



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 502 754** (13) **C2**

(51) МПК  
C08L 7/00 (2006.01)  
C08L 9/00 (2006.01)  
C08L 9/06 (2006.01)  
C08K 3/06 (2006.01)  
C08K 3/36 (2006.01)  
C08K 5/18 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011130275/05, 20.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.07.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.07.2011

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2013 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 27.12.2013 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2308469 C1, 20.10.2007. RU 2129131 C1, 20.04.1999. RU 2405003 C2, 27.11.2010. SU 1709717 A1, 20.10.1995. EP 781801 B1, 15.09.1999. US 6114432 A1, 05.09.2000. EP 767443 A3, 11.10.1995. RU 2076066 C1, 27.03.1997. RU 2073694 C1, 20.02.1997.

Адрес для переписки:

423580, Республика Татарстан, г.  
Нижнекамск, Промзона, АИК-24, директору  
ООО "УК "Татнефть-Нефтехим" З.Ф.  
Шарафееву

(72) Автор(ы):

Правоторова Эльвира Раифовна (RU),  
Махотин Александр Анатольевич (RU),  
Мизорова Валентина Сергеевна (RU),  
Горелова Эльвира Александровна (RU),  
Мохнаткин Артем Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной  
ответственностью "Научно-технический  
центр "Кама" (RU)

## (54) РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к шинной промышленности и может быть использовано для протектора летних и всесезонных шин. Резиновая смесь включает, мас.ч.: растворный бутадиен-стирольный каучук с добавлением масла TDAE с низким содержанием полициклических ароматических углеводов 90-100, каучук цис-бутадиеновый линейной структуры с высоким содержанием цис-звеньев на неодимовом катализаторе 10-20, натуральный каучук 5-8,

серу нерастворимую 2-3, вулканизирующую группу 3-8, кремнекислотный наполнитель с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г 70-80, стабилизатор на основе микрокристаллического воска 1-2, противостарители 3-5, технологическую добавку 1-3, связующий агент - бис-[3-(триэтокси)-силпропил]-тетрасульфид 10-15. Изобретение обеспечивает лучшее сцепление на мокрой дороге при более низких потерях на качение и получение топливно-экономичных шин. 1 ил., 3 табл.

RU 2 502 754 C2

RU 2 502 754 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08L 7/00* (2006.01)  
*C08L 9/00* (2006.01)  
*C08L 9/06* (2006.01)  
*C08K 3/06* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01)  
*C08K 5/18* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011130275/05, 20.07.2011**

(24) Effective date for property rights:  
**20.07.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **20.07.2011**

(43) Application published: **27.01.2013 Bull. 3**

(45) Date of publication: **27.12.2013 Bull. 36**

Mail address:

**423580, Respublika Tatarstan, g. Nizhnekamsk,  
Promzona, AIK-24, direktoru OOO "UK "Tatneft'-  
Neftekhim" Z.F. Sharafeevu**

(72) Inventor(s):

**Pravotorova Ehl'vira Raifovna (RU),  
Makhotin Aleksandr Anatol'evich (RU),  
Mizorova Valentina Sergeevna (RU),  
Gorelova Ehl'vira Aleksandrovna (RU),  
Mokhnatkin Artem Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju  
"Nauchno-tehnicheskij tsentr "Kama" (RU)**

**(54) RUBBER MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: rubber mixture contains the following, pts.wt: soluble butadiene-styrene rubber with addition of TDAE oil with low content of polycyclic aromatic hydrocarbons 90-100, rubber with a cis-butadiene linear structure with high content of cis-links on a neodymium catalyst 10-20, natural rubber 5-8, insoluble sulphur 2-3,

vulcanising group 3-8, silica filler with specific surface area of 165 m<sup>2</sup>/g 70-80, microcrystalline wax-based stabiliser 1-2, antiaging agents 3-5, process additive 1-3, binding agent - bis[3-(triethoxy)silylpropyl]-tetrasulphide 10-15.

EFFECT: improved adhesion on a wet road with lower rolling loss and obtaining fuel-efficient tyres.

1 dwg, 3 tbl

Изобретение относится к резиновой смеси на основе комбинации растворного бутадиен-стирольного каучука, цис-бутадиенового каучука на неодимовом катализаторе и небольшой доли натурального каучука, содержащей кремнекислотный наполнитель, которая может быть использована в шинной промышленности при разработке рецептуры резин для протектора летних и всесезонных шин с дорожным рисунком.

