

69/95

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY A

Eljárás és készítmény, ~~amely lehetővé teszi,~~ ^{alkalmazásával,} szubsztituált melaminok ~~(felhasználását)~~ ^{novolak gyanták keményítésére} valamint a készítményből előállított termék
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN & CIE, Clermont-Ferrand, FR

A nemzetközi bejelentés napja: 1993. 07. 06.

Elsőbbsége: 1992. 07. 08. (92/08571) FR

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP93/01747

A nemzetközi közzététel száma: WO 94/01493

K I V O N A T

A találmány ^{szerinti} (tárgya eljárás) ~~egy vagy több novolak gyantát tartalmazó készítmény keményítésére, oly módon, hogy az egy vagy több~~ ^a novolak gyantával együtt

a) egy vagy több a szubsztituált melaminok csoportjába tartozó keményítőt;

b) egy vagy több ^{olyan vegyületet tartalmaz, amelyben} legalább egy



^{van} képletű csoportot ~~tartalmaznak,~~ ^{ez} ugyanakkor a vegyület metilolcsoporttól és a metilolcsoportnak megfelelő étercsoporttól mentes, és/vagy egy vagy több olyan reagenst ^{tartalmaz.} ~~(alkalmaznak)~~ amely a keményítés körülményei között ilyen vegyületet szolgáltat.

^{A találmány szerinti eljárás során} ~~és, hogy ezt vagy ezeket a gyantákat~~ hő hatására kikeményítik.

A találmány vonatkozik az eljárásnál alkalmazott készítményre is.

WR

49/95

Képviselő:
DANUBIA Kft.

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY A

Eljárás és készítmény ~~amely lehetővé teszi,~~ ^{alkalmazásával} ~~szubsztituált~~
melaminok ~~(felhasználását)~~ ^(novolak gyanták keményítésére)
valamint a készítményből előállított termék
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN -

MICHELIN & CIE, Clermont-Ferrand, FR

Feltalálók:

CHAUVIN, Brigitte Marie, Chamalieres, FR,

DUREL, Olivier, Blanzat, FR

A nemzetközi bejelentés napja: 1993. 07. 06.

Elsőbbsége: 1992. 07. 08. (92/08571) FR

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP93/01747

A nemzetközi közzététel száma: WO 94/01493

80463-2562 BÉ/Pk

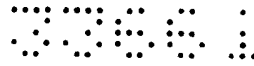
A találmány tárgya eljárás és készítmény, amely lehetővé teszi, szubsztituált melaminok felhasználását novolak gyanták keményítésére. A találmány novolak gyantára vonatkozik, közelebbről olyan rendszerekre, amelyek az ilyen gyanták keményítését lehetővé teszik.

Ismeretes, hogy "novolak gyantán" olyan előkondenzátumot értünk, amely egy vagy több fenolból vagy fenolszármazékból és egy vagy több aldehidből keletkezik.

Ilyen gyantákat alkalmaznak például a gumigyártásnál, főként az olyan gumik előállításánál, amelyekből különböző termékek, főként hajtószíjak, csövek, autógumik készülnek. Ilyeneket ismertetnek például az US-A-5,021,522. számú szabadalmi leírásban. Ugyancsak ismert, hogy ha ilyen gyantákat keményítővel együtt alkalmaznak, akkor a gumiból előállított termékek erősebbek lesznek, a keverék keményítés után kis deformációkkal szemben nagyobb modulusszal rendelkeznek. Jelenlegi ismeretek szerint a gyanta ilyen típusú erősítését az magyarázza, hogy a kaucsuk belsejében háromdimenziós háló keletkezik, amely a novolak gyanta és a keményítő közötti reakciónak az eredménye, ahol a keményítő leggyakrabban valamely metilén donor.

A novolak gyanták térhálósításához leggyakrabban használt metilén donor a hexametilén-tetramin (HMTA). A HMTA azonban a következő hátrányos tulajdonságokkal rendelkezik:

- higiéniai és biztonsági problémákat okoz, lásd Ph. Combette és F. Alarcon-Lorca "Adhésion caoutchouc/Métal; systémes RFS: HMMT our HMMM" című cikkét a Caoutchoucs et Plastiques n° 683, 1988. december, 103-107. oldal irodalmi helyen;



- amikor a HMTA-val készült novolak gyantákat használnak fém-erősítőkhöz ragasztandó gumi jelenlétében, előfordul, hogy ez a ragasztás szétjön, valószínűleg ammóniafelszabadulás következtében, amint az ismert az "Adhérence des câblés d'acier dans les pneumatiques", Klaus-Dieter Albrecht és Theo Kempermann, Inform. Bayer pour l'Ind. Caoutch. n° 53, 1981, 13-25 irodalmi helyről.

Az említett hátrányok kiküszöbölésének érdekében megkíséreltük a HMTA-t, mint keményítőt egy másik metilén donorral, a hexa(metoxi-metil)-melaminnal (H3M) helyettesíteni, lást az említett két dokumentumot, amivel sikerült is csökkenteni a hátrányokat, mivel az ammónia helyett metanol szabadul fel a gumi vulkanizálása során. A H3M alkalmazása azonban ipari szempontból nagyon nagy hátránnyal jár, mivel lényegesen lelassítja a kénre vulkanizáló kaucsukot tartalmazó készítmények ridegedési sebességét (lásd az Enichem Synthesis cég "ARAX EKM" című kiadványát.

A találmány célja olyan eljárás és gyantakészítmény kidolgozása, amelynek segítségével szubsztituált melaminok alkalmazhatók novolak gyanták keményítésére, oly módon, hogy a gyantát tartalmazó készítmények ridegedése gyors maradjon, a mechanikai tulajdonságok jók legyenek és ne jelentkezzenek higiéniai problémák.

A találmány szerinti eljárás, amely egy vagy több novolak gyantát tartalmazó készítmény keményítésére szolgál, azzal jellemezhető, hogy az egy vagy több novolak gyantával együtt

a) egy vagy több a szubsztituált melaminok csoportjába tartozó keményítőt;

b) egy vagy több legalább egy $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{-C-N-} \\ | \end{array}$

képletű csoportot tartalmaznak, ugyanakkor a vegyület metilolcsoporttól és a metilolcsoportnak megfelelő étercsoporttól mentes, úgy, hogy nem aminoplaszt, és/vagy egy vagy több olyan reagenst alkalmazunk, amely a keményítés körülményei között ilyen vegyületet szolgáltat;
és, hogy ezt vagy ezeket a gyantákat hő hatására kikeményítjük.

A találmány vonatkozik egy olyan keményíthető készítményre is, amely egy vagy több novolak gyantán kívül tartalmazza az egy vagy több a) pont szerinti keményítőt és az egy vagy több b) pont szerinti vegyületet és/vagy egy vagy több olyan reagenst, amely a keményítés körülményei között ilyen vegyületeket szolgáltat.

Novolak gyanta minden olyan gyanta, amelyet úgy állítunk elő, hogy egy vagy több fenolvegyületet, amely lehet fenol vagy fenolszármazék, egy vagy több aldehiddel kondenzáltatunk.

A találmány szerint felhasznált fenolszármazékok tartalmazhatnak egy vagy több aromás gyűrűt és/vagy egy vagy több fenolcsoportot. Az ilyen származékok a fenolcsoporton kívül tartalmazhatnak egyéb szubsztituenseket, például alkil-, alkenil-, alkinil-, amino-, alkoxi- vagy észtercsoportokat. Ilyen származék például a meta-amino-fenol, a meta-metoxi-fenol vagy a β-naftol.

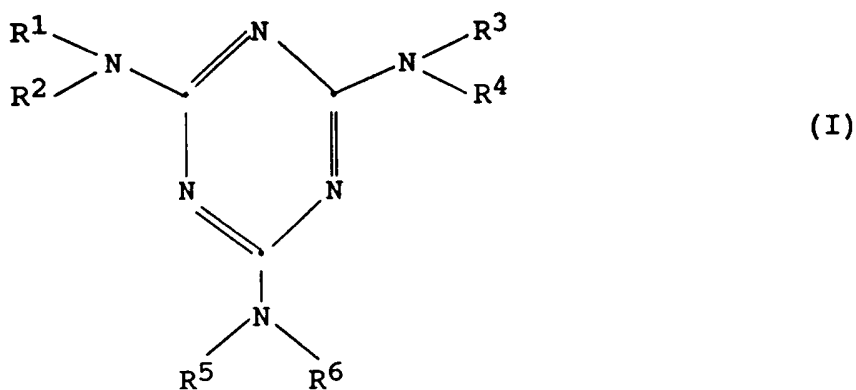
A találmány szerint alkalmazott aldehidek egy vagy több aldehidcsoportot tartalmaznak. Ezek az aldehidek lehetnek alifás, gyűrűs vagy aromás aldehidek, példaként a következőket

említjük: formaldehid, acetaldehid, propionaldehid, butil-aldehid, kroton-aldehid, fahéjaldehid, benzaldehid, furfurál.

Az ilyen novolak gyanták például a következő típusú gyanták: fenol/formol, módosított fenol/formol, fenol/a formolon kívül más aldehid, fenol/formol/a formolon kívüli egyéb aldehid, rezorcin/formol, módosított rezorcin/formol.

Használhatunk egy ilyen gyantát vagy két vagy több ilyen gyanta keverékét is.

Az a) pont szerinti egy vagy több keményítő előnyösen az (I) általános képlettel jellemezhető,



ahol

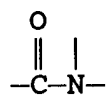
R¹, R², R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése egymástól függetlenül előnyösen hidrogénatom, -CH₂OH, -CH₂OCH₃, -CH₂OCH₂OCH₃ csoport, és az R¹-R⁶ szubsztituensek közül legalább egy jelentése hidrogénatomtól eltérő.

Az ilyen vegyületek közül példaként a következőket említjük: hexa(metoxi-metil)-melamin, amelyet hexametilol-melamin-hexametil-éternek is neveznek (H3M), hexametilol-melamin-pentametil-éter, pentametilol-melamin-pentametil-éter, pentametilol-melamin-tetrametil-éter, tetrametilol-melamin-tetra-

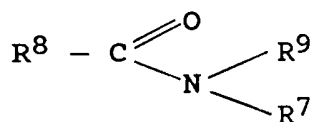
metil-éter, trimetilol-melamin-trimetil-éter.

Használhatunk egyetlen szubsztituált melamint vagy két vagy több szubsztituált melamin keverékét, amelyek tartalmazhatják például a H3M-et is. Ilyen keverékek kereskedelmi forgalomban kaphatók, például a következő neveken: az American Cyanamid CYREZ 963 néven forgalmazott terméke, a Bayer COHEDUR nevű terméke, a Hoechst VXT 3911 nevű terméke, a CECA XR 14117 nevű terméke, a Sumitomo SUMIKANOL 508 nevű terméke, a Monsanto RESIMENE 3520 nevű terméke, az Enichem Synthesis ARAX EKM nevű terméke. Ezek a keverékek tartalmaznak (I) általános képletű monomereket és/vagy (I) általános képletű monomerek oligomerjeit. Adott esetben melamint is tartalmazhatnak.

