

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 044275

(13) B1

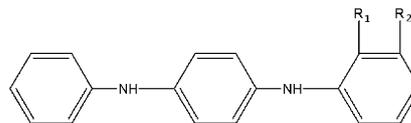
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C07C 211/55</i> (2006.01) |
| 2023.08.10 | | <i>C07C 209/60</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>C08L 7/00</i> (2006.01) |
| 202193244 | | <i>C08L 9/00</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C08K 3/04</i> (2006.01) |
| 2019.12.23 | | <i>C08K 3/22</i> (2006.01) |
| | | <i>C08K 5/09</i> (2006.01) |
| | | <i>C08K 13/02</i> (2006.01) |

(54) СОЕДИНЕНИЕ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЕ СОБОЙ ЗАМЕДЛИТЕЛЬ СТАРЕНИЯ С НИЗКИМ УРОВНЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ, И КОМПОЗИЦИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ СТАРЕНИЯ, А ТАКЖЕ РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ШИН, СОДЕРЖАЩАЯ ИХ

- | | |
|---|---------------------|
| (31) 201910516287.6 | (56) CN-A-106608827 |
| (32) 2019.06.14 | WO-X-2008010474 |
| (33) CN | US-A-4804783 |
| (43) 2022.03.30 | |
| (86) PCT/CN2019/127506 | |
| (87) WO 2020/248572 2020.12.17 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЕННИКС КО., ЛТД. (CN) | |
| (72) Изобретатель:
Гао Ян, Ли Хуэй (CN) | |
| (74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнагьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU) | |

(57) Предложено соединение, представляющее собой замедлитель старения, формулы I:



и композиция замедлителей старения, содержащая его, а также резиновая смесь, содержащая соединение, представляющее собой замедлитель старения или композицию замедлителей старения. Резиновая смесь имеет хорошую устойчивость в отношении обесцвечивания внешнего вида при сохранении механических свойств и свойств антистарения и, таким образом, подходит для изготовления целой шины или части резиновой матрицы.

044275 B1

044275 B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет по Китайской патентной заявке № CN201910516287,6, поданной 14 июня 2019 в Патентное ведомство КНР. Содержание и предмет изобретения Китайской патентной заявки включены в данный документ посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится к химическим реагентам для резины, в частности, соединениям и композициям замедлителей старения, а также резиновой смеси, содержащей их, которые используют для получения резиновых материалов, таких как шины.

Уровень техники

В настоящее время используют более 200 типов добавок для резины, 50% из которых являются замедлителями старения; таким образом, замедлители старения являются наиболее важными добавками для резины в мире. N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-п-фенилендиамин (6PPD) представляет собой один из замедлителей старения, который широко используют в протекторах шин, боковинах шин, шлангах, кабелях и уплотнителях, поскольку он обеспечивает комплексную защиту резины, включая сильное сопротивление действию озона и изгибу, а также ингибирующие эффекты в отношении воздействия тепла, кислорода и вредных металлов (таких как медь), что делает резиновые изделия устойчивыми к разложению, катализируемому медью и другими тяжелыми металлами.

Когда шина подвергается воздействию света окружающей среды, высокой температуры и озона в течение длительного периода времени или страдает от химической коррозии, протектор и боковые стороны шины демонстрируют некоторое обесцвечивание из-за старения резинового материала, что влияет на общий внешний вид автомобильной шины.

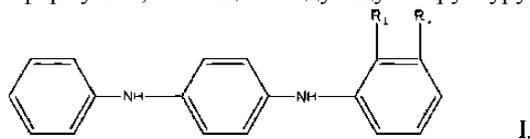
В настоящее время большинство шин, продаваемых на рынке, являются черными; поскольку резиновое сырье обычно не оказывает влияния на черный цвет в резиновых изделиях, обесцвечивание не является большой проблемой при производстве таких резиновых изделий, как шины черного цвета.

Загрязнение и обесцвечивание, вызванные замедлителями старения, являются наиболее серьезными из всех типов добавок для резины в резиновое сырье. Некоторые замедлители старения оказывают окрашивающее и загрязняющее действия на резину; некоторые замедлители старения мигрируют в резине и загрязняют находящиеся с ними в контакте материалы; а некоторые замедлители старения вызывают обесцвечивание в резиновых изделиях при длительном хранении, особенно на свету. Такие замедлители старения, включая замедлители старения загрязняющего типа (такие как 4010, 6PPD, IPPD и т.д.), не подходят для производства белых и окрашенных изделий. В некоторых шинах с высокими требованиями к внешнему виду используют фенольные антиоксиданты или насыщенные полимеры для снижения количества замедлителей старения и, таким образом, обесцвечивания шин. Хотя применение фенольных антиоксидантов может снизить обесцвечивание шин, эффект антистарения не так хорош, как у замедлителя старения, представляющего собой п-фенилендиамин, и приводит к значительному снижению стойкости к воздействию тепла и кислорода, стойкости к действию озона и сопротивлению изгибу в шинах. Кроме того, хотя насыщенные полимеры, такие как EPDM (этиленпропилендиеновый каучук), могут использоваться в шинах, чтобы снизить количество замедлителей старения до определенной степени или даже чтобы вообще избежать использования замедлителей старения, для значительного улучшения внешнего вида шин, это относительно дорого, так что стоимость производства сильно возрастает, в то время как его низкая вязкость вызывает проблемы в отношении адгезии и формования шин.

В современной технологии 6PPD используют в большом количестве для улучшения статического свойства антистарения резиновых изделий. Поскольку 6PPD представляет собой замедлитель старения загрязняющего типа и может легко мигрировать к поверхности резиновых изделий, он является причиной обесцвечивания резиновых изделий. Однако замедлитель старения незагрязняющего типа, который может заменить 6PPD во всех аспектах, еще не разработан.

