	75	61,5	39	50	22
2,4,6-дитретбутилфенол	14	25	47	37	61
2,6-дитретбутилфенол	0,5	1,5	1,5	1,5	2,0
моно-, дизамещенные бутилфенолы	10,5	12	12,5	11,5	15

Ниже приведены примеры, раскрывающие сущность заявленного изобретения.
 45 Пример 1.

В автоклав загружают 1000 кг смеси бутилированных фенолов состава А. В расплавленную смесь добавляют 80 кг гексаметилентетрамина, 10 кг 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазина и перемешивают при температуре 120-125°C до образования феноламинной смолы с температурой каплепадения 85°C. После этого к 700 кг феноламинной смолы при перемешивании, порциями вводят 300 кг полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, перемешивание ведут при температуре 140-145°C до достижения температуры каплепадения 105-107°C и температуры размягчения 95-97°C. Полученный целевой продукт выливают на охлажденную поверхность и затем измельчают.

Пример 2.

В автоклав загружают 1000 кг смеси бутилированных фенолов состава Б. В расплавленную смесь добавляют 76 кг гексаметилентетрамина, 23 кг 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триамина и перемешивают при температуре 125-130°C до образования феноламинной смолы с температурой каплепадения 85°C. После этого к 600 кг феноламинной смолы при перемешивании, порциями вводят 400 кг полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, перемешивание ведут при температуре 130-135°C до достижения температуры каплепадения 100-102°C и температуры размягчения 92-93°C. Полученный целевой продукт выливают на охлажденную поверхность и затем измельчают.

Пример 3.

В автоклав загружают 1000 кг смеси бутилированных фенолов состава В. В расплавленную смесь добавляют 50 кг гексаметилентетрамина, 50 кг 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триамина и перемешивают при температуре 100-105°C до образования феноламинной смолы с температурой каплепадения 74°C. После этого к 500 кг феноламинной смолы при перемешивании, порциями вводят 500 кг полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, перемешивание ведут при температуре 150-155°C до достижения температуры каплепадения 95-97°C и температуры размягчения 85-87°C. Полученный целевой продукт выливают на охлажденную поверхность и затем измельчают.

Пример 4.

В автоклав загружают 1000 кг смеси бутилированных фенолов состава Д. В расплавленную смесь добавляют 60 кг гексаметилентетрамина, 40 кг 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триамина и перемешивают при температуре 120-125°C до образования феноламинной смолы с температурой каплепадения 76°C. После этого к 650 кг феноламинной смолы при перемешивании, порциями вводят 350 кг полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, перемешивание ведут при температуре 150-155°C до достижения температуры каплепадения 103-105°C и температуры размягчения 93-95°C. Полученный целевой продукт выливают на охлажденную поверхность и затем измельчают.

Пример 5.

В автоклав загружают 1000 кг смеси бутилированных фенолов состава Б. В расплавленную смесь добавляют 20 кг гексаметилентетрамина, 80 кг 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триамина и перемешивают при температуре 110-115°C до образования феноламинной смолы с температурой каплепадения 78°C. После этого к 400 кг феноламинной смолы при перемешивании, порциями вводят 600 кг полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, перемешивание ведут при температуре 130-135°C до достижения температуры каплепадения 102-104°C и температуры размягчения 92-93°C. Полученный целевой продукт выливают на охлажденную поверхность и затем измельчают.

Пример 6.

В автоклав загружают 1000 кг смеси бутилированных фенолов состава Д. В расплавленную смесь добавляют 10 кг гексаметилентетрамина, 80 кг 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триамина и перемешивают при температуре 125-130°C до образования феноламинной смолы с температурой каплепадения 72°C. После этого к 300 кг феноламинной смолы при перемешивании, порциями вводят 700 кг полимера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, перемешивание ведут при температуре 140-145°C до достижения температуры каплепадения 96-97°C и температуры размягчения 86-87°C. Полученный целевой продукт выливают на охлажденную поверхность и затем измельчают.

Пример 7.

В автоклав загружают 1000 кг смеси бутилированных фенолов состава Г. В расплавленную смесь добавляют 30 кг гексаметилентетрамина, 70 кг 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триамина и перемешивают при температуре 100-105°C до образования феноламинной смолы с температурой каплепадения 77°C. После этого к 700 кг феноламинной смолы при перемешивании, порциями вводят 300 кг полимера 2,2,4-

триметил-1,2-дигидрохинолина, перемешивание ведут при температуре 140-145°C до достижения температуры каплепадения 100-102°C и температуры размягчения 90-92°C. Полученный целевой продукт выливают на охлажденную поверхность и затем измельчают.

5 Полученные стабилизаторы по примерам 1-7 используют в качестве средств защиты от теплового старения в резинах на основе ненасыщенных каучуков - изопренового, бутадиенового.

Данные по технологическим параметрам процесса получения, составу компонентов стабилизатора представлены в таблице 2.

10 Температуру каплепадения определяют по ГОСТ 16388-70 "Метод определения температуры каплепадения".

Температуру размягчения по методу кольца и шара.

Физико-механические испытания резин:

- упруго-прочностные свойства резин при растяжении при нормальных условиях и при температуре 100°C (температуроустойчивость) и после теплового старения по ГОСТ 270-15 75;

- коэффициенты сохранения прочности после теплового старения определяют как отношение прочности после старения и прочности резин до старения.

Данные по свойствам резин на основе изопренового каучука СКИ-3 с использованием стабилизаторов по примерам 1-7 приведены в таблице 3.