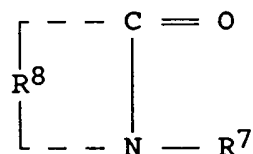
A b) pont alatt szereplő vegyületek, amelyek egy vagy több



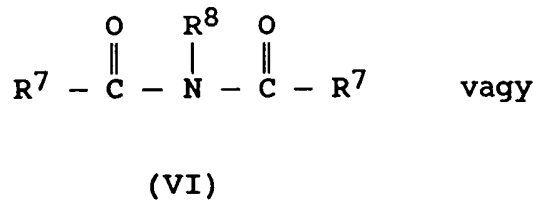
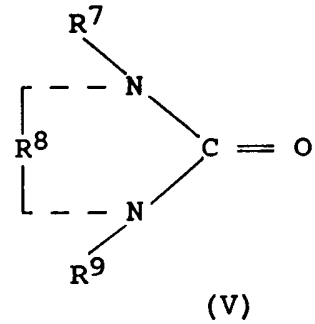
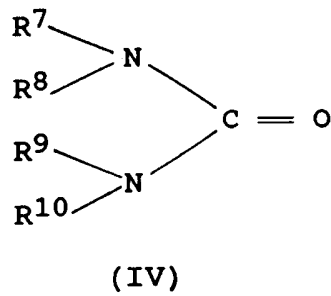
csoportot tartalmaznak, és mentesek metilol és metilolnak megfelelő étercsoporttól, úgy hogy ezek nem aminoplasztok. Az ilyen b) pont alatt szereplő vegyületek közül megemlítjük a karbamidot, a szubsztituált karbamidokat, az amidokat és az imideket. A b) csoportba tartozó vegyületek előnyösen a következő csoportba tartoznak:



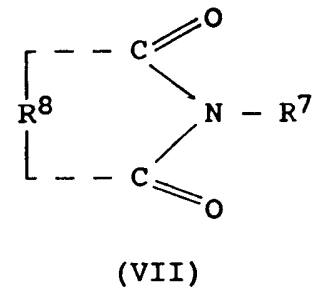
(II)



(III)



vagy

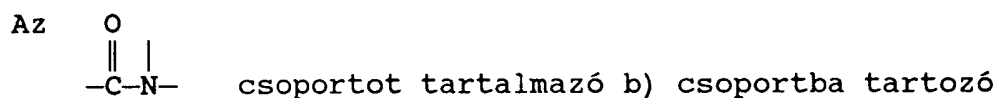


általános képletű vegyület, ahol

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} jelentése előnyösen hidrogénatom vagy alifás, gyűrűs vagy aromás, telített vagy telítetlen szénhidrogén-csoport, ahol R^7 , R^8 , R^9 és R^{10} lehet azonos vagy különböző, azzal a megkötéssel, hogy R^8 a (III), (V) és (VII) általános képletben hidrogénatomtól eltérő jelentésű.

Ilyen például a formamid, az acetamid, a propionamid, a butiramid, a kaproamid, a lauramid, a sztearamid, a szukcinamid, a karbamid, a dimetil-karbamid, a benzamid, a benzanilid, az N-ciklohexil-propionamid, az N,N-hidroxi-etilol-enamid, az ϵ -kaprolaktám, a butiranilid, és a szukcinimid.

A fenti vegyületeket használhatjuk egyedül vagy két vagy több vegyület keveréke formájában.



vegyületeket hozzáadhatjuk önmagukban is a gyantához vagy a

bedolgozását és homogén diszpergálódását.

Találmányunkat a következőkben példákkal illusztráljuk, amelyek segítségével a találmány könnyebben megérthető. A példákkal kapcsolatban sematikus ábrákat is bemutatunk. A találmányt azonban nem kívánjuk a példákra korlátozni.

- Az 1. ábrán DSC (Differential Scanning Calorimetry): pásztázó differenciál kalorimetria spektrumot ábrázol egy találmány szerinti és egy a találmány körén kívül eső készítmény esetén.

- a 2-9. ábrán geometriai görbéket mutatunk be, részben a találmány szerinti, másrészt a találmány körén kívül eső kaucsuk készítményekről.

I. - Definíciók és vizsgálati módszerek

A következőkben ismertetjük a példákban alkalmazott definíciókat és vizsgálati módszereket:

1 - Reometria

Reometriai méréseket végzünk a következő két esetben:

- a) Novolak gyantákat és kaucsukokat tartalmazó készítmény térhálósító rendszer nélkül

Oszcilláló bikonikus rotorral ellátott klasszikus reométert használunk (lásd az AFNOR-NF-T43-015 számú, 1975. augusztusában kelt szabványt). A reometrikus nyomaték változása az időben követi a gyanta keményedésének változását az elasztomer mátrixban, vagyis pontosabban a keményedés sebessége és a maximális reometrikus nyomaték lehetővé teszi a gyantaháló maximális intenzitásának meghatározását, vagyis a gyanta-kondenzáció maximális hozamának meghatározását. A diagrammokat

150 °C-on vesszük fel, tehát a gyanta kinetikus tulajdonságai és keményedési hozama ezen a hőmérsékleten határozható meg.

b) Novolak gyantákat és kaucsukot, valamint megfelelő térhálósító rendszereket tartalmazó készítmény.

A méréseket az előbb említett AFNOR szabvány szerint végezzük. A méréseket ugyancsak 150 °C-on végezzük. A reometriás nyomaték változása időben megfelel a készítmény szilárdulási folyamatának, amely egyrészt az egy vagy több gyanta keményedésének, másrészt az egy vagy több kaucsuk térhálósodásának a következménye, következésképpen a szilárdulás sebessége és a maximális reometrikus nyomaték lehetővé teszi a készítmény maximális szilárdságának meghatározását az adott hőmérsékleten.

2 - Húzási vizsgálatok

Ezek a vizsgálatok lehetővé teszik a rugalmasság és a határtulajdonságok meghatározását. A vizsgálatokat az 1988. szeptemberében kelt AFNOR-NF-T46-002 számú szabvány szerint végezzük.

A vizsgálatokat olyan kaucsukkészítményeken végezzük, amelyek adott esetben novolak gyantákat is tartalmaznak, ha másként nem jelezzük, akkor 50 perces 150 °C-on végzett égetés után.

Megmérjük a 10 %-os nyúlás (M10), a 100 %-os nyúlás (M100) és a 300 %-os nyúlás (M300) eléréséhez szükséges feszültséget.

Ugyancsak megmérjük a szakításhoz szükséges feszültséget és a szakítási nyúlást. Valamennyi húzásra vonatkozó mérést az

AFNOR-NF-T40-101 számú, 1979. decemberi szabvány által meghatározott normál hőmérsékleten és nedvességtartalomnál végeztük.

3 - Kalorimetria

A DSC (Differential Scanning Calorimetry): pásztázó differenciál kalorimetria olyan eljárás, amelynél kalometria segítségével határozzuk meg bizonyos jellemzőket, mérjük egy kémiai reakció során felszabaduló vagy elfogyasztott hő mennyiségét a delta H-t, (entalpiát). Ha ugyanazon exoterm reakciónál egy nagyobb delta H-t kapunk, az azt jelenti, hogy a komponensek reakcióképessége nagyobb, egy teljesebb kémiai reakció jelenlétében. Az eljárást grádiens hőmérsékletnél végezzük.

DSC kalorimétert alkalmazunk azon hőáram differencia meghatározására, amely ahhoz szükséges, hogy a vizsgált mintát ugyanazon a hőmérsékleten tartsa, mint egy inert összehasonlító mintát. Ez a hőmérséklet percenként 10 °C-kal lineárisan növekszik 40 °C-tól 250 °C-ig. A kaloriméter a Setaram cég DSC 111 nevű készüléke.

Amikor kémiai reakció megy végbe, akkor a hőáram görbén a hőmérséklet függvényében egy endoterm vagy exoterm csúcs jelentkezik. Ennek a csúcsnak az integrálásával számítható a reakció delta H entalpiája.

II. Találmányunkat a következőkben példákkal illusztráljuk.

Az 1-9. példában azonos keményítő anyagot használunk, amely a szubsztituált melaminok csoportjába tartozik. A szóban forgó terméket az American Cyanamid cég forgalmazza Cyrez 963

néven. A termék különböző fentiekben definiált (I) általános képletű vegyületek vagy ezen vegyületek oligomerjei bonyolult keveréke, amelyből kb. 36 tömeg% a hexa(metoxi-metil)-melamin (H3M).

Másrészt az 1-9. példában ugyanazt a novolak gyantát használjuk, amely rezorcin és formol előkondenzátuma. Ezt a gyantát a Schenectady cég SRF 1500 néven forgalmazza.

1. példa

A példában a novolak gyanta és a keményítő kondenzációját vizsgáljuk két készítményben, amelyek közül az egyik a találmány szerinti.

A készítmények összetételét az 1. táblázatban tüntetjük fel. A megadott számok tömegrészek, 100 tömegrész novolak gyantára vonatkoztatva.

1. táblázat

A készítmény száma	1.	2.
Novolak gyanta	100	100
Keményítő	75	75
Propion-amid	0	25

Az 1. számú készítmény tehát összehasonlító készítmény, a 2. számú pedig a találmány szerinti összetételű.

Elvégezzük a két készítmény DSC vizsgálatát az előző I. fejezet I-3. pontja szerint. A kapott görbéket az 1. ábrán mutatjuk be. Az ábrán az abszisszán a hőmérsékletet tüntetjük

fel °C-ban, az ordinátán a F hőáramot (mW-ben), a szaggatott vonallal jelzett C1 görbe az 1. számú készítménynek, a folytonos vonallal rajzolt C2 görbe a 2. számú készítménynek felel meg.

Látható, hogy mindkét reakció exoterm, ami azt jelenti, hogy két exoterm csúcsot kapunk, amelyek 80 és 240 °C közötti integrálásával megkapjuk a reakciók entalpiáit. Az entalpiákat Joule-ban számítjuk és fejezzük ki a készítmény 1 grammjára vonatkoztatva.

Azt tapasztaljuk, hogy a találmány szerinti 2. számú készítmény keményedési reakciója valamivel később zajlik, mint az összehasonlító 1. számú készítményé (néhány foknyi eltérés van). Azonban ez a kondenzáció jobban exoterm (a reakció delta H entalpiája: 184 J/g a 2. számú készítmény esetén, míg 155 J/g az 1. számú készítmény esetén). A kondenzáció tehát tökéletesebben végbemegy a találmány szerint.

2. példa

Ennek a példának az a célja, hogy megmutassa a találmány hatását kaucsukkészítményekre, amelyek nem tartalmaznak térhálósítást elősegítő rendszert.

Az alapkészítmény, amelyet alkalmazunk, a következő összetételű: az összetételt pce egységekben, vagyis 100 tömegrész elasztomerre vonatkoztatva tömegrészekben adjuk meg:

természetes kaucsuk	:	100
N326 grafit*	:	60
novolak gyanta	:	4
keményítő	:	3

* az ASTM D-1765 számú szabványnak megfelelő elnevezés

Ezt az alapkészítményt 3-as számmal jelöljük. Ehhez a 3. számú készítményhez különböző vegyületeket adunk, különböző arányban pce egységekben megadva. Az egyes adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

A készítmény száma	3.	4.	5.	6.	7.	8.
propion-amid		1				
sztearamid			3,9			
benzamid				1,7		
ϵ -kaprolaktám					1,6	
karbamid						0,8

A 4-8. számú készítmény a találmány szerinti, a 3. számú készítmény az összehasonlító készítmény.