Сущность изобретения

В настоящем изобретении предложен новый тип замедлителя старения с низким уровнем загрязнения, который улучшает стойкость к обесцвечиванию в отношении внешнего вида резиновых изделий, сохраняя при этом их механические свойства и свойства антистарения. В частности, в настоящем изобретении предложено соединение формулы I, имеющее следующую структуру:



в которой R_1 и R_2 являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила, за исключением того, что R_1 и R_2 не являются металльными группами одновременно.

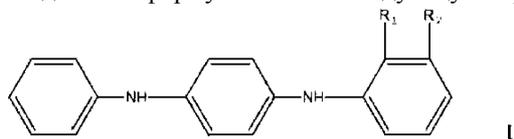
В соединении формулы I настоящего изобретения R_1 может представлять собой C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил, и предпочтительно метил, этил, изобутил или циклогексил.

В соединении формулы I настоящего изобретения R_2 может представлять собой C_1 - C_{12} алкил или

C_3 - C_6 циклоалкил, и предпочтительно метил, этил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламин, октил, 1-метил-6-этилоктил или циклогексил.

В настоящем изобретении соединение формулы I может иметь следующие структуры: когда R_1 представляет собой метил, R_2 представляет собой этил, 1,3-диметилбутил или 1-метил-6-этилоктил; или, когда R_1 представляет собой этил, R_2 представляет собой 1,4-диметиламин или циклогексил; или, когда R_1 представляет собой изобутил, R_2 представляет собой циклогексил; или, когда R_1 представляет собой циклогексил, R_2 представляет собой октил.

В настоящем изобретении также предложена композиция замедлителей старения, содержащая соединение формулы I и по меньшей мере один дополнительный замедлитель старения, который не является соединением формулы I. Соединение формулы I имеет следующую структуру:



в которой R_1 и R_2 являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила.

В композиции замедлителей старения по настоящему изобретению R_1 может представлять собой C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил и предпочтительно метил, этил, изобутил или циклогексил.

В композиции замедлителей старения по настоящему изобретению R_2 может представлять собой C_1 - C_{12} алкил или C_3 - C_6 циклоалкил и предпочтительно метил, этил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламин, октил, 1-метил-6-этилоктил или циклогексил.

В композиции замедлителей старения по настоящему изобретению соединение формулы I может иметь следующую структуру: R_1 и R_2 оба представляют собой метил; или, когда R_1 представляет собой метил, R_2 представляет собой этил, 1,3-диметилбутил или 1-метил-6-этилоктил; или, когда R_1 представляет собой этил, R_2 представляет собой 1,4-диметиламин или циклогексил; или, когда R_1 представляет собой изобутил, и R_2 представляет собой циклогексил; или, когда R_1 представляет собой циклогексил, R_2 представляет собой октил.

В композиции замедлителей старения по настоящему изобретению дополнительный замедлитель старения представляет собой замедлитель старения загрязняющего типа. Предпочтительно, дополнительный замедлитель старения представляет собой бPPD, IPPD или оба.

В композиции замедлителей старения по настоящему изобретению массовое отношение соединения формулы I к дополнительному замедлителю старения составляет от 1:6 до 6:1 и предпочтительно от 1:5 до 5:1.

В композиции замедлителей старения по настоящему изобретению композиция замедлителей старения содержит соединение формулы I по настоящему изобретению и по меньшей мере один замедлитель старения загрязняющего типа и предпочтительно бPPD, IPPD или оба.

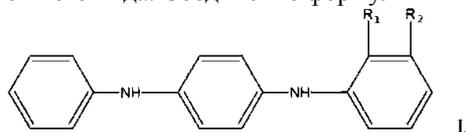
В композиции замедлителей старения по настоящему изобретению композиция замедлителей старения содержит соединение формулы I, в которой оба R_1 и R_2 могут представлять собой метил, а дополнительный замедлитель старения представляет собой один или более замедлителей старения загрязняющего типа, таких как бPPD, IPPD или оба.

В настоящем изобретении также предложена резиновая смесь, содержащая соединение формулы I по настоящему изобретению или композицию по настоящему изобретению. Предпочтительно в резиновой смеси по настоящему изобретению количество замедлителя старения составляет 0,5-5,0 мас.ч., предпочтительно 0,5-3,5 мас.ч., в расчете на количество диенового эластомера в резиновой смеси, составляющее 100 мас.ч.

В настоящем изобретении также предложено резиновое изделие, которое получено с использованием резиновой смеси по настоящему изобретению в качестве резинового компонента. Предпочтительно резиновое изделие представляет собой шину, резиновую калошу, уплотнительную прокладку, звукопоглощающую панель или амортизирующую прокладку.

В настоящем изобретении также предложен способ применения резиновой смеси по настоящему изобретению для получения резиновых изделий или шин с восстановленным протектором.

В настоящем изобретении также предложен способ применения соединения формулы I для повышения стойкости резины или резинового изделия к обесцвечиванию в отношении внешнего вида или способ получения замедлителя старения для повышения стойкости резины или резинового изделия к обесцвечиванию в отношении внешнего вида. Соединение формулы I имеет следующую структуру:



в которой R_1 и R_2 являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила.

В способе применения композиции замедлителей старения по настоящему изобретению R_1 может представлять собой C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил и предпочтительно метил, этил, изобутил или циклогексил.

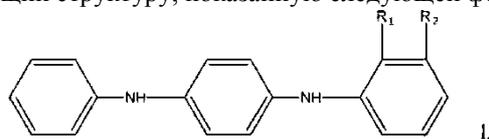
В способе применения композиции замедлителей старения по настоящему изобретению R_2 может представлять собой C_1 - C_{12} алкил или C_3 - C_6 циклоалкил и предпочтительно метил, этил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламил, октил, 1-метил-6-этилоктил или циклогексил.

