



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 452 744** (13) **C2**

(51) МПК

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 17/00 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/19 (2006.01)

C08K 5/405 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009142176/05, 16.11.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.11.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.11.2009

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2011 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 10.06.2012 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Шишлянников В.М. и др. Применение крошки из отходов фтористых резин в составе топливных шлангов. Сб. докладов 12-ой международной конференции. - М.: НИИШП, 2006, с.186-189. RU 2205197 C2, 27.05.2003. RU 2285855 C1, 20.10.2006. RU 22969008 C1, 10.04.2007. RU 2235245 C2, 27.08.2004. US 4314920 A, 09.02.1982.

Адрес для переписки:

413856, Саратовская обл., г. Балаково, ОАО
"Балаковорезинотехника", начальнику
БНТИРП О.Б. Рябиновой

(72) Автор(ы):

Адов Максим Витальевич (RU),
Панова Лидия Григорьевна (RU),
Пичхидзе Сергей Яковлевич (RU),
Зуев Антон Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Балаковорезинотехника" (RU)

(54) РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения резиновых смесей на основе эпихлоргидриновых и нитрильных каучуков для изготовления резинотехнических изделий, в частности топливных шлангов, работающих в условиях воздействия топлива, и может быть использовано в автомобильной промышленности. Резиновая смесь включает, мас.ч.: эпихлоргидриновый каучук - 50, нитрильный каучук - 50, ускоритель вулканизации - 0,6, сшивающие агенты - 2, наполнитель слабой активности оксид магния - 5, наполнители - технический углерод

и диоксид кремния - 63, антиозонант - 1, адгезирующая добавка - 1,5, мягчители - 12,6, эпоксидная смола ЭД-20 - 2,2-6,2, резиновая крошка из отходов фтористых резин, содержащая гидроокись кальция и бисфенол А-14,4-28,0. В качестве адгезирующей добавки используют четвертичную аммонийную соль 1,8-диазобицикло[5,4,0]-ундецена-7 и новолачной смолы (Р-152). Эпоксидная смола в сочетании с резиновой крошкой используется в качестве дополнительного адгезива. Изобретение позволяет увеличить адгезию промежуточного и внутреннего слоев шланга. 4 табл., 2 пр.

RU 2 452 744 C2

RU 2 452 744 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 9/02 (2006.01) *C08K 5/405* (2006.01)
C08L 17/00 (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009142176/05, 16.11.2009**

(24) Effective date for property rights:
16.11.2009

Priority:

(22) Date of filing: **16.11.2009**

(43) Application published: **27.05.2011 Bull. 15**

(45) Date of publication: **10.06.2012 Bull. 16**

Mail address:

**413856, Saratovskaja obl., g. Balakovo, OAO
"Balakovorezinotekhnika", nachal'niku BNTIRP
O.B. Rjabinovoj**

(72) Inventor(s):

**Adov Maksim Vital'evich (RU),
Panova Lidija Grigor'evna (RU),
Pichkhidze Sergej Jakovlevich (RU),
Zuev Anton Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Balakovorezinotekhnika" (RU)**

(54) RUBBER MIXTURE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: rubber mixture contains the following, pts.wt: epichlorohydrin rubber 50, nitrile rubber 50, vulcanisation accelerator 0.6, cross-linking agents 2, magnesium oxide low-activity filler 5, technical carbon and silicon dioxide filler 63, antiozonant 1, adhesive additive 1.5, softeners 12.6, epoxy resin ED-20 2.2-6.2, rubber crumbs from

fluoro-rubber wastes containing calcium hydroxide and bisphenol A 14.4-28.0. The adhesive additive used is a quaternary ammonium salt of 1,8-diazobicyclo[5,4,0]-undecene-7 and novolac resin (R-152). The epoxy resin, combined with the rubber crumbs, is used as an additional adhesive.

EFFECT: invention increases adhesion of the intermediate and inner layers of a hose.

4 tbl, 2 ex

RU 2 452 744 C2

RU 2 452 744 C2

Изобретение относится к области получения резиновых смесей на основе нитрильных и эписхлоргидриновых каучуков, используемых для изготовления резинотехнических изделий (например, топливные шланги), работающие в условиях воздействия топлива, и может быть использовано в автомобильной промышленности.

5 Как известно, топливные шланги состоят из нескольких слоев резин и армирующих материалов, представляя собой сложную многослойную конструкцию.

Промежуточный слой состоит из резины на основе нитрильного и эписхлоргидринового каучуков, внутренний на основе фторкаучука и наружный на основе эписхлоргидринового каучука. Такая конструкция обеспечивает высокие барьерные характеристики для агрессивных сред, однако одним из основных параметров является прочность связи между слоями шланга (Шишлянников В.М., Корчагин П.А., Танков Д.Ю., Пичхидзе С.Я. «Резиновые смеси для шлангов с пониженной топливопроницаемостью». Сборник докладов 11-й Всероссийской научно-практической конференции. - М.:НИИШП. 2005. С.157-159.).