Ezeket a készítményeket reometriás eljárással vizsgáljuk az előző I. fejezet I-1a) pont szerint. A görbéket a 2. ábrán tüntetjük fel. Az ábrán az abszissza az égetési időtartamnak "t" (perc) felel meg, az ordináta a "K" reométerrel mért nyomatéknak (N·m) felel meg. A C3-C8 görbe sorrendben megfelel a 3-8. készítménynek.

A 3. táblázatban feltüntetjük az egyes készítményeknél kapott maximális nyomatékokat és az annak eléréséhez szükséges időt.

3. táblázat

A készítmény száma	3.	4.	5.	6.	7.	8.
maximális nyomaték (newton·méter)	2,94	4,86	5,08	6,10	5,31	4,52
idő (min)	>60	10	30	15	20	60

A példából látható, hogy a találmány szerinti 4-8. számú készítménynél a gyanta kondenzációhozama lényegesen magasabb, mint az összehasonlító 3. számú készítménynél. Ez egy magasabb maximális nyomatékra felel meg. Másrészt a kondenzációs sebessége nagyobb a találmány szerinti készítményeknél, mivel az az idő, amely alatt a maximális nyomaték elérhető, kisebb.

3. példa

Ebben a példában a találmány alkalmazását vizsgáljuk kén hatására vulkanizálódó kaucsukkészítményekre.

Alapkészítményt állítunk elő, amelynek összetétele pce-ben kifejezve a következő:

természetes kaucsuk	:	100
N326 grafit	:	60
cink-oxid	:	7
sztearinsav	:	1
novolak gyanta	:	4
antioxidáns	:	1
kén	:	4
vulkanizálás gyorsító	:	0,8
keményítő	:	3

Ebben a készítményben

- az antioxidáns az N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-para-fenilén-diamin;
- a vulkanizálás gyorsító pedig az N-oxidietilén-2-benzotiazil-szulfénamid.

Ehhez a készítményhez különböző vegyületeket adunk. A vegyületek nevét és az így kapott készítményben pce-ben kifejezett mennyiségét a 4. táblázatban tüntetjük fel.

A 9. számú készítmény az alapkeverék.

4. táblázat

A készítmény száma	9.	10.	11.	12.	13.	14.
propion-amid		1				
sztearamid			3,9			
benzamid				1,7		
ϵ -kaprolaktám					1,6	
karbamid						0,8

A 10-14. számú készítmény a találmány szerinti, a 9. számú készítmény az összehasonlító minta.

A készítményeket az I. számú előző fejezet I-1b) pontja szerint reometriás eljárással vizsgáljuk. A kapott reogramokat a 3. ábrán tüntetjük fel. Ezen az ábrán az abszisszán és az ordinátát ugyanaz szerepel, mint a 2. ábrán, a C9-C14 görbék sorrendben a 9-14. készítménynek felelnek meg.

Az 5. táblázatban feltüntetjük a készítményekre jellemző következő értékeket: $ts(0,2)$, t_{99} , CRI, M10, M100, M300, ame-

lyet az I. fejezet I-1b) és az I-2. pont szerint határoztunk meg.

$T_s(0,2)$, amelyet percekben adunk meg, a szilárdulás kezdetének idejére jellemző szám; a t_{99} , amelyet szintén percekben adunk meg, a szilárdulás végére jellemző szám, a CRI, amelyet perc^{-1} egységben adunk meg, a szilárdulás sebességére jellemző index.

5. táblázat

A készítmény száma	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$t_s(0,2)$ min	1,2	1,2	2	2	1	1,2
t_{99} (min)	56	30	27	29	30	33
CRI (min^{-1})	1,82	3,47	4,00	3,70	3,45	3,14
M10 (MPa)	0,93	1,26	1,65	1,40	1,42	1,55
M100 (MPa)	3,20	3,76	4,18	3,87	4,22	4,82
M300 (MPa)	9,87	10,98	11,85	10,83	12,0	13,59

Az előző példákhoz hasonlóan azt tapasztaljuk, hogy a találmány elősegíti, hogy a készítmények jobban szilárdulnak, mint az összehasonlító minta esetén. Ugyancsak megfigyelhető, hogy a szilárdulás kinetikája lényegesen felgyorsul a találmány szerinti készítményeknél. Másrészt a mechanikai tulajdonságok is lényegesen jobbak a találmány szerint, az M10, M100, M300 feszültség szempontjából, az M10 esetén a javulás 30-80 %, az M100 esetén 20-50 %.

4. példa

Ebben a példában a találmány előnyeit mutatjuk be abban az esetben, amikor változtatjuk a novolak gyanta arányát egy kénre vulkanizálódó kaucsuk készítményben, amely fémerősítőhöz ragasztható.

A következő összetételű alapkészítményt alkalmazzuk (az összetételt pce-ben adjuk meg):

természetes kaucsuk	:	100
N326 grafit	:	60
cink-oxid	:	7
sztearinsav	:	1
antioxidáns	:	1
kén	:	4
vulkanizálás gyorsító	:	0,8
kobaltsó	:	1

Ebben a készítményben

- az antioxidáns és a vulkanizálás-gyorsító azonos a 3. példában alkalmazottakkal;
- a kobaltsó kobalt-naftenát.

Ehhez az alapkészítményhez hozzáadjuk a novolak gyantát, a keményítőt és adott esetben propion-amidot. Így a 6. táblázatban feltüntetett összetételű készítményeket kapjuk (az arányokat pce-ben adjuk meg).

6. táblázat

A készítmény száma	15.	16.	17.	18.
novolak gyanta	4	4	3	3
keményítő	3	3	2,25	2,25
propion-amid		2	1,5	1

A 16-18. számú készítmény a találmány szerinti, a 15. számú készítmény az összehasonlító minta.

A 15-18. számú készítmények reogramját a 4. ábrán tüntetjük fel. Az ábrán az abszissza és az ordináta ugyanaz, mint a 2. ábrán, a C15-C18 görbe a 15-18. számú készítménynek felel meg.

A 7. táblázatban megadjuk a készítmények égetés utáni reometriai jellemzőit, a 8. táblázatban pedig a húzási vizsgálat után kapott mechanikai tulajdonságokat.

7. táblázat

A készítmény száma	15.	16.	17.	18.
$t_{s(0,2)}$ min	1,5	2	3	3
t_{99} (min)	48	26	25	25
CRI (min^{-1})	2,15	4,17	4,35	4,54

8. táblázat

A készítmény száma	15.	16.	17.	18.
M10 (MPa)	1,23	1,84	1,38	1,29
M100 (MPa)	3,80	5,03	4,45	4,17
M300 (MPa)	10,20	12,66	12,00	11,55
szakítási nyúlás ‰	350	330	380	370
szakítószilárdság (MPa)	17,4	18,7	20,5	19,0

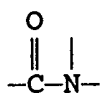
A 4. ábrából, valamint a 7. és 8. táblázatból a következő megállapításokat tehetjük:

- A C15 és C18 jelű görbe szomszédos, ez azt jelenti, hogy a szilárdulási hozamok analógok, annak ellenére, hogy a találmány szerinti 18. számú készítményben a novolak gyanta tartalom lényegesen kisebb, mint a 15. számú összehasonlító készítményben. A 18. számú készítmény t_{99} ideje lényegesen kisebb, mint ugyanez az idő a 15. számú készítménynél, a CRI szilárdulási sebességi index pedig sokkal magasabb, mint a 15. számú készítménynél.
- A C16 és C17 jelű görbéből látható, hogy nőtt a szilárdulási hozam és a szilárdulás sebessége, annak ellenére, hogy a 16. és 17. számú készítmény ugyanannyi novolak gyantát tartalmaz, mint a 15. számú készítmény vagy annál kevesebbet.
- A 15. számú készítményhez viszonyítva azt tapasztaljuk, hogy a találmány szerinti készítmények esetén megnő az M10, M100, M300 modulusz és megnő a szakítószilárdság. A szakítási nyúlás valamennyi készítménynél hasonló érték.

- A találmány lehetővé teszi tehát a készítményekben a novolak gyanta mennyiség csökkentését, miközben a kapott készítmények mechanikai tulajdonságai legalább olyan jók, mint az összehasonlító készítményé.

5. példa

A példában összehasonlítjuk a találmány szerinti készítményt olyan találmányon kívül eső készítményekkel, amelyek adott esetben



csoport mentes vulkanizálás gyorsító szert tartalmaznak, és amelyek nem tartalmaznak kaucsuk térhálósítást elősegítő szert.

A következő összetételű alapkészítményt alkalmazzuk: (az arányokat pce-ben adjuk meg):

- természetes kaucsuk : 100
- N326 grafit : 60
- novolak gyanta : 4
- keményítő : 3

Ehhez az alapkészítményhez a 9. táblázatban feltüntetett vulkanizálás gyorsítókat adjuk (az arányokat pce egységben adjuk meg):

9. táblázat

A készítmény száma	19.	20.	21.	22.
difenil-guanidin		1		
di-o-tolil-guanidin			1	
propion-amid				1

A 19-22. számú készítményt állítjuk így elő, amelyek közül csak a 22. számú felel meg a találmánynak, a 19. pedig az alapösszetételnek.

Az ezen készítményeknek megfelelő reogramokat az 5. ábrán mutatjuk be, itt az abszissza és az ordináta ugyanaz, mint a 2. ábrán, a C19-C22 jelű görbe pedig sorrendben megfelel a 19-22. számú készítménynek.

A 10. táblázatban adjuk meg a reometriai nyomatókat, amelyet 60 perc-ig 150 °C-on végzett melegítés után mérünk. A nyomatókat newton-méterben fejezzük ki.

10. táblázat

A készítmény száma	19.	20.	21.	22.
reometriai nyomatók 60 perc után (newton·méter)	2,94	2,41	2,25	4,86

Az 5. ábrán látható, hogy a találmány szerinti 22. számú készítmény esetében a gyanta kondenzációjának sebessége sokkal nagyobb, mint a többi készítményeknél, a 10. táblázatból pedig látható, hogy a reometriai nyomatók, vagyis a gyanta kondenzációjának hozama szintén nagyobb ennél a készítménynél, mint a többinél. Ugyancsak tapasztalható, hogy a 20. és 21. jelű készítménynél, amelyek ugyan nem felelnek meg a találmánynak, de tartalmaznak vulkanizálás-gyorsítókat, a gyanta kondenzáció sebessége kisebb, mint az összehasonlító 19. számú készítménynél, valamint hogy a 20. és 21. készítmények reometriai nyomatóka ugyancsak kisebb, mint az összehasonlító 19. készítmény-



nél.

A szakirodalomból ismert, hogy a guanidinek aktiválják a dién-elasztomerek kénnel való vulkanizálását, ugyanúgy, ahogy például az amidok (lásd "Relationship between constitution and action of accelerators", Th. Kempermann, International Polymer Science and Technology, 5. kötet, 5, 1978, T/34-T/42. oldal).

Ezért meglepetéssel tapasztaljuk az 5. példa alapján, hogy a 20., 21. jelű készítményekben a guanidineknek nincs olyan pozitív hatása, mint a 22. számú készítményben a propion-amidnak a novolak gyanta kondenzációja sebességére és hozamára.