В способе применения композиции замедлителей старения по настоящему изобретению соединение формулы I может иметь следующие структуры: оба R_1 и R_2 представляют собой метил; или, когда R_1 представляет собой метил, R_2 представляет собой этил, 1,3-диметилбутил или 1-метил-6-этилоктил; или, когда R_1 представляет собой этил, R_2 представляет собой 1,4-диметиламил или циклогексил; или, когда R_1 представляет собой изобутил, R_2 представляет собой циклогексил; или, когда R_1 представляет собой циклогексил, R_2 представляет собой октил.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение дополнительно поясняется в нижеследующем подробном описании. Специалист в данной области техники может модифицировать изобретение, описанное в данной заявке, не выходя за рамки настоящего изобретения.

Замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-фенил-N'-дизамещенный фенил-п-фенилендиамин, имеющий структуру, показанную следующей формулой I:



в которой R_1 и R_2 являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила.

В настоящем изобретении замедлитель старения загрязняющего типа относится к замедлителям старения, которые вызывают обесцвечивание внешнего вида при использовании в резиновых изделиях. Примеры замедлителей старения загрязняющего типа включают, не ограничиваясь указанными, N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (IPPD), N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-п-фенилендиамин (6PPD) и N-циклогексил-N'-фенил-п-фенилендиамин (4010). Замедлитель старения незагрязняющего типа относится к замедлителям старения, которые не вызывают обесцвечивания внешнего вида при использовании в резиновых изделиях. Примеры замедлителей старения незагрязняющего типа включают, не ограничиваясь указанными, 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол (известный также как антиокислитель 264 или антиокислитель ВНТ). Замедлитель старения с низким уровнем загрязнения относится к замедлителям старения, которые вызывают некоторую степень обесцвечивания в отношении внешнего вида, где эта степень варьирует в диапазоне между замедлителями старения загрязняющего типа и замедлителями старения незагрязняющего типа и обычно ближе к замедлителям старения незагрязняющего типа. Примеры замедлителей старения с низким уровнем загрязнения включают, не ограничиваясь указанными, 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (известный также как ТМҚ или RD).

В настоящем изобретении "алкил" может представлять собой линейный или разветвленный алкил. Алкил имеет длину в 1-12 атомов углерода. В некоторых воплощениях настоящего изобретения алкил представляет собой C_1 - C_6 линейный или разветвленный алкил. Примеры алкила включают, не ограничиваясь указанными, метил, этил, н-бутил, изобутил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламил, октил, 1-метил-6-этилоктил и 2,4,6-триметилоктил.

В настоящем изобретении "циклоалкил" означает циклическую алкильную группу, образующую кольцо. Число атомов углерода в кольце обычно составляет 3-8. Примеры циклоалкила включают циклобутил, циклоамил и циклогексил.

В некоторых предпочтительных воплощениях R_1 представляет собой C_1 - C_8 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил, предпочтительно C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил и более предпочтительно метил, этил, изобутил или циклогексил.

В некоторых предпочтительных воплощениях R_2 представляет собой C_1 - C_{12} алкил или C_3 - C_6 циклоалкил и предпочтительно метил, этил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламил, октил, 1-метил-6-этилоктил или циклогексил.

В соединении по настоящему изобретению соединение формулы I может не включать соединение, в котором оба R_1 и R_2 представляют собой метил.

Замедлитель старения по настоящему изобретению улучшает стойкость к обесцвечиванию внешнего вида с сохранением при этом прекрасной стойкости к старению и механические свойства в резиновых изделиях, поэтому его можно использовать отдельно или совместно с другими известными замедлителями старения в качестве композиции замедлителей старения для получения резиновых изделий.

Когда замедлитель старения по настоящему изобретению добавляют в резиновую смесь в качестве единственного замедлителя старения, количество замедлителя старения обычно составляет 0,5-5,0 мас.ч., предпочтительно 0,5-3,5 мас.ч., более предпочтительно 0,5-3,0 мас.ч., в расчете на 100 мас.ч.

диенового эластомера.

Например, в некоторых воплощениях соединение формулы I, где оба R_1 и R_2 представляют собой метил, добавляют в резиновую смесь в качестве единственного замедлителя старения и его количество составляет 0,5-5,0 мас.ч., предпочтительно 0,5-3,5 мас.ч. и более предпочтительно 0,5-3,0 мас.ч., в расчете на 100 мас.ч. диенового эластомера.

Кроме того, в настоящем изобретении предложена композиция замедлителей старения, содержащая соединение, представляющее собой замедлитель старения по настоящему изобретению. Необязательно композиция замедлителей старения по настоящему изобретению дополнительно содержит один или более дополнительных замедлителей старения, который не является соединением, представляющим собой замедлитель старения формулы I. Дополнительные замедлители старения, подходящие для применения в настоящем изобретении, могут представлять собой известные замедлители старения типа п-фенилендиамина, например, N,N'-бис-(1,4-диметиламил)-п-фенилендиамин (77PD), N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (IPPD), N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-п-фенилендиамин (6PPD), N-циклогексил-N'-фенил-п-фенилендиамин (4010), смесь дифенила, дитолила и фенилтолил-п-фенилендиамина (3100) или их сочетания. В некоторых воплощениях композиция замедлителей старения по настоящему изобретению содержит соединение формулы I, в котором оба R_1 и R_2 представляют собой метил, и необязательные дополнительные замедлители старения являются такими, как описано выше.

Замедлитель старения по настоящему изобретению обладает прекрасной устойчивостью к обесцвечиванию внешнего вида. В некоторых воплощениях настоящего изобретения, помимо соединения, представляющего собой замедлитель старения по настоящему изобретению, композиция замедлителей старения также содержит известные замедлители старения загрязняющего типа, которые включают, не ограничиваясь указанными, соединения типа аминов, аминокальдегидов и аминокетонов. Добавление соответствующего количества замедлителя старения по настоящему изобретению к замедлителям старения загрязняющего типа может не только снизить количество замедлителей старения загрязняющего типа без ущерба для механических свойств и свойств антистарения резины, но также значительно улучшить стойкость резины к обесцвечиванию внешнего вида. В некоторых воплощениях замедлитель старения загрязняющего типа представляет собой 6PPD, IPPD или оба. Кроме того, в некоторых воплощениях композиция замедлителей старения содержит соединение формулы I, в котором оба R_1 и R_2 представляют собой метил и замедлители старения загрязняющего типа (такие как 6PPD, IPPD или оба).