15 Известно введение в состав промежуточного слоя модифицирующей добавки Р-152 (четвертичной аммонийной соли 1,8-диазобицикло[5,4,0]-ундецена-7 и новолачной смолы) для увеличения адгезии резин на основе фтор- и эписхлоргидриновых каучуков (Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. - М.: ООО ПИФ РИАС, 2007, 364 с. и патент №2235245. Рукав для топливных систем двигателей автомобилей).

Известны разработки резин на основе эписхлоргидриновых и пропиленоксидных каучуков, выпускаемых по ТТ НИИЭМИ на ОАО «Синтезкаучук» (г.Стерлитамак).

25 По ряду важнейших показателей эти резины превосходят смеси из бутадиен-нитрильных, хлоропреновых и акрилатных каучуков. Совместно с Воронежским филиалом НИИСК и Красноярским заводом СК создано семейство резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков нового поколения, в том числе БНКС (Резниченко С.В. НИИЭМИ - 70 лет./ С.В. Резниченко // Журнал Каучук и резина №4.- 2000.-С.2-4)

30 Известна рецептура резиновой смеси 4930-103, предназначенная для изготовления ассортимента топливных шлангов пониженной топливопроницаемости с внутренним диаметром 7,94-15,5 мм, соответствующих стандарту Euro 3 (ТУ 2556-119-00149289-2001). У резиновой смеси на основе фторкаучука СКФ-264/3, изготовленной по СТП 044-410-2003, отмечается низкая адгезия к другим слоям шланга (Морозова Н.Г., Мартюшов Г.Г., Кочеткова Г.В., Соколов В.Е., Ганина Т.В., Коновалова Т.Р., Пичхидзе С.Я. «Резиновая смесь на основе каучука СКФ-264 для внутренней камеры шлангов пониженной топливопроницаемости». Сборник докладов 12-й Всероссийской научно-практической конференции. - М.: НИИШП. 2005. С157-159).

40 Известно, что введение в резиновую смесь для промежуточного слоя шлангов резиновой крошки из отходов фтористых резин снижает топливопроницаемость и снижает себестоимость шлангов, но дает недостаточную адгезию к остальным слоям шланга. Такая резиновая смесь содержит: эписхлоргидриновый каучук EPICHLOMER С, нитрильный каучук БНКС-28АМН, ускоритель вулканизации Nostiser SS (аналог - альтакс), сшивающие агенты - серу молотую и MIXLAND ETU-80GAF140 (этилтиомочевина), наполнитель слабой активности - оксид магния, антиозонант - Escaland NDBC-pd, адгезирующую добавку - Р-152 (четвертичная аммонийная соль 1,8-диазобицикло[5,4,0]-ундецена-7 и новолачной смолы), мягчители - масло «ПМ», кислоту стеариновую Т-32 и ДБС (дибутилсебацинат), наполнители - CARPLEX 1120, технический углерод (ТУ) N-550 и резиновая крошка из отходов фтористых резин - прототип изобретения (Шишлянников В.М., Краснов П.Л., Мартынова Н.С.,

Пичхидзе С.Я. «Применение крошки из отходов фтористых резин в составе топливных шлангов». Сборник докладов 12-й международной научно-практической конференции. - М.:НИИШП, 2006.-С.186-189). Недостаток прототипа - низкая адгезия к остальным слоям шланга.

5 Техническим результатом изобретения является увеличение адгезии промежуточного и внутреннего слоев шланга на основе эпихлоргидриновой, нитрильной и фтористой резин.

10 Указанный технический результат достигается путем создания резиновых смесей, в которых в качестве дополнительного адгезирующего вещества промежуточного слоя шланга используется эпоксидная смола в сочетании с резиновой крошкой из отходов фтористых резин, содержащих гидроокись кальция и бисфенол А, что придает дополнительный синергический эффект.

15 Пример 1. Получение резиновой смеси на основе эпихлоргидринового и нитрильного каучуков

20 Изготавливалась резиновая смесь на основе эпихлоргидринового и нитрильного каучуков, состоящая из (мас.ч. на 100 частей массы каучука): EPICHLOMER C - 50,0; БНКС-28АМН - 50,0; ускорителя вулканизации Nostiser SS - 0,6; сшивающих агентов - серы молотой - 0,3 и MIXLAND ETU-80GAF140 - 1,7; наполнителя слабой активности оксид магния - 5,0; антиозонанта Ecaland NDBC-pd - 1,0; адгезирующей добавки P-152 - 1,5; мягчителей - кислоты стеариновой Т-32 - 3,0, ДБС - 9,5 и масла «ПМ» - 0,1; наполнителей - ТУ N-550 - 40,0 и CARPLEX 1120 - 23,0. В указанную резиновую смесь для достижения заявляемого технического результата вводились эпоксидная смола ЭД-20 в количестве 2,2 - 6,2 мас.ч. и резиновая крошка из отходов фтористой резины в количестве 14,4 - 28,0 мас.ч.