6. példa

Ebben a példában bemutatjuk a találmány alkalmazását olyan készítmények esetén, amelyekben a kéntől eltérő kaucsuk térhálósító szer van. A 11. táblázatban feltüntetett összetételű készítményeket állítjuk elő (az arányokat pce egységekben adjuk meg):

1. táblázat

A készítmény száma	23.	24.	25.	26.
természetes kaucsuk	100	100	100	100
N326 grafit	60	60	60	60
novolak gyanta			4	4
dikumil-peroxid	1,4	1,4	1,4	1,4
propion-amid		2		2
keményítő			3	3

A dikumil-peroxid ismert térhálósítószer kaucsukhoz. Egyedül a 26. számú készítmény a találmány szerinti, a 24., 25. tartalmaz egy vagy több találmány szerinti komponenst, de nem valamennyit, a 23. számú készítmény pedig az összehasonlító minta.

A készítményeknek megfelelő reogramokat a 6. ábrán tüntetjük fel. Itt az abszissza és az ordináta ugyanaz, mint a 2. ábrán, a C23-C26 jelű görbe pedig sorrendben megfelel a 23-26. jelű készítménynek.

A 60 perc 150 °C-os kezelés után mért reometriai nyomatókat (newton·méter) a 12. táblázatban adjuk meg.

12. táblázat

A készítmény száma	23.	24.	25.	26.
reometriai nyomatók 60 perc után (newton·méter)	5,42	5,42	9,94	12,31

A 6. ábra görbéi és a 12. táblázat azt mutatják, hogy a találmány szerint (26. készítmény) lényegesen jobb szilárdulás érhető el, mint a többi, találmánynak nem megfelelő készítmény esetén.

7. példa

A példa célja, hogy megmutassa, hogy a találmány lehetővé teszi, hogy két egymással érintkező kaucsuk készítmény között egy vagy több találmány szerinti termék (novolak gyanta, keményítő, b) vegyület) migrációja révén menjen végbe szilárdulás.



A következő összetételű készítményeket állítjuk elő (az arányokat pce egységben adjuk meg):

természetes kaucsuk	:	100
N326 grafit	:	60
cink-oxid	:	7
sztearinsav	:	0,5
antioxidáns	:	1
kén	:	4
vulkanizálás gyorsító	:	0,8
kobaltsó	:	1
novolak gyanta	:	lásd 13. táblázat
keményítő	:	lásd 13. táblázat
propion-amid	:	lásd 13. táblázat

13. táblázat

A készítmény száma	27.	28.	29.	30.
novolak gyanta	0	4	0	0
keményítő	0	0	3	3
propion-amid	0	0	0	1

Az antioxidáns, a vulkanizálás gyorsító és a kobaltsó ugyanaz, mint a 4. példában.

Egyik kezdeti készítmény sem felel meg a találmánynak, a 27. jelű készítmény az összehasonlító minta.

Ezután öt mintát készítünk a következő módon:

Két egyenként 2,5 mm vastag, 100 mm széles és 250 mm

hosszú lemezt egymásra helyezünk. Így egy 5 mm vastag téglatestet kapunk, amelyet normál körülmények között (23 ± 2 °C, 50 ± 5 % relatív nedvességtartalom, atmoszférikus nyomás) 24 órán keresztül állni hagyunk, majd 60 percig 15 °C-on vulkanizálunk.

Az így kapott minták a következő készítményekből állnak:

- 1. számú minta: 27. és 28. készítmény,
- 2. számú minta: 27. és 29. készítmény,
- 3. számú minta: 27. és 30. készítmény,
- 4. számú minta: 28. és 29. készítmény,
- 5. számú minta: 28. és 30. készítmény.

Vulkanizálás után meghatározzuk az M10 feszültséget (az I. fejezet 2. pontja szerint) a következő készítményeknél, az egyes mintákat a két készítmény közötti határfelülelettől 1 mm-re vettük:

- 1. számú minta: 28. készítmény,
- 2. számú minta: 29. készítmény,
- 3. számú minta: 30. készítmény,
- 4. számú minta: 29. készítmény,
- 5. számú minta: 30. készítmény.

Az eredményeket a 14. táblázatban tüntetjük fel.

14. táblázat

A minta száma	1.	2.	3.	4.	5.
A minta összetétele					
A készítmény száma	27	27	27	28	28
A készítmény száma	28	29	30	29	30
A vizsgált készítmény száma	28	29	30	29	30
M10 (MPa)	0,95	1,03	1,18	1,25	1,45

Az M10 értékek változása azt mutatja, hogy a 4. és 5. számú minta esetén migráció történt a novolak gyanta a 28. készítményből a 29. készítmény felé migrált (ez a 4. számú minta esete), az 5. minta esetén pedig a 28. készítményből a 30. készítmény felé migrált. A 4. számú mintában a 29. készítmény a gyanta migrálása után nem felel meg a találmánynak, mivel nem tartalmaz propion-amidot. Ezzel szemben az 5. számú mintában a 30. készítmény, miután a gyanta a 28. készítményből migrált, a találmánynak megfelelővé vált, hiszen ekkor tartalmazza a találmány szerinti három komponenst, és nagyobb az M10 feszültsége, mint a 4. számú mintánál.

Lehetségessé válik tehát, hogy találmányunkat úgy is megvalósítsuk, hogy a találmány szerinti három komponens valamelyikének migrálását váltsuk ki, például a novolak gyantáét, egy olyan készítménybe, amely eredetileg nem tartalmazta ezt a komponenst vagy csak igen kis mennyiségben tartalmazta, amely azonban tartalmazta a találmány szerinti másik két komponenst (a keményítőt és a b/ vegyületet), így tehát lehetővé válik, hogy egy készítménynek égetés után szabályozzuk a szilárdsá-

gát, úgy, hogy a szilárdítandó készítménnyel érintkezésben lévő egy vagy több egyéb készítményben különböző novolak gyanta mennyiséget alkalmazunk. Ezt az eljárást fel lehet használni például arra, hogy egy gumiabroncs különböző helyein a kaucsukkeverék szilárdságát a gyártás során változtatjuk meg.

Az eredmény ugyanez akkor is, ha a migrálás a keményítővel és/vagy a b) vegyülettel és/vagy egy olyan reagenssel történik, amely b) vegyületet tud szolgáltatni.

8. példa

A példa célja a találmány által nyújtott előny bemutatása egy kaucsukkészítmény termooxidáns öregedésénél.

A következő összetételű készítményeket állítjuk elő (az értékeket pce-ben adjuk meg):

természetes kaucsuk	:	100
N326 grafit	:	60
cink-oxid	:	7
sztearinsav	:	0,5
novolak gyanta	:	változó
		(lásd 15. táblázat)
antioxidáns (*)	:	1
kén	:	változó
		(lásd 15. táblázat)
vulkanizálás gyorsító (**)	:	0,8
keményítő	:	változó
		(lásd 15. táblázat)
kobalt-naftenát	:	1

ϵ -kaprolaktám

: változó

(lásd 15. táblázat)

(*) N-1,3-dimetil-butyl-N'-fenil-para-fenilén-diamin;

(**) N-oxidietilén-2-benzotiazil-szulfénamid.

A 15. táblázatban megadjuk a különböző novolak gyanta, kén keményítő és ϵ -kaprolaktám értékeket pce egységben.

15. táblázat

A készítmény száma	31.	32.	33.
novolak gyanta	4	4	3
keményítő	3	3	2,25
ϵ -kaprolaktám	0	3,1	2,3
ként	4	2,5	3

A 32. és 33. jelű készítmény a találmány szerinti, a 31. készítmény összehasonlításul szolgál.

Égetés után a következő jellemzőket határozzuk meg: M10, M100, szakítószilárdság, szakítási nyúlás. A meghatározásokat az I. fejezet 2. pontja szerint végezzük a következő eltérésekkel:

- Égetés utáni kezdeti állapot:

A mintákat 150 °C-on változó időtartamig vulkanizáljuk.

A meghatározásokat a vulkanizált mintákon végezzük.

A vulkanizálási időt és a kapott értékeket (kezdeti tulajdonságok) az egyes meghatározásokra a 16. táblázatban tüntetjük fel.

16. táblázat

Kezdeti tulajdonságok			
A készítmény száma	31.	32.	33.
vulkanizálási idő (min)	75	40	40
M10 (MPa)	1,26	1,51	1,33
M100 (MPa)	3,85	3,84	3,95
szakítási nyúlás %	300	360	390
szakítószilárdság (MPa)	16,9	20,8	21,9

- A termooxidációs öregedés utáni állapot:

A mintákat azonos módon vulkanizáljuk, mint korábban (vagyis 150 °C-on, a 16. táblázatban megadott időtartamig), a meghatározásokat azonban egy levegőn 75 °C-on 14 napon keresztül történő öregítés után végezzük el.

A kapott eredményeket, valamint az eltéréseket (%-ban) a 16. táblázatban M10-re és M100-ra megadott kezdeti értékekhez képest a 17. táblázatban tüntetjük fel.

17. táblázat

Tulajdonságok levegőn 75 °C-on 14 napon keresztül történő öregítés után			
A készítmény száma	31.	32.	33.
M10 (MPa) %-os változás	1,7 35	1,78 18	1,75 31
M100 (MPa) %-os változás	6,7 74	5,6 46	6,3 59
szakítási nyúlás %-ban	120	170	160
szakítószilárdság (MPa)	9,6	12,7	13,3

A 16. és 17. táblázat tanulmányozása után a következő megjegyzéseket tehetjük:

- Kezdeti állapot:

A találmány lehetővé teszi a kén mennyiségének csökkentését, miközben hasonló vagy nagyon hasonló M10 és M100 értékek érhetők el, mint az összehasonlító készítménnyel, vagyis a kapott szilárdságok összemérhetők.

Másrészt megállapítható, hogy a szakítási nyúlás és a szakítószilárdság mindig nagyobb a találmány szerint.

- Öregítés utáni állapot:

A találmány lehetővé teszi az M10 és M100 értékeknél a változás (%-ban) nagyon jelentős csökkentését az összehasonlító készítményhez képest, vagyis ez azt jelenti, hogy a találmány szerinti készítmények sokkal stabilabbak szilárdság szempontjából, mint az összehasonlító készítmény ezen termo-oxidációs öregítés során. Másrészt a szakítási nyúlás és a

szakítószilárdság érték lényegesen magasabb a találmány szerint, mint az összehasonlító készítménynél.

9. példa

A példa célja annak bemutatása, hogy a természetes kaucsukon kívül egyéb kaucsukok is használhatók a találmány szerint.

Ugyanazt az alapkészítményt alkalmazzuk, mint a 2. példában, azzal az eltéréssel, hogy 100 tömegrész természetes kaucsuk helyett 100 tömegrész SBR kaucsukot (butadién-szirol kopolimer, amely 25 % sztirolt tartalmaz) használunk.

Ebből az alapkészítményből, amelyet 34-es készítménynek jelölünk, állítjuk elő a találmány szerinti 35. készítményt, amely 2 pce sztearamidot tartalmaz.

A két készítményt reometriásan jellemezzük az I. fejezet I-1a) pontja szerint.

A 34. készítménynél kapott C34 és a 35. készítménynél kapott C35 görbét a 7. ábrán tüntetjük fel, abszissza és az ordináta ugyanaz, mint a 2. ábrán. A görbéből látható, hogy a 35. készítmény esetében a gyanta kondenzáció hozama és sebessége lényegesen nagyobb, mint az összehasonlító 34. készítménynél.