20 Резиновая смесь на основе изопренового каучука СКИ-3 имеет следующий состав, мас.ч.

Каучук СКИ-3-100

Сера - 2,0

Оксид цинка - 4,0

25 Стеариновая кислота - 2,0

Сульфенамид М - 1,5

Н-нитрозодифениламин - 0,7

Канифоль - 1,0

Инден-кумароновая смола - 2,0

30 Технологическое масло ПН-6Ш - 8,0

Технический углерод П-234 - 52,0

Стабилизатор - 2,0

Резиновые смеси изготавливают в резиносмесителе в одну стадию и вулканизируют в оптимуме 25 мин при 143°C.

35 В таблице 4 приведены данные по свойствам резин на основе смеси бутадиенового и изопренового каучуков с использованием стабилизаторов по примерам 1-7.

Резиновая смесь на основе изопренового и бутадиенового каучуков имеет следующий состав, мас.ч.:

Каучук СКИ-3 - 50,0

40 Каучук СКД - 50,0

Сера - 1,5

Сульфенамид Ц - 0,7

Оксид цинка - 4,0

Стеариновая кислота - 2,0

45 Фталевый ангидрид - 0,5

Инден-стирольная смола - 3,0

Октофор N(A) - 1,0

Технологическое масло ПН-6Ш - 13,0

Технический углерод П-514 - 58,0

50 Микровоск - 3,0

Диафен - ФП - 2,0

Стабилизатор - 2,0

Резиновые смеси готовят в резиносмесителе в две стадии, вулканизируют в оптимуме

30 мин при 151°C.

Таким образом, заявленный стабилизатор расширяет арсенал эффективных, с улучшенными эксплуатационными характеристиками, средств защиты резин от теплового старения. Заявленный стабилизатор, имея высокую температуру размягчения, не слеживается в процессе хранения. Кроме того, стабилизатор содержит побочные продукты производства ионола, что дополнительно снижает его себестоимость.

Таблица 2

Технологические параметры процесса получения стабилизатора										
№ примера	Состав бутилированных фенолов (БФ)	Соотношение реагентов при получении стабилизатора ФА: АН, мас. %	Синтез ФА			Синтез стабилизатора			Содержание, %	
			Соотношение БФ:ГМТА:ТА, мас. %	Температура, °C		Температура, °C			2,6-дитрет-бутилфенола	азота
				Синтеза	Каплепадения ФА	Синтеза	Каплепадения стабилизатора	Размягчения		
1	А	70:30	100:8:1	120	85	145	105	95-97	отс	4,0
2	Б	60:40	100:7,6:2,7	130	85	130	98	92-93	отс	4,5
3	В	50:50	100:6:4	100	74	150	85	85-87	0,1	4,6
4	Г	70:30	100:3:6	100	77	145	100	93-95	<0,1	3,5
5	Б	65:35	100:8:61	120	76	150	93	92-94	отс	5,2
6	Д	40:60	100: 2:7	110	78	130	102	86-87	отс	5,8
7	Г	30:70	100:1:8	130	72	145	86	90-92	-	3,7

Сокращения:
 БФ - бутилированные фенолы
 ФА - феноламинная смола
 АН - ацетонанил
 ГМТА - гексаметилентетрамин
 ТА - 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин

Таблица 3

Свойства резин на основе изопренового каучука СКИ-3									
Показатели свойств резины	Прототип 2,0 мас. частей	Стабилизатор резин 2,0 мас. частей, по примерам							
		1	2	3	4	5	6	7	
Тепловое старение (100°C):									
- Коэффициент сохранения прочности после старения,									
24 часа	0,73	0,77	0,78	0,75	0,77	0,78	0,74	0,77	
48 часов	0,68	0,69	0,70	0,69	0,70	0,70	0,68	0,70	
72 часа	0,67	0,68	0,69	0,68	0,69	0,69	0,67	0,69	
Озоностойкость (концентрация озона 5.10 ⁻⁵ %, 20°C), ч.									
Время появления первых трещин	230	220	230	230	235	230	220	230	

Таблица 4

Свойства резин на основе каучуков СКИ-3 и СКД при массовом соотношении 50:50									
Показатели свойств резины	Прототип 2,0 мас. частей	Стабилизатор резин 2,0 мас. частей, по примерам							
		№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	5,7	5,8	5,8	5,9	5,9	5,9	5,7	5,9	
Условная прочность при разрыве, МПа	18,5	18,6	18,5	18,9	18,8	18,8	18,5	18,8	
Тепловое старение (100°C, 72 часа):									
- Коэффициент сохранения прочности	0,85	0,85	0,85	0,87	0,88	0,88	0,85	0,87	

Формула изобретения

Стабилизатор для резин на основе ненасыщенных каучуков, содержащий полимер 2,2,4-триметил-1,2 дигидрохинолина, отличающийся тем, что он дополнительно содержит феноламинную смолу, полученную конденсацией смеси бутилированных фенолов в соотношении, мас. %:

2,6-ди-третбутилфенол	0,5-2,0
2,4-ди-третбутилфенол	22-75
2,4,6-три-третбутилфенол	14-61
моно-, дизамещенные бутилфенолы	10,5-15,0

с гексаметилентетрамином и 1,3,5-триметил-гексагидро-1,3,5-триазином в соотношении, мас.ч.: 100:1,0-8,0:1,0-8,0, соответственно, при этом компоненты стабилизатора взяты в следующем соотношении, мас. %:

RU 2 307 135 C2

полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина 30-70
феноламинная смола 30-70

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50