30 Крошка изготавливалась из отходов резиновой смеси Ф-420, состоящей из каучуков СКФ-26 ВС и СКФ-26 ОНМ, гидроокиси кальция, сульфата бария, фторида кальция, лака рубинового, бисфенола А, октаэтилтетраамидофосфония бромид, волластонита FW 325, графита Superior 5026, воска ЗВ-П, ДБС, низкомолекулярного ПЭ, аминов таловых, технического углерода Т-900.

Крошка фракцией менее 0,14 мм получалась методом термомеханического сдвига и вводилась в резиновую смесь на вальцах.

35 Предполагается, что эпоксидная смола может увеличить адгезию эпихлоргидриновой к фтористой резине за счет бисфенола А, который содержится в крошке и исходной фтористой резиновой смеси. Наличие гидроокиси кальция в крошке и в составе фтористой резины, по-видимому, также увеличивает адгезию.

40 Пример 2. Анализ резиновых смесей

Было получено 5 смесей с различным содержанием эпоксидной смолы и резиновой крошки из отходов фтористой резины, содержащей гидроокись кальция и бисфенол А. Составы исследованных резиновых смесей приведены в табл.1.

45 Определение прочности адгезионного взаимодействия резин, используемых в различных слоях шлангов, проводилось по ГОСТ 6768-75. При этом определялось усилие, необходимое для разделения слоев резины.

50 Испытывался образец шириной (25±0,5) мм, толщиной 4 мм и длиной, обеспечивающей расслоение на участке не менее 100 мм. Испытания проводили на разрывной машине Zwick/Roell со скоростью перемещения подвижного захвата 100 мм/мин.

Физико-механические показатели заявляемой резиновой смеси представлены в табл.2.

Резиновые смеси №1 и №5 не удовлетворяют требованиям ТР 57-100-03 и ТУ 305.57089-95 по показателям: вязкость, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и другие.

Показатели прочности связи между слоями для резиновых смесей №2-4 представлены в табл.3. На основании полученных данных можно сделать вывод, что прочность связи между слоями шлангов с введением эпоксидной смолы и резиновой крошки из отходов фтористой резины, содержащей гидроокись кальция и бисфенол А, увеличивается в 2-2,5 раза.

Опробование заявляемой резиновой смеси для изготовления промежуточного слоя топливных шлангов ШЛ 7,94x14,29 проводилось по стандартной технологии на оборудовании: экструдер GS-Vak 90 - экструдер GS-60. Внутренний и наружный слой, а также армирующий слой и бинтовка не менялись. Результаты испытаний полученных шлангов представлены в табл.4.

Таблица 1

Составы исследованных резиновых смесей						
Ингредиенты	Содержание ингредиентов в составах, масс.ч.					
	прототип	1	2	3	4	5
Каучук EPICHLOMER C	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
БНКС -28АМН	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Nostiser SS	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
MIXLAND ETU-80GAF140	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Оксид магния	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
EcalandNDBC-pd	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CARPLEX 1120	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
P-152	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Кислота стеариновая техническая, марка Т-32	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Сера молотая, сорт 9990, класс 1, код 10083790	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
ДБС	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Масло «ПМ»	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ТУ N-550	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Резиновая крошка из отходов фтористых резин, содержащая гидроокись кальция и бисфенол А	14,4	0	14,4	21,0	28,0	32,8
Эпоксидная смола ЭД-20	0	7,7	6,2	4,2	2,2	1,1

Таблица 2

Физико-механические показатели резиновых смесей по ТР 57-100-03 и ТУ 305.57089-95								
Наименование показателя	Норма	Прототип	Значения в составах р/с					
			1	2	3	4	5	
1. Вязкость по Муни ML, (1+4) 100°С, усл. ед.	57-75	61,8	56,0	60,1	62,8	63,5	70,2	
2. Подвулканизация, мин, не менее	10	12,0	9,8	11,2	12,2	13,1	13,3	
3. Твердость, ед. Шор А, в пределах	65±5	68	64	67	68	68	68	
4. Условная прочность при растяжении, кгс/см ² , не менее	85	98	82	96	106	110	114	
5. Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	200	240	280	250	220	215	180	
5. Соппротивление раздиру, кгс/см, не менее	35	43	33	40	46	39	30	
6. Температурный предел хрупкости, °С, не выше	-34	выдерживают -34°С						
7. Относительная остаточная деформация при 25% статической деформации сжатия в течение 24 ч при температуре 125°С, %, не более	50	47	50	48	46	48	52	
8. Стойкость к воздействию «топлива» в течение 72 ч при 23°С: -изменение твердости, ед. Шор А, в пределах	-20 +20	-17	-20	-17	-17	-19	-22	