10. példa

Ebben a példában bemutatjuk, hogy az SRF 1500 gyantán kívül egyéb novolak gyanták és a Cyrez 963 keményítőn kívül egyéb keményítők is használhatók a találmány szerint.

A 18. táblázatban megadott összetételű készítményeket

használjuk (az összetételt pce-ben adjuk meg).

18. táblázat

A készítmény száma	36.	37.	38.	39.
természetes kaucsuk	100	100	100	100
N326 grafit	60	60	60	60
SRF 1500 novolak gyanta	4	4		
Penacolite B20 novolak gyanta			4	4
Cyrez 963 keményítő			4	4
Cohedur A keményítő	3	3		
propion-amid	0	1	0	1

Az SRF gyanta és a Cyrez 963 keményítő azonos a korábbi példákban alkalmazottakkal. A Penacolite B20 novolak gyanta, amelyet a Koppers cég forgalmaz, módosított rezorcin/formol előkondenzátum.

A Cohedur A keményítő, amelyet a Bayer cég forgalmaz, különböző, korábban említett (I) általános képletű vegyület vagy ilyen vegyület oligomerje keveréke, amelyben kb. 20 tömeg% a hexa(metoxi-metil)-melamin (H3M). A 37. és 39. készítmény a találmány szerinti, a 36. és 38. pedig összehasonlító minta. A készítményeket az I. fejezet I-1a) pontja szerint reometriai módszerekkel jellemezzük.

A 8. ábrán a 36. és 37. készítménynek megfelelő C36 illetve C37 görbét tüntetjük fel, a 9. ábrán pedig a 38. és

39. készítménynek megfelelő C38 illetve C39 görbét mutatjuk be. Mindkét ábrán az abszissza és az ordináta ugyanaz, mint a 2. ábrán.

A 19. táblázatban megadjuk az így kapott maximális nyomatékokat (N·m-ben), továbbá azt az időt (percben), amely alatt a maximumot elérjük.

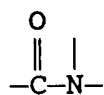
19. táblázat

A készítmény száma	36.	37.	38.	39.
maximális nyomaték (N·m)	2,6	3,9	3,5	4,4
Idő (perc)	>60	30	>60	20

A C36-C39 görbe, valamint a 19. táblázat alapján látható, hogy a találmány szerinti 37. és 39. készítmény esetén a gyanta kondenzáció hozama és sebessége lényegesen nagyobb, mint a 36. és 38. összehasonlító készítménynél.

A találmány szerinti készítmény keményítés előtt előnyösen a következőkkel jellemezhető:

- 100 tömegrész novolak gyantára vagy különböző novolak gyanták elegyére a keményítő vagy a keményítők mennyisége 0,5 és 200 tömegrész, előnyösen 50 és 100 tömegrész közötti;
- 100 tömegrész novolak gyantára vagy különböző novolak gyanták keverékére a b) vegyület (amely egy vagy több



csoportot tartalmaz), vagy a b) vegyületek keveréke, 0,5 és 200 tömegrész, előnyösen 10 és 100 tömeg-

lárdsági stabilitás érhető el, annak köszönhetően, hogy a kénmennyiség csökkenthető az ismert készítményekhez képest, miközben a mechanikai tulajdonságok ugyanolyan jók vagy még jobbak is, mint az ismert készítményéi.

A termooxidációs öregítésnél tapasztalható jó eredmény különösen fontos a gumiabroncsok esetében, amelyek levegővel érintkezve erős felmelegítésnek vannak kitéve, ilyenek főként a kamionok, a polgári védelem és a repülőgépek gumiabroncsai.

A találmányt természetesen nem kívánjuk az említett megvalósítási példákra korlátozni.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás egy vagy több novolak gyantát tartalmazó készítmény keményítésére, **azzal jellemezve, hogy az egy vagy több novolak gyantával együtt**

a) egy vagy több a szubsztituált melaminok csoportjába tartozó keményítőt;

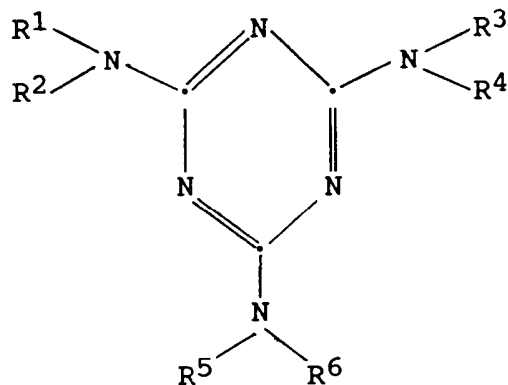
b) egy vagy több legalább egy

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \end{array}$$

képletű csoportot tartalmaznak, ugyanakkor a vegyület metilolcsoporttól és a metilolcsoportnak megfelelő étercsoporttól mentes, és/vagy egy vagy több olyan reagenst alkalmazunk, amely a keményítés körülményei között ilyen vegyületet szolgáltat;

és, hogy ezt vagy ezeket a gyantákat hő hatására kikeményítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy egy vagy több keményítőként egy (I) általános képletű**

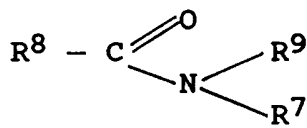


(I)

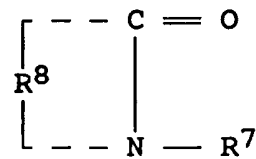
vegyülete, ahol R¹, R², R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése egymástól függetlenül előnyösen hidrogénatom, -CH₂OH, -CH₂OCH₃,

-CH₂OCH₂OCH₃ csoport, és az R¹-R⁶ szubsztituensek közül legalább egy jelentése hidrogénatomtól eltérő.

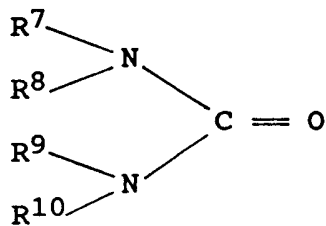
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy b) pontban szereplő vegyületként egy vagy több**



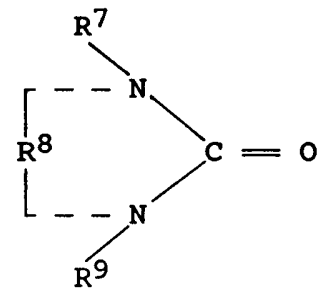
(II)



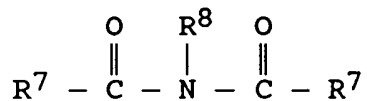
(III)



(IV)

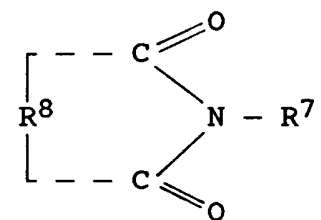


(V)



(VI)

vagy



(VII)

általános képletű vegyület, ahol

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ jelentése előnyösen hidrogénatom vagy alifás, gyűrűs vagy aromás, telített vagy telítetlen szénhidrogén-csoport, ahol R⁷, R⁸, R⁹ és R¹⁰ lehet azonos vagy különböző, azzal a megkötéssel, hogy R⁸ a (III), (V) és (VII) általános képletben hidrogénatomtól eltérő jelentésű, alkalmazunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy keményítőből vagy keményítők keverékéből 0,5-200 tömegrészt alkalmazunk 100 tömegrész novolak gyantához vagy több novolak gyanta keverékéhez.**

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy keményítőből vagy keményítők keverékéből 50-100 tömegrészt alkalmazunk 100 tömegrész novolak gyantához vagy több novolak gyanta keverékéhez.**

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy a b) pontban szereplő vegyületből vagy vegyületek keverékéből 0,5-200 tömegrészt alkalmazunk 100 tömegrész novolak gyantához vagy novolak gyanta keverékhez, oly módon, hogy az egy vagy több b) vegyület jelen van a készítményben vagy abban az egy vagy több ilyen b) vegyületet szolgáltatni képes reagens reakciója után meg tud jelenni.**

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy a b) vegyületből vagy b) vegyület keverékéből 10-100 tömegrészt alkalmazunk 100 tömegrész novolak gyantához vagy több novolak gyanta keverékéhez.**

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy a készítmény egy vagy több kaucsukot tartalmaz.**

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve,**

hogy novolak gyantából vagy novolak gyanták keverékéből 100 tömegrész kaucsukra vagy kaucsuk keverékre vonatkoztatva 1-50 tömegrészt alkalmazunk.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** novolak gyantából vagy novolak gyanta keverékből 100 tömegrész kaucsukra vagy kaucsuk keverékre vonatkoztatva 2-20 tömegrészt alkalmazunk.

11. A 8-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a készítmény tartalmaz egy vagy több kaucsuk vagy kaucsuk keverék térhálósítószerrel és hogy a készítmény szilárdulását hővel idézzük elő, egyidejűleg a gyanta vagy gyanták keményítése és a kaucsuk vagy kaucsukok térhálósítása révén.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** térhálósítószerként ként alkalmazunk.

13. A 11. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** térhálósítószerként peroxidot alkalmazunk.

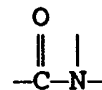
14. A 11-13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy** a készítményt egy vagy több novolak gyanta és/vagy egy vagy több a) keményítő és/vagy egy vagy több b) vegyület és/vagy egy vagy több b) vegyületet szolgáltatni képes reagens migrálásával nyerjük úgy, hogy a migrálás egy másik készítményből származik, és hogy ezután kiváltjuk a

15. Az 1-14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve, hogy gumiköpeny előállításánál alkalmazzuk.**

16. Keményíthető készítmény, amely egy vagy több novolak gyantán kívül a következőket tartalmazza:

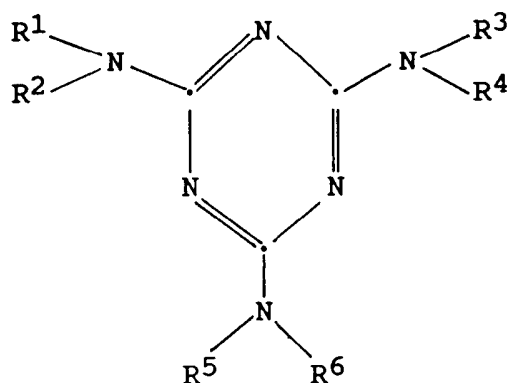
a) egy vagy több a szubsztituált melaminok családjába tartozó keményítő,

b) egy vagy több olyan vegyület, amely egy vagy több



képletű csoportot tartalmaz, és amely mentes metilolcsoporttól és a metilolcsoportnak megfelelő étercsoporttól, és/vagy egy vagy több olyan reagens, amely a keményítés körülményei között képes ilyen vegyületet szolgáltatni.

17. A 16. igénypont szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy az egy vagy több keményítő az (I) általános képlettel**

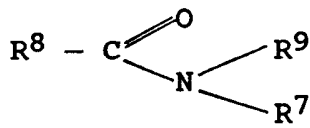


(I)

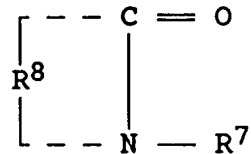
jellemezhető, ahol R¹, R², R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése egymástól függetlenül előnyösen hidrogénatom, -CH₂OH, -CH₂OCH₃, -CH₂OCH₂OCH₃ csoport, és az R¹-R⁶ szubsztituensek közül lega-

lább egy jelentése hidrogénatomtól eltérő.