Дополнительные замедлители старения могут быть добавлены в композицию замедлителей старения по настоящему изобретению в количестве, которое является обычным известным в уровне техники, например, количество дополнительного замедлителя старения может составлять 0,1-5 мас.ч., 0,3-3,0 мас.ч., 0,3-2,5 мас.ч., 0,5-3,0 мас.ч., 0,5-2,5 мас.ч. или 0,5-2,0 мас.ч., в расчете на 100 мас.ч. диенового эластомера в композиции замедлителей старения по настоящему изобретению. Предпочтительно, когда композиция замедлителей старения по настоящему изобретению содержит один или более дополнительных замедлителей старения, общее количество дополнительных замедлителей старения ниже, чем количество, которое является обычным, известным в уровне техники, например, общее количество дополнительных замедлителей старения может находиться в диапазоне 0,3-2,0 мас.ч., 0,5-2,0 мас.ч., 0,3-1,5 мас.ч., 0,5-1,5 мас.ч. или 1,0-1,5 мас.ч., в расчете на 100 мас.ч. диенового эластомера.

В некоторых воплощениях композиция замедлителей старения по настоящему изобретению содержит замедлитель старения по настоящему изобретению и дополнительный замедлитель старения, или композиция замедлителей старения состоит из замедлителя старения по настоящему изобретению и дополнительного замедлителя старения. В этих воплощениях замедлитель старения по настоящему изобретению и дополнительный замедлитель старения могут иметь массовое отношение от 1:6 до 6:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1 и более предпочтительно от 1:1 до 5:1. Например, композиция замедлителей старения по настоящему изобретению может содержать соединение формулы I, в котором оба R_1 и R_2 представляют собой метальные группы, и дополнительный замедлитель старения, или состоять из соединения формулы I, в котором оба R_1 и R_2 представляют собой метальные группы, и дополнительного замедлителя старения, при этом соединение формулы I, в котором оба R_1 и R_2 представляют собой метальные группы, и дополнительный замедлитель старения могут иметь массовое отношение от 1:6 до 6:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1 и более предпочтительно от 1:1 до 5:1.

Когда композицию замедлителей старения по настоящему изобретению добавляют в резиновую смесь в качестве замедлителя старения, композиция замедлителей старения обычно присутствует в количестве 0,5-5 мас.ч., например, 0,5-3,5 мас.ч., 0,5-3,0 мас.ч., 1,0-3,5 мас.ч., 1,0-3,0 мас.ч., 2,0-3,5 мас.ч. или 2,0-3,0 мас.ч., в расчете на 100 мас.ч. диенового эластомера.

Замедлитель старения по настоящему изобретению может обеспечивать не только более хорошую долговременную стойкость к термическому старению и старению под действием озона, но также превосходную стойкость к обесцвечиванию в отношении внешнего вида резиновой смеси. Следовательно, в настоящем изобретении также предложена резиновая смесь, содержащая замедлитель старения по настоящему изобретению или композицию замедлителей старения по настоящему изобретению. Например, резиновая смесь по настоящему изобретению может представлять собой резиновую смесь, содержащую соединение формулы I, в котором оба R_1 и R_2 представляют собой метальные группы, и необязательные

дополнительные замедлители старения. Количество замедлителя старения или композиции замедлителей старения в резиновой смеси является таким, как описано выше. Как правило, резиновая смесь может также содержать диеновый эластомер, усиливающий наполнитель и сшивающий агент.

Диеновый эластомер относится к эластомеру, мономеры которого содержат диены, и примеры диенового эластомера включают бутадиен и изопрен. Диеновые эластомеры, подходящие для применения в настоящем изобретении, могут быть различными известными в данной области техники диеновыми эластомерами, включая, но не ограничиваясь указанными, натуральный каучук (НК), бутадиеновый каучук (БК), изопреновый каучук, стирол-бутадиеновый каучук (SBR), хлоропеновый каучук (CR), нитрил-бутадиеновый каучук (НБК), сополимер изопрена/бутадиена, сополимер изопрена/стирола, сополимер изопрена/бутадиена/стирола и т.д. В некоторых воплощениях резиновой смеси по настоящему изобретению диеновый эластомер состоит из натурального каучука (такого как SCR5) и бутадиенового каучука (такого как BR9000), причем массовое отношение натурального каучука к бутадиеновому каучуку находится в диапазоне от 1:9 до 9:1, например, от 2:8 до 8:2, от 3:7 до 7:3, от 4:6 до 6:4 или 1:1.

Соединение, представляющее собой замедлитель старения, и композиция по настоящему изобретению полезны не только в резиновой смеси на основе диенового эластомера, но также других типов эластомеров, таких как недиеновые эластомеры и термопласты. Специалист в данной области техники будет способен регулировать количество соединения или композиции по настоящему изобретению в других типах эластомерных композиций для достижения тех же благоприятных эффектов.

В резиновой смеси по настоящему изобретению, в расчете на 100 мас.ч. диенового эластомера, замедлитель старения обычно присутствует в количестве 0,5-5,0 мас.ч., например, 0,5-3,5 мас.ч., 0,5-3,0 мас.ч., 1,0-3,5 мас.ч., 1,0-3,0 мас.ч., 2,0-3,5 мас.ч. или 2,0-3,0 мас.ч.

Резиновая смесь по настоящему изобретению может также содержать другие обычные компоненты, включая, без ограничения, наполнители, вспомогательные добавки, сшивающие агенты и промоторы, при этом количество наполнителей, вспомогательных добавок, сшивающих агентов и промоторов может быть обычным известным в данной области техники.

Усиливающие наполнители могут представлять собой углеродную сажу, оксид титана, оксид магния, карбонат кальция, карбонат магния, гидроксид алюминия, гидроксид магния, глину и тальк. Как правило, усиливающий наполнитель используют в количестве 40-60 мас.ч. на 100 мас.ч. диенового эластомера.