Известно техническое решение (патент RU 2129131 дата приоритета 08.11.1995 г.), предусматривающее использование для протектора зимних шин резиновую смесь на основе ненасыщенных каучуков, включающая бутадиеновый каучук, но наиболее близкое к изобретению по технической сущности является техническое решение (патент RU 2308469 дата приоритета 24.01.2006 г.), предусматривающее использование для протектора низкогистерезисных топливноэкономичных шин, обладающих улучшенными сцепными свойствами. В резиновых смесях указанного типа в качестве основного полимера используют эмульсионный (БСК) или растворный (ДССК) бутадиен-стирольные каучуки или их смеси с другими полидиенами, в качестве усиливающего наполнителя - современные марки осажденных кремнекислотных наполнителей (ОКН) в качестве добавки, обеспечивающий гидрофобизацию гидрофильных частиц ОКН в гидрофобной матрице каучука и его диспергирование, применяют силановые связующие агенты, главным образом бис-[3-(триэтокси)-силилпропил]-тетрасульфид (ТЕСПТ). Однако это известное техническое решение не обладает достаточными высокими сцепными свойствами протектора с мокрым покрытием и получением низкогистерезисных потерь при 60°C резин протектора летних и всесезонных шин.

Преимуществом протекторных резиновых смесей на основе комбинации растворного бутадиен-стирольного и синтетического цис-бутадиенового каучука при наполнении кремнекислотным наполнителем является повышенная износостойкость, низкое сопротивление качению, высокое качество сцепления на мокрой дороге, что является одним из основных положительных факторов для резины летнего протектора. Исходя из приоритетных требований к выходным характеристикам шин, изменились требования к резинам и материалам, а также к процессам смешения и профилирования. Наиболее актуальным становятся: однородность резиновых смесей, лучшая перерабатываемость, долговечность шин, а также экологичность на стадии производства и эксплуатации шин. (Пичугин А.М. // Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание - Москва, 2008).

Задачей данного изобретения является получение резиновой смеси для протектора летних шин, обеспечивающей лучшее сцепление на мокрой дороге при более низких потерях на качение и получение топливно-экономичных шин.

Для решения поставленной задачи разработана резиновая смесь на основе комбинаций растворного бутадиен-стирольного каучука с увеличенным содержанием стирола до 25% и 50% массовой доли 1,2-звеньев на бутадиеновую часть цепи, с добавлением 27% масла марки TDAE (treated distilled aromatic extract) с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, синтетического каучука цис - бутадиенового линейной структуры, высоким содержанием 1,4 цис- звеньев (96-98%) на неодимовом катализаторе и натурального каучука марки STR, включающая стабилизатор в виде воска микрокристаллического, технологическую добавку, противостарители на основе N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-n-фенилендиамин и смеси N,N'-диарил-n-фенилендиаминов, полимеризованного 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина, серу нерастворимую (80% нерастворимая сера и 20% минерального

масла), вулканизирующую группу, связующий агент бис-[3-(триэтокси)-силилпропил]-тетрасульфид и включающую дозировку кремнекислотный наполнитель с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г при следующем соотношении компонентов:

5	Растворный бутадиен-стирольный каучук с увеличенным содержанием стирола до 25% и до 60% массовой доли 1,2-звеньев на бутадиеновую часть цепи, с добавлением 27% масла марки TDAE (treated distilled aromatic extract)	90,0±100,0
10	Синтетический каучук цис-бутадиеновый линейной структуры, высоким содержанием 1,4 цис-звеньев (96-98%) на неодимовом катализаторе	10,0±20,0
	Натуральный каучук марки STR	5,0±8,0
15	Сера нерастворимая (80% нерастворимой серы и 20% минерального масла)	2,0±3,0
	Вулканизирующая группа	3,0±8,0
	Кремнекислотный наполнитель с удельной поверхностью 165 м <sup>2</sup> /г	70,0±80,0
	Стабилизатор на основе воска микрокристаллического	1,0±2,0
20	Противостарители	3,0±5,0
	Технологическая добавка	1,0±3,0
	Связующий агент - бис-[3-(триэтокси)-силилпропил]-тетрасульфид	100±150