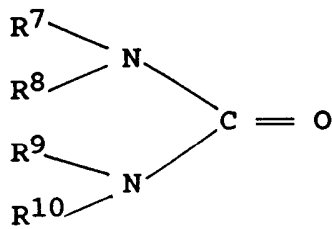
18. A 16. vagy 17. igénypont szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy az egy vagy több b) pontban szereplő vegyület**
a



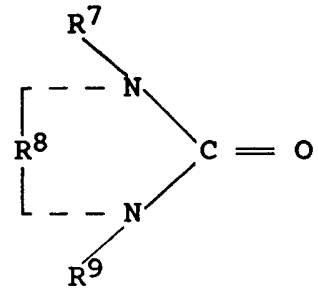
(II)



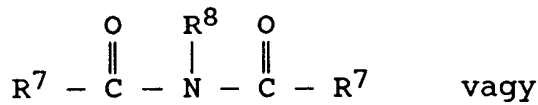
(III)



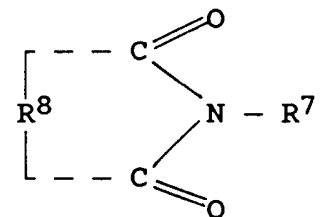
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

általános képlettel jellemezhető, ahol R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} jelentése előnyösen hidrogénatom vagy alifás, gyűrűs vagy aromás, telített vagy telítetlen szénhidrogéncsoport, ahol R^7 , R^8 , R^9 és R^{10} lehet azonos vagy különböző, azzal a megkötéssel, hogy R^8 a (III), (V) és (VII) általános képletben hidrogénatomtól eltérő jelentésű.

19. A 16-18. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy** 100 tömegrész novolak gyantára vagy novolak gyanta keverékre 0,5-200 tömegrész egy vagy több keményítőt tartalmaz.

20. A 19. igénypont szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy** 100 tömegrész novolak gyantára vagy novolak gyanta keverékre 50-100 tömegrész egy vagy több keményítőt tartalmaz.

21. A 16-20. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy** 100 tömegrész novolak gyantára vagy novolak gyanta keverékre 0,5-200 tömegrész b) vegyületet vagy b) vegyület keveréket tartalmaz, az egy vagy több b) vegyület a készítményben jelen van a készítményben az egy vagy több b) vegyületet vagy vegyületeket szolgáltatni képes reagens reakciója után ott képes megjelenni.

22. A 21. igénypont szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy** 100 tömegrész novolak gyantára vagy novolak gyanta keverékre számítva 10-100 tömegrész b) vegyületet vagy b) vegyület keveréket tartalmaz.

23. A 16-22. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy** egy vagy több kaucsukot tartalmaz.

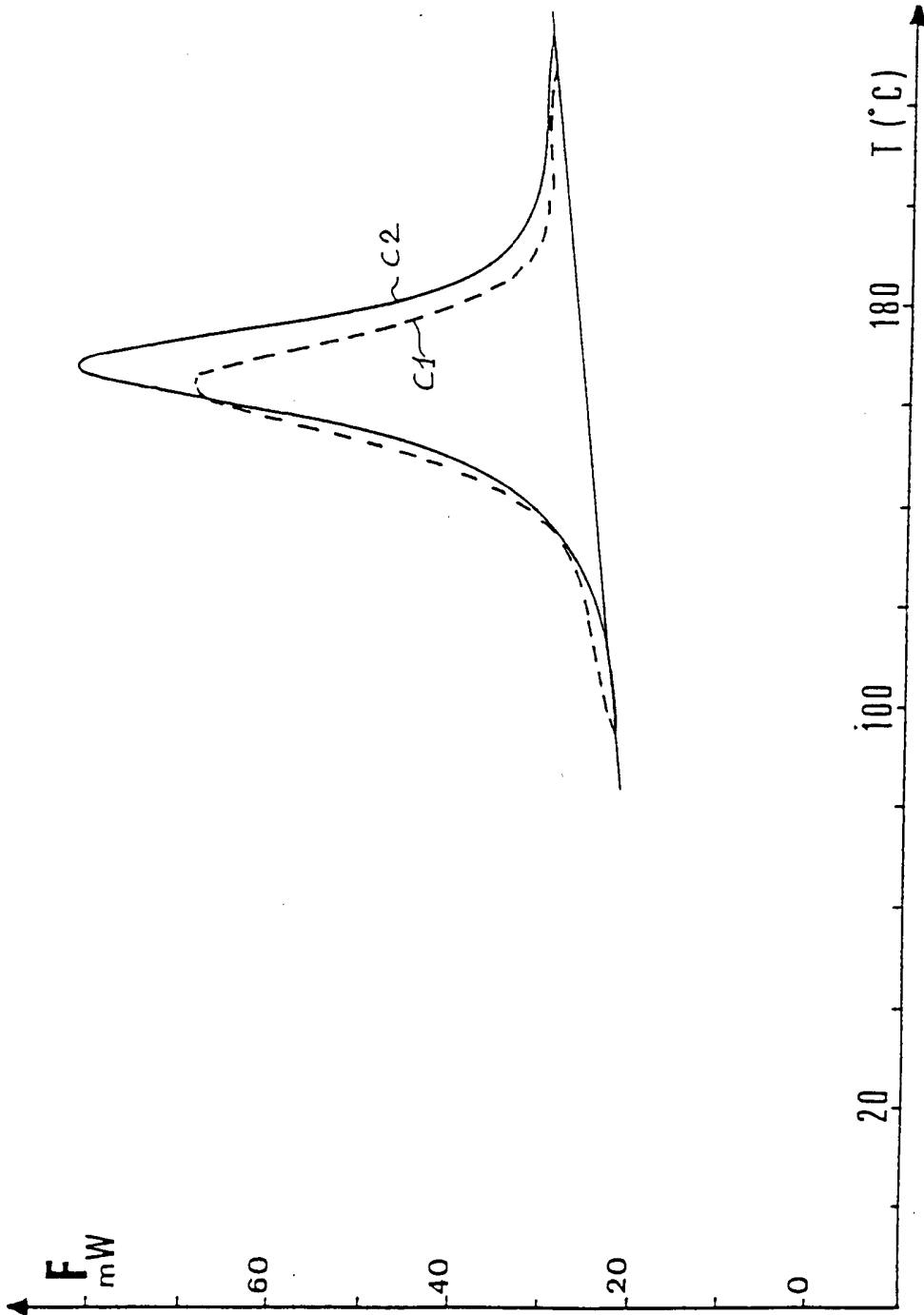
24. A 23. igénypont szerinti igénypont szerinti készítmény, **azzal jellemezve, hogy** 100 tömegrész kaucsukra vagy kaucsuk keverékre vonatkoztatva 1-50 tömegrész novolak gyantát