Вспомогательные добавки могут представлять собой мягчители для улучшения обрабатываемости резиновых изделий. Мягчители включают нефтяные мягчители, такие как технологическое масло, смазку, парафин, жидкий парафин, нефтяной асфальт и вазелин; мягчители, представляющие собой жирные масла, такие как касторовое масло, льняное масло, рапсовое масло и кокосовое масло; воск, такой как пчелиный воск, карнаубский воск и ланолин; талловое масло; линолевую кислоту; пальмовую кислоту; стеариновую кислоту и лауриновую кислоту. Вспомогательные добавки также могут представлять собой активаторы, такие как оксид цинка, которые могут увеличивать скорость вулканизации и улучшать теплопроводность, износостойкость и сопротивление резины раздиру. Как правило, вспомогательные добавки используют в количестве 5-15 мас.ч. на 100 мас.ч. диенового каучука, например, оксид цинка в количестве 2-8 мас.ч. и стеариновую кислоту в количестве 1-4 мас.ч.

Сшивающим агентом может быть сера. Как правило, сшивающий агент используют в количестве 1-3 мас.ч. на 100 мас.ч. диенового эластомера.

Промоторы обычно представляют собой ускорители вулканизации, включая по меньшей мере один из ускорителей вулканизации на основе сульфонида, тиазола, тиурама, тиомочевины, гуанидина, дитиокарбамата, альдимины, альдегид-аммиака, имидазолина и ксантановой кислоты. Например, промотор может представлять собой N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид (NS). Как правило, промотор используют в количестве 0,5-1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. диенового эластомера.

Кроме того, при необходимости, в резиновой смеси по настоящему изобретению может быть использован пластификатор, например, диметилфталат (DMP), диэтилфталат (DEP), дибутилфталат (DBP), дигептилфталат (DHP), диоктилфталат (DOP), ди-изонилфталат (DINP), ди-изодецилфталат (DIDP), бутилбензилфталат (BBP), дилаурилфталат (DWP) и дициклогексилфталат (DCHP). Количество используемого пластификатора обычно известно в уровне техники, например, примерно от 0,1 до 30 мас.ч. на 100 мас.ч. диенового эластомера.

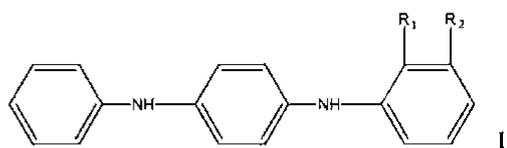
Резиновое изделие по настоящему изобретению может быть получено обычными способами, такими как двухступенчатый процесс смешивания. В этом процессе смешивание первой стадии выполняют во внутреннем смесителе, где диеновый эластомер, усиливающий наполнитель, вспомогательную добавку и замедлитель старения смешивают и выгружают резину при температуре 110°C или выше, например, 130°C. Смешивание второй стадии проводят в мельнице открытого типа, где резиновую смесь с первой стадии смешивают с серой и промотором, и выгружают лист при температуре 110°C или ниже, например 70°C. Температура вулканизации (отверждения) составляет 130-200°C, например, 145°C. Время вулканизации зависит от температуры, системы и динамики вулканизации и обычно составляет 15-60 мин, например 30 мин.

Обычно в процессе производства диеновый эластомер сначала добавляют в термомеханический

смеситель, такой как внутренний смеситель. После замешивания в течение некоторого времени к диеновому эластомеру добавляют усиливающий наполнитель, вспомогательную добавку и замедлитель старения, и смесь продолжают замешивать до тех пор, пока смесь не станет однородной. Усиливающий наполнитель, вспомогательную добавку и замедлитель старения можно добавлять порциями. Температуру во время замешивания регулируют до температуры от 110 до 190°C и предпочтительно от 150 до 160°C. Затем смесь охлаждают до 100°C или ниже. Затем в смесь добавляют сшивающий агент и промотор и проводят второе замешивание, во время которого температуру регулируют до 110°C или ниже. Наконец, проводят вулканизацию и получают вулканизированную резину. Необязательно резиновая смесь, полученная путем замешивания, перед вулканизацией может быть подвергнута каландрованию.

В настоящем изобретении также предложено резиновое изделие, полученное путем применения резиновой смеси по настоящему изобретению в качестве компонента резины. Например, резиновое изделие может представлять собой шину, резиновую калошу, уплотнительную полосу, звукоизоляционную панель или амортизирующую прокладку. В некоторых воплощениях настоящего изобретения резиновое изделие представляет собой протектор, ленточный слой и боковину шины. В качестве ленточного слоя шины резиновое изделие также может содержать усиливающий материал, обычно используемый в уровне техники, в дополнение к резиновой смеси по настоящему изобретению. В настоящем изобретении также предложен способ применения резиновой смеси по настоящему изобретению для получения резиновых изделий или шин с восстановленным протектором.

В настоящем изобретении также предложен способ применения замедлителя старения по настоящему изобретению для повышения стойкости резины или резинового изделия к обесцвечиванию внешнего вида. В частности, в настоящем изобретении предложен способ применения соединения формулы I для повышения стойкости резины или резинового изделия к обесцвечиванию внешнего вида или для приготовления композиции замедлителей старения для повышения стойкости резины или резинового изделия к обесцвечиванию внешнего вида. Соединение формулы I имеет следующую структуру:



в которой R_1 и R_2 являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения R_1 представляет собой C_1 - C_8 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил и предпочтительно C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил. В некоторых воплощениях настоящего изобретения R_1 представляет собой метил, этил, изобутил или циклогексил.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения R_2 представляет собой C_1 - C_{12} алкил или C_3 - C_6 циклоалкил. В некоторых воплощениях настоящего изобретения R_2 представляет собой метил, этил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламил, октил, 1-метил-6-этилоктил или циклогексил.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения оба R_1 и R_2 представляют собой метил в формуле I, при этом соединение формулы I используют само по себе или в композиции замедлителей старения для повышения стойкости резины или резинового изделия к обесцвечиванию внешнего вида.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения каучук представляет собой натуральный каучук, бутадиеновый каучук или оба.