25 Разработанная рецептура резиновой смеси позволяет для летних и всесезонных шин улучшить качество сцепления с дорогой, устойчивость и управляемость на высоких скоростях, уменьшить сопротивление качению и достичь высокой комфортабельности езды за счет использования комбинации растворного бутадиен-стирольного каучука с  
30 увеличенным содержанием стирола до 25% и 50% массовой доли 1,2-звеньев на бутадиеновую часть цепи, с добавлением 27% масла марки TDAE (treated distilled aromatic extract) и синтетическим каучуком цис-бутадиеновым, линейной структуры и высоким содержанием 1,4 цис-звеньев (96-98%) на неодимовом катализаторе, небольшой доли натурального каучука марки STR, а так же использование  
35 кремнекислотного наполнителя с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г, оказывающие наибольшее влияние на выходные свойства резин и эксплуатационные показатели шин.

Состав резиновых смесей представлен в таблице 2.

40 Применение растворного бутадиен-стирольного каучука с увеличенным содержанием стирола до 25% и 50% массовой доли 1,2-звеньев на бутадиеновую часть цепи, с добавлением 27% масла TDAE (treated distilled aromatic extract) обеспечивает резине прочностные показатели, повышает свойства при «мокром» сцеплении с  
45 одновременным уменьшением потерь на качение. Резины на основе синтетического каучука цис-бутадиенового, линейной структуры и высоким содержанием цис 1,4-звеньев (96-98%) на неодимовом катализаторе обладают наилучшим комплексом свойств по износостойкости. Введение в резиновую смесь натурального каучука марки STR позволяет сохранить эластичность, повысить сопротивление истиранию и раздиру. В качестве защиты от усталостных свойств, воздействия тепла и озона  
50 используются: стабилизатор на основе воска микрокристаллического и противостарители длительного действия на основе - N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-n-фенилендиамин и смесь N,N'-диарил-n-фенилендиаминов, полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин. В качестве усиливающего наполнителя используется

кремнекислотный наполнитель с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г, позволяющий получить динамические свойства материала, которых нельзя добиться при применении технического углерода. Улучшенные свойства шин, такие как более низкое сопротивление качению и высокие сцепные свойства имеют особое значение для протекторной резиновой смеси.

Благодаря реакции кремнекислоты и связующего агента снижается взаимодействие наполнитель-наполнитель частиц кремнекислоты, и увеличивается взаимодействие кремнекислоты и неполярного полимера.

Без связующего агента кремнеземная технология не могла бы работать. Выбор в настоящее время самого эффективного кремнекислотного наполнителя с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г в комбинации со связующим агентом бис-[3-(триэтокси)-силилпропил]-тетрасульфидом, улучшает диспергирование резиновой смеси, улучшает физические свойства шин, таких как срок жизни протектора, сопротивление качению (которое непосредственно влияет на экономичность расхода топлива автомобилем), износостойкость и сцеплению с мокрой дорогой. Резины на его основе обладают высокой диспергирующей и усиливающей способностью.

Решение поставленной задачи позволило при проведении на полигоне фирмы Idiada лабораторно-дорожных испытаний шин размера 235/55R17 модели V-237 99H на автомобиле Volkswagen Tiguan получить положительные результаты выходных характеристик шин, демонстрирует более быструю и спонтанную реакцию на рулевое управление, по тормозным характеристикам на влажном покрытии, акустическому комфорту.

Свойства резиновых смесей в сравнении приведены в таблице 1. Получены положительные оценочные результаты выходных характеристик шин в баллах в сравнении с шиной-прототипом:

- движение по прямой линии,
- характеристика рулевого управления,
- активная безопасность,
- управление на влажном дорожном покрытии,
- механический комфорт.

Результаты испытаний представлены на фиг., в таблице 3.

Резиновая смесь изготавливается на новом технологическом оборудовании в резиносмесителе с взаимозацепляющимися роторами, регулируемые зазорами между роторами - линия маточных смесей и резиносмесителе с тангенциальными роторами - линия финальных стадий, с дополнительной обработкой на вальцах. Режим изготовления предусматривает двойной ввод кремнекислотного наполнителя с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г и связующего агента бис-3-(триэтокси)-силилпропил)-тетрасульфида. Резиносмеситель с взаимозацепляющимися роторами позволяет улучшить степень диспергирования кремнекислотного наполнителя в массе резиновой смеси.