49/95

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

00001

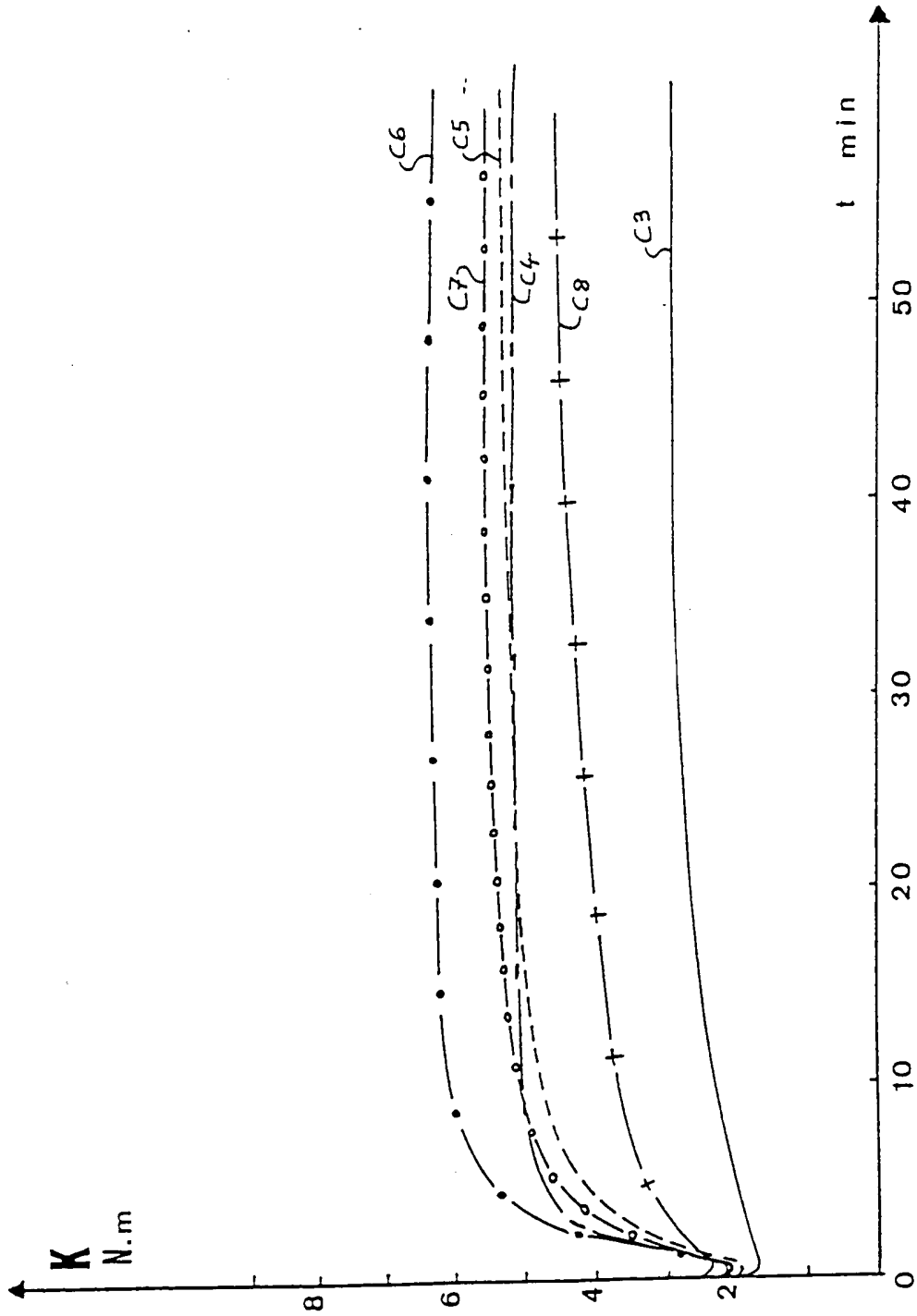
4/9/1



lr

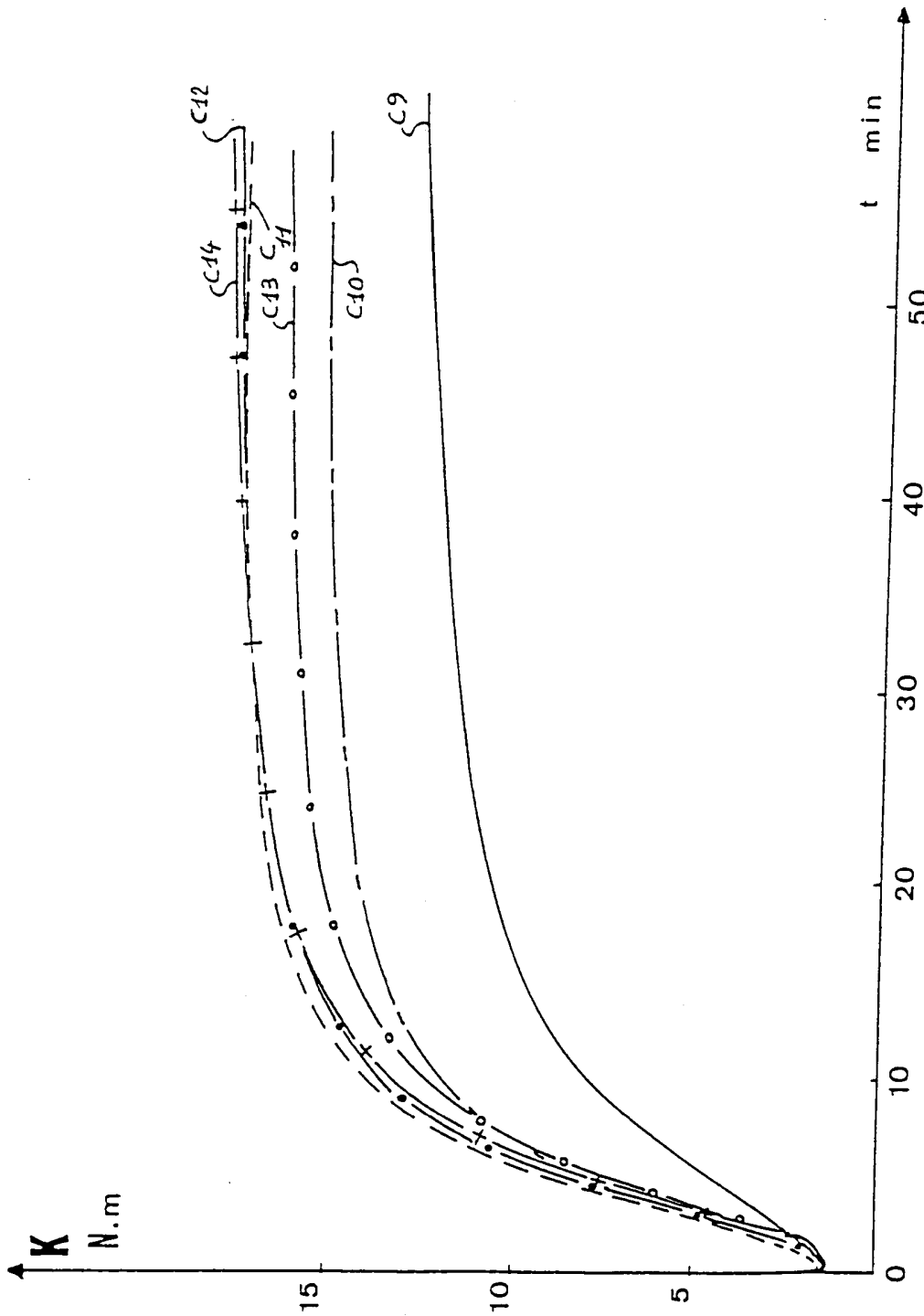
[Handwritten signature]

9/2

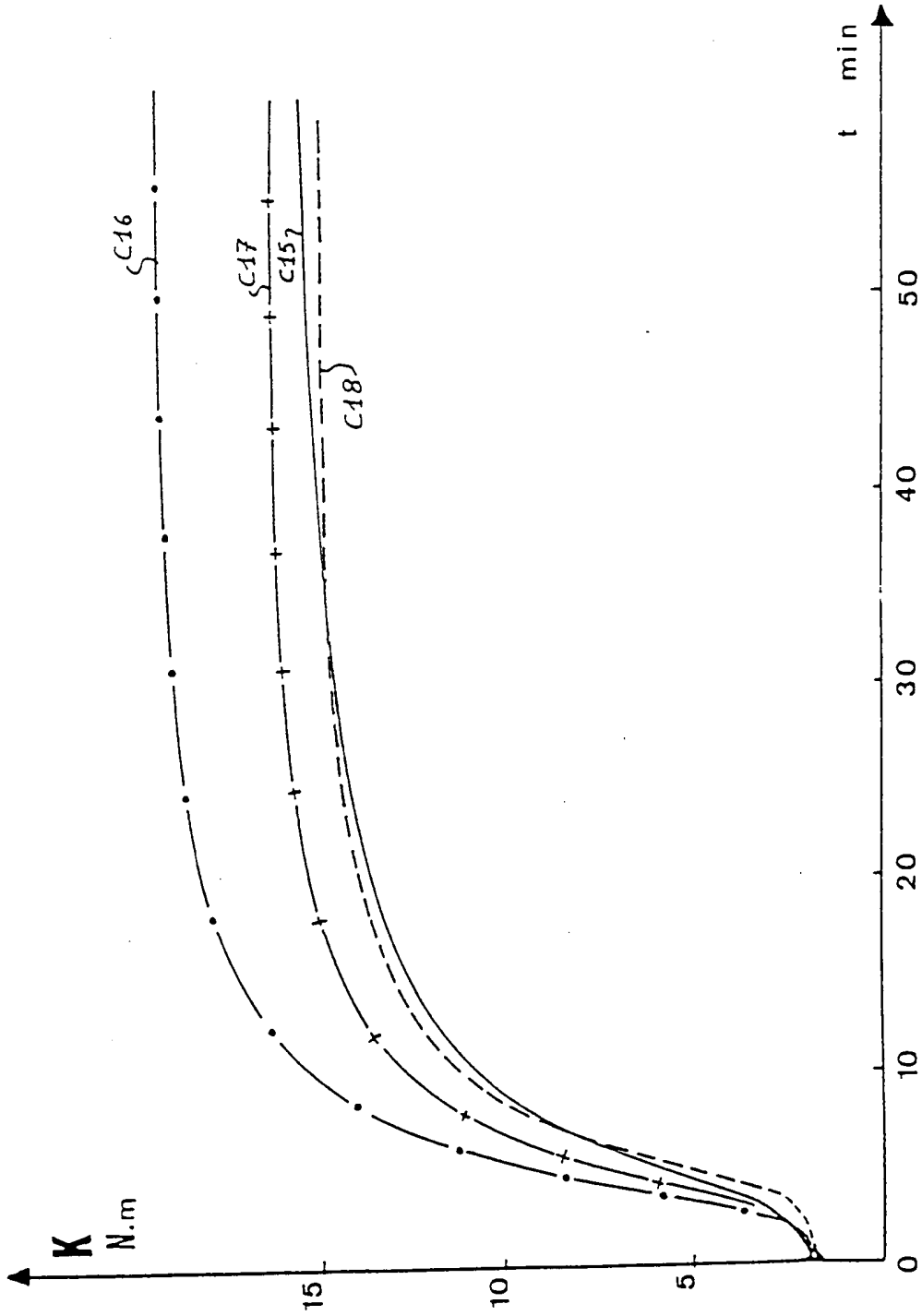


Handwritten signature or initials.