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано следующими примерами, которые представлены лишь в целях иллюстрации и не ограничивают объем настоящего изобретения. Если не указано иное, способы и материалы, используемые в следующих примерах, являются обычными в данной области техники.

Пример приготовления.

Соединение формулы I по настоящему изобретению получают способом, раскрытым в CN106608827A (соответствует публикации патентной заявки США No. US2018/0237376A1 Guo et al., опубликованной 23.08.2018), которая во всей полноте включена в данную заявку посредством ссылки. Например, с отсылкой на пример 1 в CN106608827A, замедлитель старения по настоящему изобретению, в котором R_1 представляет собой метил и R_2 представляет собой этил, получают путем взаимодействия N-фенил-п-фенилендиамина с 2-метил-3-этилциклогексанолоном в присутствии акцептора водорода, 2-метил-3-этилфенола и катализатора. Содержание продукта, N-(2-метил-3-этилфенил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина, составляет 78,5%, и выход составляет 85,8%. Замедлители старения в следующих примерах получают тем же способом, за исключением того, что используют различные соответствующие замещенные циклогексанолы.

Пример 1. Приготовление резиновых смесей.

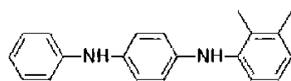
Двенадцать (12) композиций на основе натурального и бутадиенового каучука, пронумерованные от C-1 до C-12, получают в соответствии с составами, приведенными в табл. 1.

Составы резиновых смесей (в мас. частях)

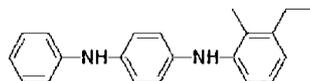
Композиция No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
НК(SCR5)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
BR9000	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Углеродная сажа N550	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
6PPD	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0	0,3	1,0	1,7	0	0
IPPD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,0	1,5
Замедлитель старения по настоящему изобретению	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	0,3	1,0	1,7	0	1,5
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
промотор NS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

Резиновая смесь C-1 представляет собой образец сравнения, содержащий только 6PPD в качестве замедлителя старения; резиновая смесь C-11 представляет собой образец сравнения, содержащий только IPPD в качестве замедлителя старения; и резиновые смеси от C-2 до C-10 и C12 содержат замедлители старения по настоящему изобретению.

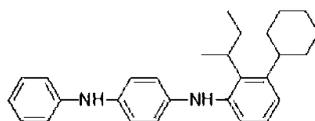
В C-2, C-3 и C-12 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-(2,3-диметилфенил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где оба R₁ и R₂ представляют собой метил, как указано ниже.



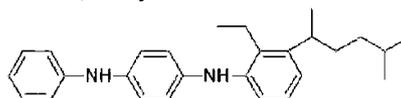
В C-4 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-(2-метил-3-этилфенил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где R₁ представляет собой метил и R₂ представляет собой этил, как указано ниже.



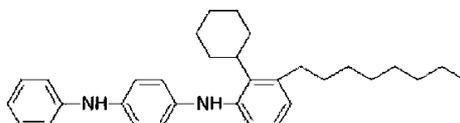
В C-5 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-(2-втор-бутил-3-циклогексилфенил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где R₁ представляет собой изобутил и R₂ представляет собой циклогексил, как указано ниже.



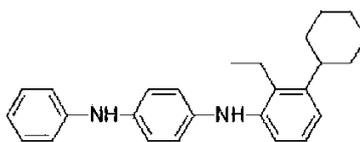
В C-6 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-[2-этил-3-(1,4-диметилпентил)фенил]-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где R₁ представляет собой этил и R₂ представляет собой 1,4-диметилпентил, как указано ниже.



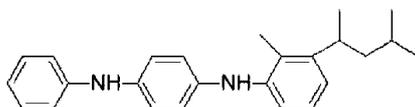
В C-7 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-(2-циклогексил-3-октилфенил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где R₁ представляет собой циклогексил и R₂ представляет собой октил, как указано ниже.



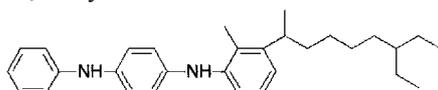
В C-8 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-(2-этил-3-циклогексилфенил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где R₁ представляет собой этил и R₂ представляет собой циклогексил, как указано ниже.



В С-9 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-[2-метил-3-(1,3-диметилбутил)фенил]-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где R₁ представляет собой метил и R₂ представляет собой 1,3-диметилбутил, как указано ниже.



В С-10 замедлитель старения по настоящему изобретению представляет собой N-[2-метил-3-(1-метил-6-этилоктил)фенил]-N'-фенил-1,4-фенилендиамин, где R₁ представляет собой метил и R₂ представляет собой 1-метил-6-этилоктил, как указано ниже.



Все резиновые смеси получают с помощью следующих стадий.

1. Диеновые эластомеры (натуральный каучук НК и бутадиеновый каучук BR9000) добавляют во внутренний смеситель для начального замешивания. После замешивания в течение некоторого времени порциями добавляют усиливающий наполнитель (углеродную сажу N550), вспомогательные добавки (ZnO и стеариновую кислоту) и замедлители старения (6PPD, IPPD, замедлитель старения по настоящему изобретению или их сочетание) и продолжают замешивание до тех пор, пока смесь не станет однородной при регулировании температуры на уровне от 150 до 160°C.

2. Всю смесь охлаждают до 100°C или ниже, затем добавляют сшивающую систему (серу и промотор NS) с последующим перемешиванием всей смеси при регулировании температуры на уровне 110°C или ниже.

3. Полученную резиновую смесь подвергают каландрованию в форме листа (2-3 мм толщиной) и определяют физико-химические свойства перед вулканизацией.

4. Резиновую смесь вулканизируют при температуре 145°C в течение 30 мин. Определяют механические свойства и свойства старения резиновой смеси после вулканизации.

Пример 2. Испытание свойств резины.