Таким образом, разработанная резиновая смесь удовлетворяет требования автомобильных заводов к шинам и обеспечивает оптимальный компромисс между такими свойствами шин как: управляемость, сцепление на мокром дорожном покрытии, сопротивление качению, комфортабельность езды, и в рецептурах протекторных резин рекомендовано использовать комбинацию растворного бутадиен-стирольного каучука с увеличенным содержанием стирола до 25% и до 60% массовой доли 1,2-звеньев на бутадиеновую часть цепи, с добавлением до 27% масла марки TDAE, синтетического каучука цис- бутадиенового линейной структуры,

высоким содержанием цис 1,4-звеньев (96-98%) на неодимовом катализаторе и натурального каучука марки STR, а так же кремнекислотный наполнитель с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г.

5

Таблица 1		
Свойства резиновых смесей		
Наименование показателей	1 вариант	2, 3 варианты
Свойства невулканизованных смесей		
10 Вязкость, ед. Муни	73,0	70,3
Gisterezis E	0,170	0,158
Tg delta при 60°C	0,156	0,148
Испытания на приборе MDR-2000 при 151°C×30 мин		
15 Крутящий момент, дНм		
минимальный	3,82	3,9
максимальный	25,12	26,7
Свойства вулканизатов при 151°C×30 мин		
Условное напряжение, МПа		
- при 300% удлинении	9,5	10,3
Условная прочность при растяжении, МПа	19,7	21,1
20 Относительное удлинение при разрыве, %	490	530
Сопrotивление раздиру, кН/м	78	83
Теплообразование, °С. Т обр.	60	57
Твердость по Shore A, усл.ед. 23°C/100°C	68/63	72/67
Эластичность по отскоку, % 23°C/100°C	22/42	22/41

25

Таблица 2				
Состав резиновых смесей				
Наименование материала	масс. части на массу полимеров			
	прототип	1 вар.	2 вар.	3 вар.
30 Каучуки:				
Эмульсионный бутадиен-стирольный каучук	100,0	-	-	-
Растворный бутадиен-стирольный каучук с увеличенным содержанием стирола до 25% и до 60% массовой доли 1,2-звеньев на бутадиеновую часть цепи, с добавлением до 27% масла марки TDAE с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов	-	70±75	90	100
35 Синтетический каучук цис-бутадиеновый линейной структуры с высоким содержанием цис 1,4-звеньев (96-98%) на неодимовом катализаторе	-	15±25	10,0	20,0
Натуральный каучук марки STR	-	7±10	5,0	8,0
Наполнители:				
Активный технический углерод	65,0	-	-	-
40 Наполнитель кремнекислотный с удельной поверхностью 165 м <sup>2</sup> /г	-	60±65	70,0	80,0
Технологическая добавка		1,0±3,0	1,0	3,0
Сера нерастворимая (80% сера нерастворимая и 20% минерального масла)	1,9	2±3	2,0	3,0
Вулканизирующая группа:			3,0	8,0
Оксид цинка	-		1,0	2,5
45 N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфен-амид	-	1,0	0,8	1,2
N,N-Дифенилгуанидин	-	2,1	0,5	2,1
Стеариновая кислота	-	2	0,7	2,2
Связующий агент бис-3-(триэтокси-силилпропил)-тетрасульфид	-	12,0	10,0	15,0
Противостарители:			3,0	5,0
50 Полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин	2,0	0,5	0,5	1,0
N-изоприл-N'-фенил-n-фенилендиамин	1,0	-	-	-
N-(1,3-диметилбутил) N'-фенил-n-фенилендиамин	-	2,5	1,8	2,5
Смесь N,N'-диарил-n-фенилендиаминов	-	1,5	0,7	1,5

Стабилизатор на основе воска микрокристаллического	-	1,5	1,0	2,0
--	---	-----	-----	-----

Таблица 3

Результаты лабораторно-дорожных испытаний шин

5

Наименование показателей	Прототип балл	Вариант 1 балл	2,3 варианты балл
Движение по прямой линии	8,0	8,0	8,3
Характеристика рулевого управления	8,0	7,9	8,0
Активная безопасность	7,75	7,5	7,83
10 Управление на влажном дорожном покрытии	7,76	7,5	7,84
Механический комфорт	8,0	7,8	8,3