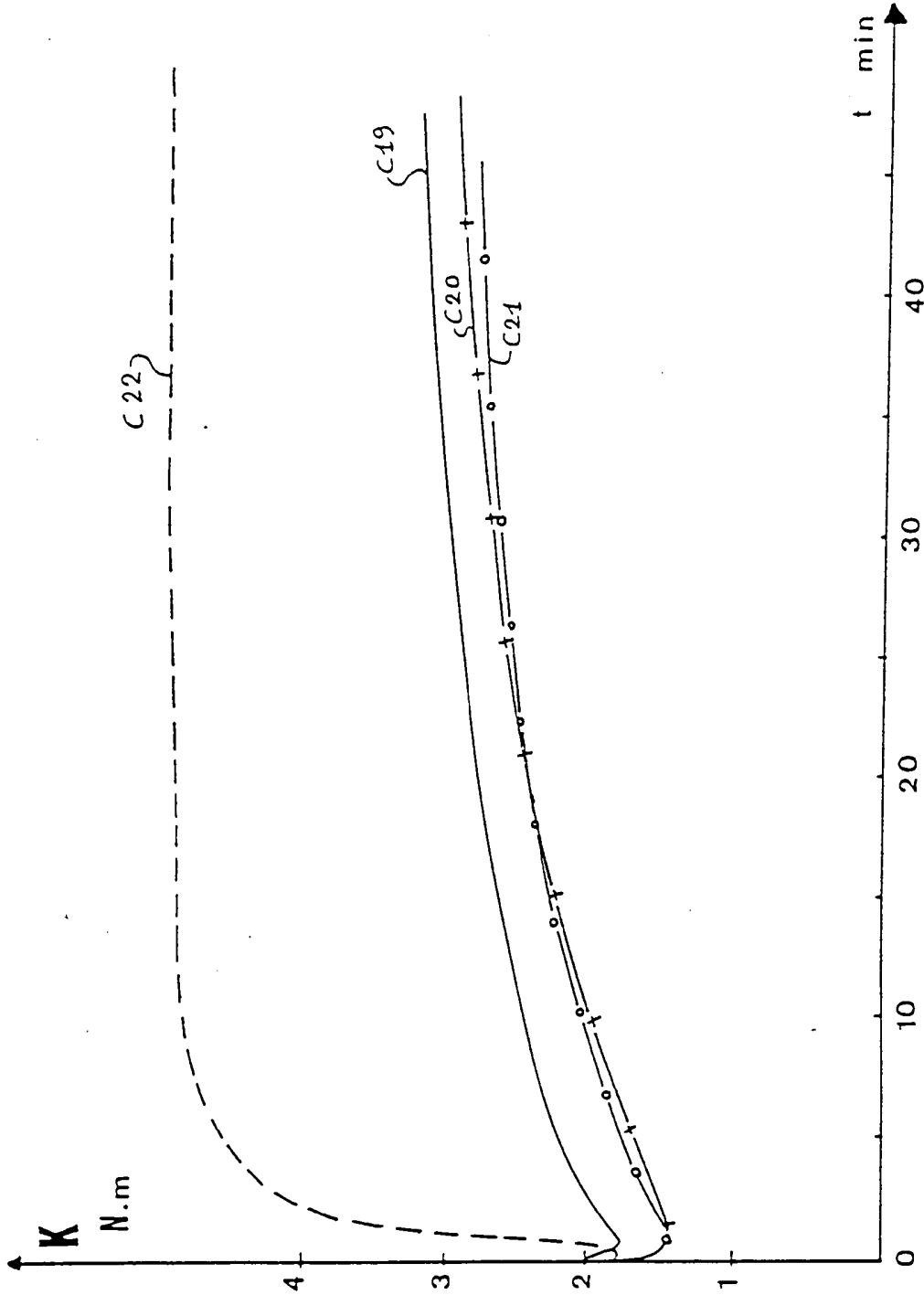
~~13~~9/3



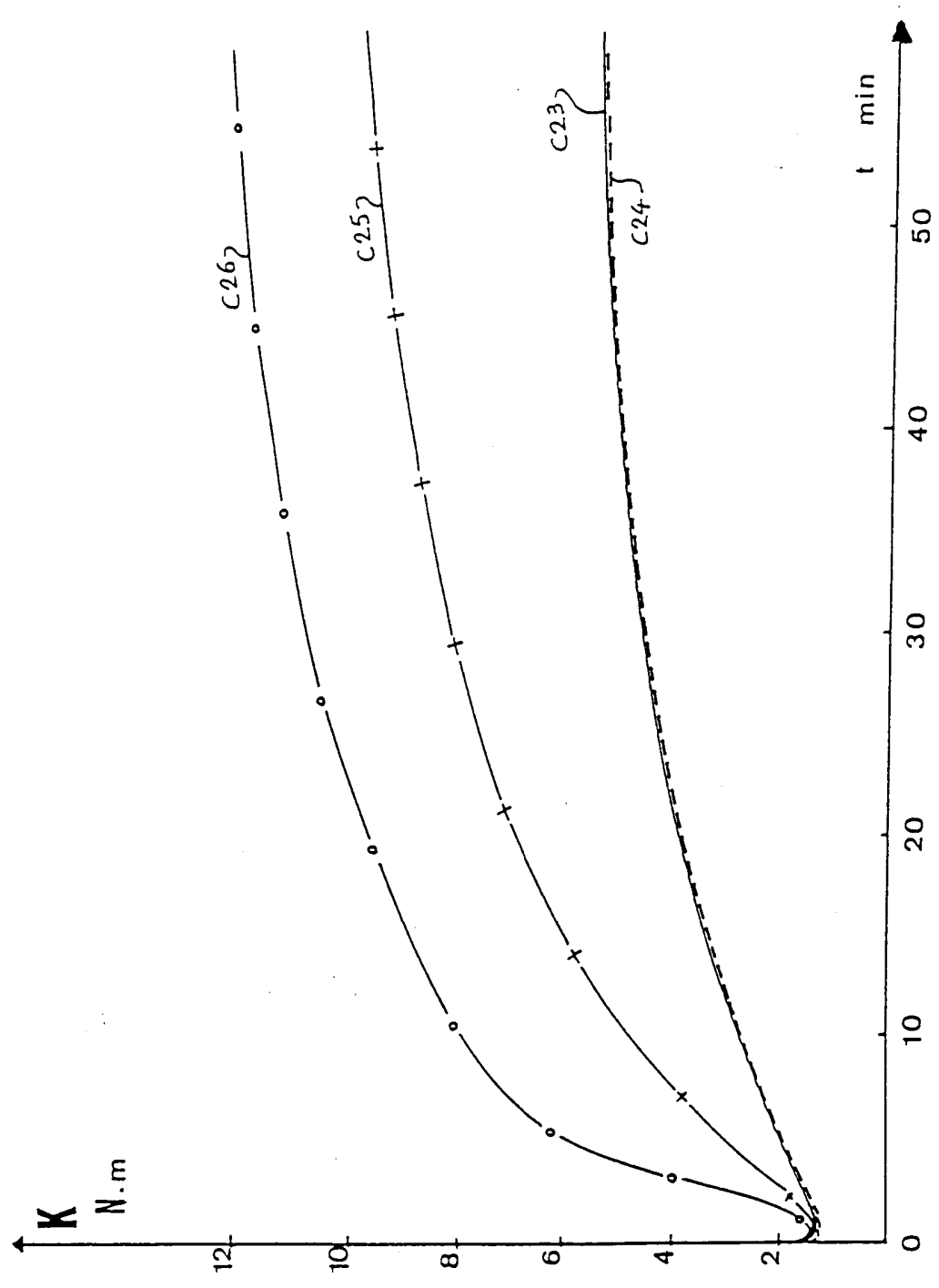
14/9/4



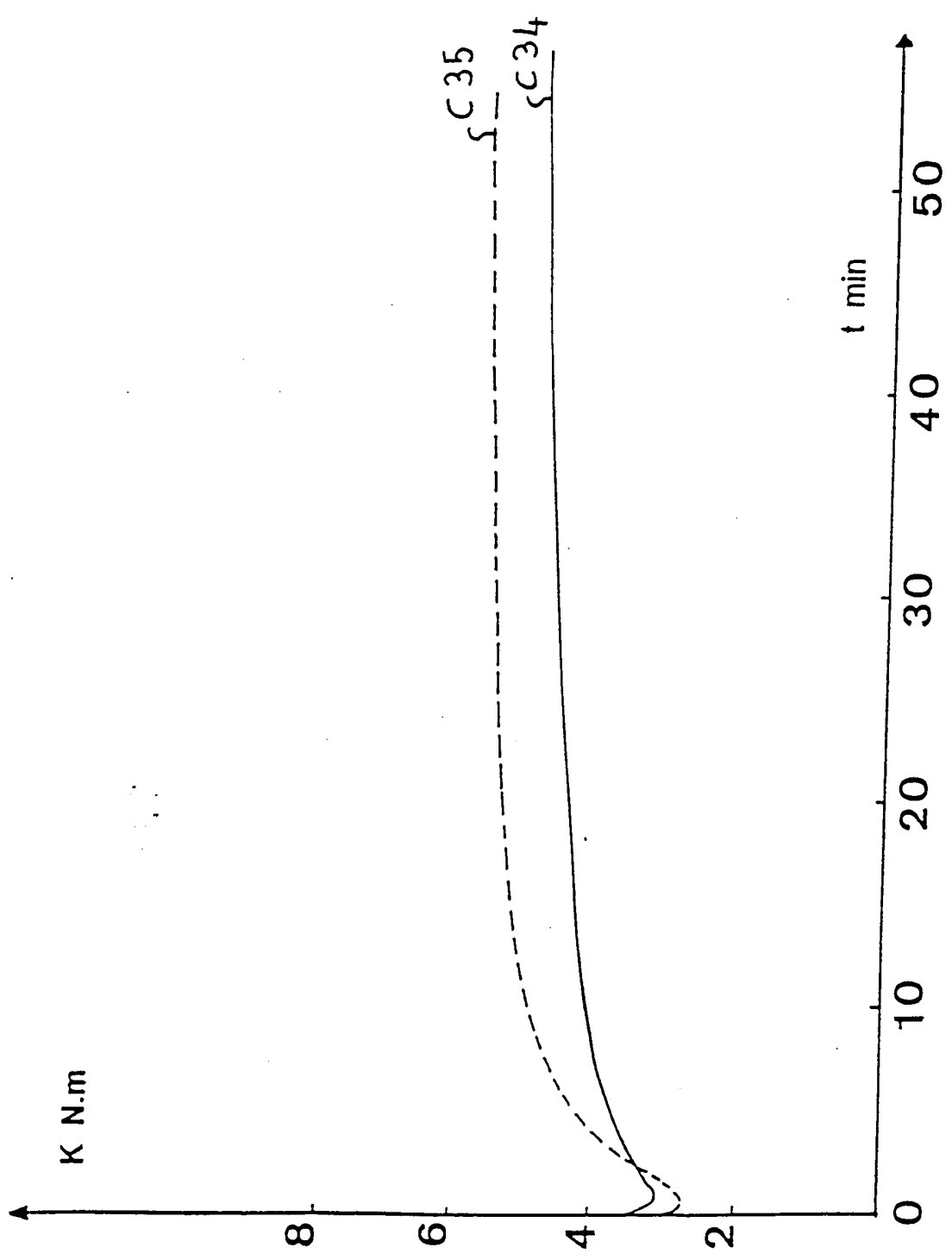
15/19/5



19/6

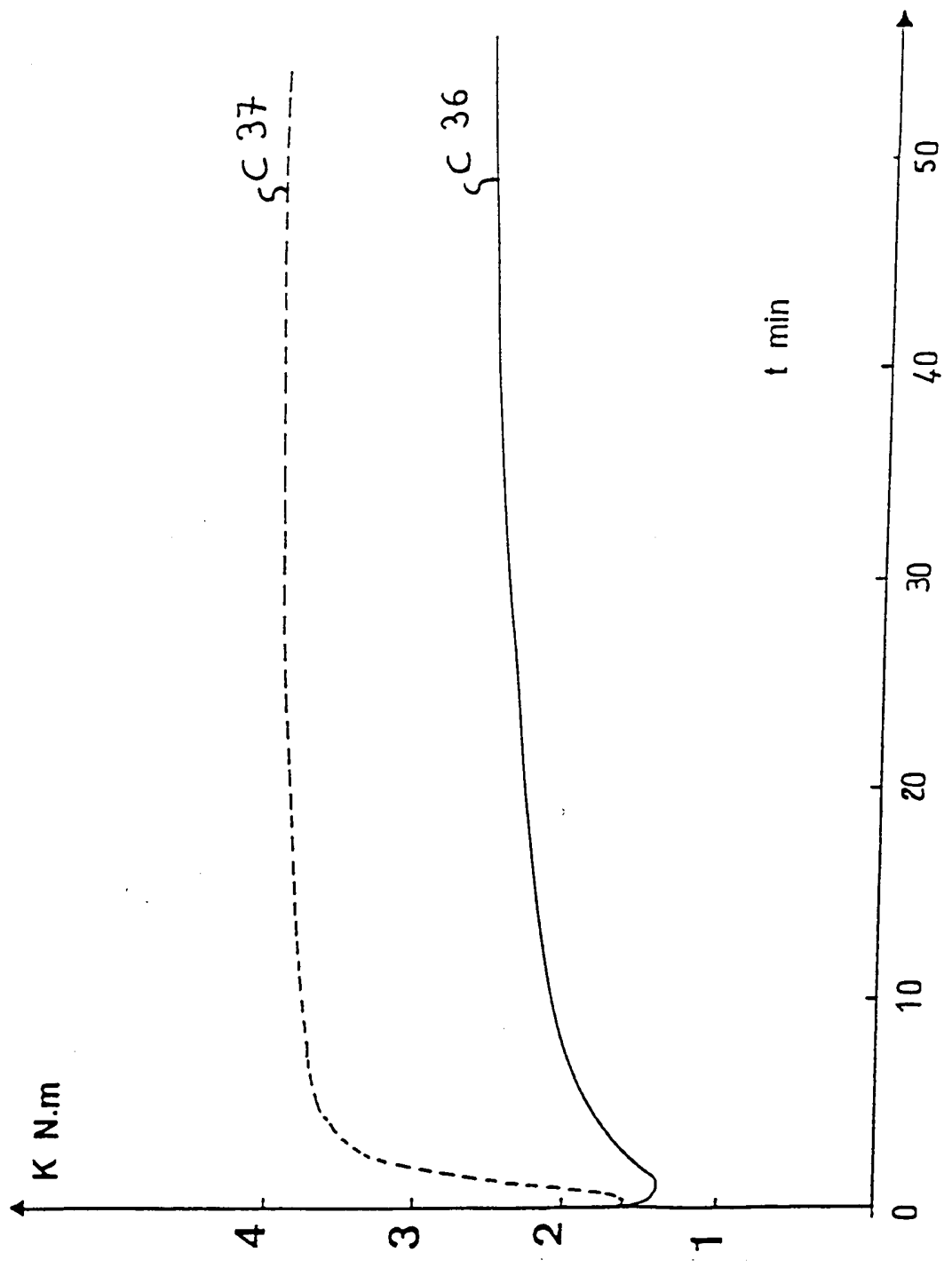


9/7



3081

9/8



9/9