Свойства резиновых смесей в примере 1 определяют перед вулканизацией в соответствии с GB/T 16584-1996 "Rubber - Measurement of Vulcanization Characteristics With Rotorless Curemeters" ["Резина. Определение характеристик вулканизации с помощью безроторных устройств для определения точки отверждения"]. Вулканизированные резины, полученные в примере 1, испытывают в испытании на старение горячим воздухом в соответствии с GB/T 3512-2014 "Rubber, vulcanized or thermoplastic-accelerated aging and heat resistance tests-air oven method" ["Резина, вулканизированная или термопластичная. Испытания на ускоренное старение и термостойкость. Способ воздушной печи"]. Результаты испытаний свойств резиновых смесей до вулканизации и вулканизированной резины до и после старения показаны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний свойств резины												
Композиция No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
Свойства перед вулканизацией												
t10(мин)	7,12	7,01	6,89	7,65	7,34	7,44	7,76	8,02	7,94	7,54	7,38	7,24
t90(мин)	13,96	14,22	14,09	15,39	14,68	14,52	15,32	15,54	15,41	14,67	14,38	15,01
Свойства после вулканизации перед старением												
МА100 (МПа)	2,1	2,3	2,2	2,2	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,3	2,2
МА300 (МПа)	9,3	9,8	9,8	9,7	9,6	9,8	9,7	9,8	9,7	9,6	9,5	9,6
Удлинение при разрыве, %	476	440	443	456	465	456	463	454	452	468	455	461
Прочность при растяжении (МПа)	17,4	16,8	17,0	17,3	17,5	16,9	17,8	17,2	16,8	17,3	17,1	17,7
Свойства после вулканизации и после старения (100°C, 72 часа)												
Удлинение при разрыве, %	387	376	365	393	377	384	395	357	360	387	366	361
Прочность при растяжении (МПа)	15,0	15,2	15,0	15,6	15,1	15,3	15,8	14,7	14,9	15,4	15,1	15,0

В примере 2 показано, что механические свойства резиновых смесей, приготовленных с использованием замедлителей старения по настоящему изобретению, самим по себе или в комбинации с БРРД или ИРРД, аналогичны свойствам образцов сравнения.

Пример 3. Испытание на воздействие озона.

Вулканизированные резины, приготовленные в примере 1, подвергают испытанию на статическую и динамическую стойкость к озону в камере для испытаний на старение под действием озона в соответствии с GB/T 11206-2003 "Standard Test Method for Rubber Deterioration - Surface Cracking" ["Стандартный способ испытаний разрушения резины. Поверхностное растрескивание"] и GB/T 13642-2015 "Rubber, Vulcanized or Thermoplastic -Resistance to Ozone Cracking - Dynamic Strain Testing" ["Резина, вулканизированная или термопластичная. Стойкость к растрескиванию под действием озона. Испытание на динамическую деформацию"]. Объемная концентрация озона составляет 50 ppm (частей на 100 млн), температура составляет $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ и влажность составляет $(50 \pm 5)\%$.

В статическом испытании образцы растягивают и удлиняют до определенной длины и выдерживают при этой длине, что имитирует шины и другие резиновые изделия, которые будут растрескиваться под действием озона при статической деформации. При испытании удлинение составляет 20%, при этом испытание проводят непрерывно в течение 72 ч. Образцы наблюдают в отношении растрескивания, и результаты показаны в табл. 3.

Таблица 3

Результат статического испытания												
Композиция	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
Растрескивание	нет	нет	нет	нет	нет	слабо	слабо	слабо	слабо	нет	слабо	слабо

При динамическом испытании образцы непрерывно растягивают, удлиняют, отпускают и расслабляют, что имитирует шины во время работы или другие резиновые изделия, которые подвергают растрескиванию под действием озона в условиях динамической деформации. При испытании удлинение составляет 10%, частота составляет 0,5 Гц, при этом испытание проводят непрерывно в течение 72 ч. Образцы наблюдают на предмет растрескивания, и результаты показаны в табл. 4.

Таблица 4

Результаты динамических испытаний												
Композиция	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
Растрескивание	нет	нет	нет	нет	слабо	слабо	слабо	слабо	слабо	нет	слабо	слабо

В табл. 3 и 4 "слабо" относится к ширине трещины, которая составляет 0,1 мм или менее, при этом плотность трещин составляет 10 трещин на см или меньше. Незначительные трещины трудно различить невооруженным глазом, они не влияют на фактическое использование и внешний вид.

В примере 3 показано, что при статическом испытании на растрескивание под действием озона композиции от C-1 до C-5 и C-10 не имеют растрескивания, в то время как композиции от C-6 до C-9, C-11 и C-12 имеют слабое растрескивание, степень которого различается, и небольшое мелкое растрес-

квивание. При динамическом испытании на растрескивание под действием озона композиции от С-1 до С-4 и С-10 не имеют растрескивания, в то время как композиции от С-5 до С-9, С-11 и С-12 имеют слабое растрескивание, степень которого различается, и небольшое мелкое растрескивание. Следовательно, все композиции демонстрируют статическую стойкость в отношении растрескивания под действием озона в степени от хорошей до превосходной, что отражает динамическую стойкость в отношении растрескивания под действием озона, за исключением того, что композиция С-5 имеет динамическую стойкость в отношении растрескивания под действием озона, которая не так хороша, как ее статическая стойкость в отношении растрескивания под действием озона.

Пример 4. Испытания на воздействие УФ-излучения и атмосферные воздействия Вулканизированные резины, приготовленные в примере 1, подвергают испытанию на старение под действием УФ-излучения согласно GB/T 16585-1996 "Rubber, Vulcanized - Test Method of Resistance to Artificial weathering (Fluorescent UV lamp)" ["Вулканизированные резины. Способ испытания на устойчивость в отношении искусственно созданных атмосферных воздействий (Флуоресцентная УФ лампа)"]. Модель УФ-лампы представляет собой тип УФА, длина волны составляет 340 нм, мощность излучения составляет 0,98 Вт/м² и температура эксперимента составляет 60°C. Применяют циклы, включающие воздействие УФ-излучения в течение 4 ч и конденсацию в течение 4 ч, и образцы наблюдают каждые 72 ч. Общее время воздействия составляет 288 ч и наблюдают обесцвечивание на поверхности образцов. Результаты показаны в табл. 5.