Формула изобретения

15

Резиновая смесь на основе комбинаций растворного бутадиен-стирольного каучука с добавлением масла марки TDAE с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, каучука цис-бутадиенового линейной структуры и высоким содержанием цис-звеньев на неодимовом катализаторе и натурального каучука, включающая серу нерастворимую - 80% нерастворимой серы и 20% минерального масла, вулканизирующую группу, кремнекислотный наполнитель с удельной поверхностью 165 м<sup>2</sup>/г, стабилизатор на основе воска микрокристаллического, противостарители, технологическую добавку, связующий агент бис-[3-(триэтокси)-силилпропил]-тетрасульфид при следующем соотношении компонентов на общее содержание полимеров, мас.ч.:

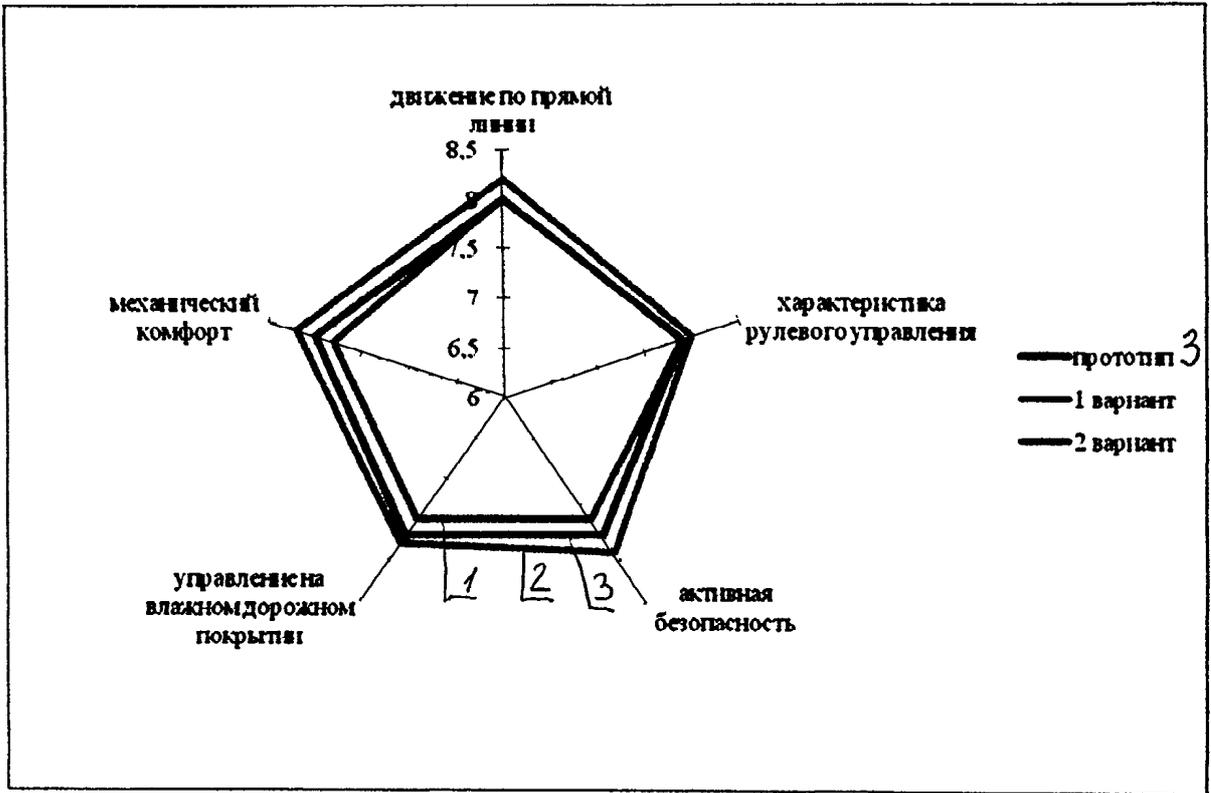
20

25

растворный бутадиен-стирольный каучук с добавлением масла марки TDAE с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов	90-100
30 каучук цис-бутадиеновый линейной структуры и высоким содержанием цис-звеньев на неодимовом катализаторе	10-20
натуральный каучук	5-8
сера нерастворимая - 80% нерастворимой серы и 20% минерального масла	2-3
35 вулканизирующая группа	3-8
наполнитель кремнекислотный с удельной поверхностью 165 м <sup>2</sup> /г	70-80
стабилизатор на основе воска микрокристаллического	1-2
противостарители	3-5
технологическая добавка	1-3
40 связующий агент - бис-[3-(триэтокси)-силилпропил]-тетрасульфид	10-15

45

50



Фиг. 1