	- изменение условной прочности при растяжении, %, не менее	-50	-29	-27	-28	-29	-29	-30
	- изменение относительного удлинения при разрыве, %, не менее	-70	-14	-10	-13	-15	-16	-20
	- изменение объема, %, в пределах	-10 +15	+8	+6	+7	+8	+10	+15
5	9. Стойкость к термическому старению в воздухе в течение 72 ч при 125°C:							
	- изменение твердости, ед. Шор А, в пределах	0+15	+14	+16	+15	+14	+14	+14
	- изменение условной прочности при растяжении, %, в пределах	±30	+26	+30	+28	+25	+22	+21
10	- изменение относительного удлинения при разрыве, %, не менее	-70	-63	-69	-65	-62	-62	-61

Таблица 3						
Прочность связи промежуточного слоя с внутренним и внешним слоями шланга, кгс/см						
15	Наименование показателя	Норма	прототип	Значения в составах р/с		
				2	3	4
	1. Внутреннего слоя с промежуточным слоем, кгс/см, не менее	1,42	1,63	3,43	3,54	3,64
	2. Внешнего слоя с промежуточным слоем, кгс/см, не менее	1,42	1,56	3,08	3,18	3,21

Таблица 4			
Результаты испытаний топливных шлангов ШЛ 7,94×14,29 с использованием заявленной резиновой смеси по ТУ 305.57089-95			
	Наименование показателя	Норма	Значения
	1. Разрушающее давление, кгс/см ² , не менее	63	80
25	2. Изменение внутреннего диаметра при разрезании (81±5) кПа, %, не более	20	16
	3. Морозостойкость		
	3.1. При температуре минус (34±2)°С в течение (5±0,5) ч	не должно быть трещин	соответствует
	3.2. При температуре минус (34±2)°С в течение (5±0,5) ч после воздействия масла «Новоил ПЗ» при температуре (125±2)°С в течение (72±1) ч	не должно быть трещин	соответствует
30	3.3. При температуре минус (34±2)°С в течение (5±0,5) ч после термического воздействия при температуре (125±2)°С в течение (72±1) ч	не должно быть трещин	соответствует
	4. Стойкость к озонному старению с объемной долей озона (5±0,5)*10 ⁻⁵ % при температуре (50±2)°С в течение (72±1) ч	не должно быть трещин при семикратном увеличении	соответствует
	5. Количество экстракта из резины внутреннего слоя, г/см ² , не более	2,5	0,1-0,2
	6. Топливопроницаемость, г/м ² /24 ч, не более	2,5	1,5-1,6
35	7. Стойкость к образованию скрутин при изгибе	свободное прохождение шарика	соответствует
	8. Изменение объема внешнего слоя после воздействия моторного масла «Новоил ПЗ» при температуре (150±2)°С в течение (72±1)ч	-10+50	от -7 до -8

Анализ результатов показал возможность применения эпоксидной смолы 2,2 - 6,2 мас.ч. и 14,4 -28,0 мас.ч. резиновой крошки из отходов фтористых резин, содержащей гидроокись кальция и бисфенол А, в промежуточном слое топливных шлангов. При этом физико-механические и технологические характеристики резиновой смеси на основе эпихлоргидринового и нитрильного каучуков соответствуют норме, а прочность связи между слоями шлангов увеличивается в 2-2,5 раза.

Формула изобретения

Резиновая смесь, включающая эпихлоргидриновый каучук, нитрильный каучук, ускоритель вулканизации, сшивающие агенты, наполнитель слабой активности, наполнители, антиозонант, адгезирующую добавку, мягчители, отличающаяся тем, что в качестве дополнительного адгезива используется эпоксидная смола в сочетании с резиновой крошкой из отходов фтористых резин, содержащей гидроокись кальция и бисфенол А, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

	эпихлоргидриновый каучук	50
	нитрильный каучук	50
	ускоритель вулканизации	0,6
5	сшивающие агенты	2
	наполнитель слабой активности	5
	наполнители	63
	антиозонант	1
	адгезирующая добавка	1,5
10	мягчители	12,6
	эпоксидная смола	2,2-6,2
	резиновая крошка из отходов фтористых резин, содержащая гидроксид кальция и бисфенол А	14,4-28,0

15

20

25

30

35

40

45

50