Таблица 5

Результаты испытаний по устойчивости к УФ-излучению

Композиция	С-1	С-2	С-3	С-4	С-5	С-6	С-7	С-8	С-9	С-10	С-11	С-12
Обесцвечивание	4	1	1	0	0	0	0	0	0	1	4	1

Испытания на атмосферные воздействия состоят в размещении вулканизированных резин, полученных в примере 1, на открытом воздухе. Наблюдение проводят каждые 7 дней в общей сложности в течение 49 дней и наблюдают обесцвечивание поверхности. Результаты показаны в табл. 6.

Таблица 6

Результаты испытания на атмосферные воздействия

Композиция	С-1	С-2	С-3	С-4	С-5	С-6	С-7	С-8	С-9	С-10	С-11	С-12
Обесцвечивание	4	1	1	0	0	0	0	0	0	1	4	1

Степень обесцвечивания показана в табл. 7.

Таблица 7

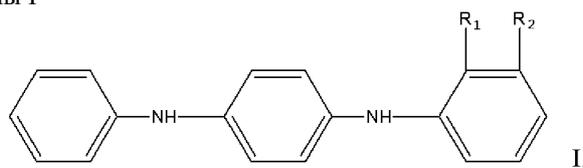
Описание степени обесцвечивания

Степень	Описание
0	Нет изменения цвета
1	Небольшое обесцвечивание небольшой области, которое можно обнаружить лишь при тщательном сравнении
2	Небольшое обесцвечивание большей части или всей области, которое можно легко обнаружить после сравнения
3	Серьезное обесцвечивание небольшой области, которое можно обнаружить напрямую
4	Серьезное обесцвечивание большей части или всей области, которое можно обнаружить напрямую

Пример 4 показывает, что, по сравнению с резиновыми смесями сравнения, полученными при использовании только 6PPD или IPPD, резиновые смеси, в которых используют замедлители старения по настоящему изобретению сами по себе или в сочетании с 6PPD или IPPD, обладают более хорошей стойкостью к обесцвечиванию внешнего вида.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Соединение формулы I

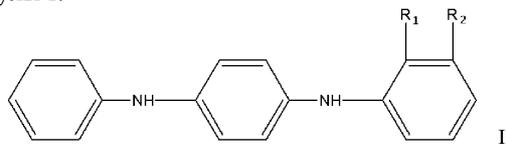


в котором R₁ и R₂ являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C₁-C₁₂ алкила и C₃-C₈ циклоалкила; при этом R₁ и R₂ не являются метилом одновременно.

- Соединение по п.1, в котором R₁ представляет собой C₁-C₆ алкил или C₃-C₆ циклоалкил.
- Соединение по п.1, в котором R₁ представляет собой метил, этил, изобутил или циклогексил.
- Соединение по п.1, в котором R₂ представляет собой C₁-C₁₂ алкил или C₃-C₆ циклоалкил.

5. Соединение по п.1, в котором R_2 представляет собой метил, этил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламин, октил, 1-метил-6-этилоктил или циклогексил.

6. Композиция замедлителей старения резины, содержащая:
первое соединение формулы I:



в котором R_1 и R_2 являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила, и

второй замедлитель старения резины, который представляет собой 6PPD (N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-п-фенилендиамин), IPPD (N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин) или оба.

7. Композиция замедлителей старения резины по п.6, в которой массовое отношение первого соединения ко второму замедлителю старения резины находится в диапазоне от 1:6 до 6:1.

8. Композиция замедлителей старения резины по п.6, в которой R_1 представляет собой C_1 - C_6 алкил или C_3 - C_6 циклоалкил.

9. Композиция замедлителей старения резины по п.6, в которой R_2 представляет собой C_1 - C_{12} алкил или C_3 - C_6 циклоалкил.

10. Композиция замедлителей старения резины по п.6, в которой R_1 представляет собой метил, этил, изобутил или циклогексил.

11. Композиция замедлителей старения резины по п.6, в которой R_2 представляет собой метил, этил, 1,3-диметилбутил, 1,4-диметиламин, октил, 1-метил-6-этилоктил или циклогексил.

12. Резиновая смесь, содержащая диеновый эластомер и соединение по любому из пп. 1-5.

13. Резиновая смесь по п.12, в которой соединение присутствует в количестве 0,5-5,0 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч., составляющих содержание диенового эластомера, содержащегося в резиновой смеси.

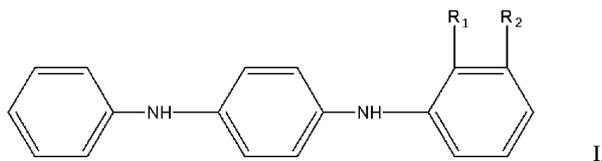
14. Резиновая смесь, содержащая диеновый эластомер и композицию замедлителей старения резины по любому из пп. 6-11.

15. Резиновое изделие, изготовленное из резиновой смеси по любому из пп. 12-14 в качестве компонента резины.

16. Резиновое изделие по п.15, которое представляет собой шину, резиновую калошу, уплотнительную полосу, звукоизоляционную панель или амортизирующую прокладку.

17. Применение резиновой смеси по любому из пп. 12-14 в качестве компонента резины при изготовлении резинового изделия или при восстановлении протектора шин.

18. Способ улучшения стойкости резиновой смеси или резинового изделия в отношении обесцвечивания внешнего вида, включающий применение соединения формулы I в резиновой смеси или резиновом изделии:



где R_1 и R_2 являются одинаковыми или разными, при этом каждый независимо выбран из C_1 - C_{12} алкила и C_3 - C_8 циклоалкила, при этом R_1 и R_2 не являются метилом одновременно.

