

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-3441**
(22) Přihlášeno: **16.10.2002**
(30) Právo přednosti: **18.10.2001 DE 2001/10151430**
(40) Zveřejněno: **17.03.2004**
(Věstník č. 3/2004)
(47) Uděleno: **17.05.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **27.06.2007**
(Věstník č. 26/2007)

(11) Číslo dokumentu:

298 124

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08J 3/215 (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 1209193 A2; EP 0900829 A1; EP 0955344 A2.

(73) Majitel patentu:
DEGUSSA AG, Düsseldorf, DE

(72) Původce:
Görl Udo Dr., Recklinghausen, DE
Stober Reinhard Dr., Hasselroth, DE
Schmitt Matthias, Neckargemünd, DE

(74) Zástupce:
Dr. Karel Čermák, Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby kaučukových prášků nebo
granulátů a jejich použití**

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu výroby kaučukových prášků nebo granulátů obsahujících křemičitá a/nebo oxidová plniva z vodných kaučukových emulzí, popřípadě latexů, kysele katalyzovanou koagulací kaučuku s regulovanou hodnotou pH a použití těchto produktů ve vulkanizovatelných kaučukových směsích, v oblasti ochrany životního prostředí jako adsorpčních a absorpčních činidel a rovněž ve stavebnictví jako těsnících hmot.

CZ 298124 B6

Způsob výroby kaučukových prášků nebo granulátů a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kaučukových prášků nebo granulátů a použití kaučukových prášků nebo granulátů obsahujících křemičitá a/nebo oxidová plniva na bázi emulzí kaučukového latexu vysrážením z vodní fáze. Veškeré údaje v popisu, týkající se procent a dílů, jsou míněny jako procenta a díly hmotnostní.

Dosavadní stav techniky

O cíli a účelu použití práškových kaučuků a o možných způsobech jejich výroby byla vydána celá řada publikací a patentů [1 až 4].

Vysvětlení zájmu o předsměsi práškových kaučuků nebo plniv vyplývá bezpochyby ze zpracovatelské techniky gumárenského průmyslu [5]. Tam se vyrábějí kaučukové směsi za vyložení vysokých nákladů na čas, energii a personál. Hlavním důvodem toho je to, že surovina kaučuk je ve formě balíků a během jeho zpracování se musí velká množství aktivních plniv (průmyslové saze, křemičité kyseliny a přírodní plniva) zapracovávat mechanicky do kaučukové fáze a dispergovat.

Tento mechanický proces hnětení se v praxi provádí dávkovým způsobem, to znamená, diskontinuálně ve velkých hnětacích strojích nebo ve válcích zpravidla ve více stupních způsobu.

Aby se tyto nákladné stupně způsobu zjednodušily [2 až 4] nebo, aby se otevřela zcela nová možnost vyvíjení a zavádění nových, kontinuálně pracujících procesů [5, 6], již dlouho se za nejvhodnější uznává technologie práškových kaučuků [7]. Tato kombinuje nutnost již zavedených plniv se zvláštní dávkovací formou volně tekoucího, a tím automaticky dávkovatelného a dopravovatelného prášku nebo granulátu.

Výroba kaučukových prášků nebo granulátů se provádí nezávisle na typu plniva (saze, kyseliny křemičité, přírodní plniva atd.) vysrážením ze směsi suspenze plniva ve vodě a emulze kaučukového latexu snížením hodnoty pH pomocí Brønstedovy a/nebo Lewisovy kyseliny [1 až 4]. Tato výroba se může uskutečňovat diskontinuálně nebo rovněž kontinuálně [8].

Tvorba kaučukového prášku nebo granulátu skládajícího se z polymeru a plniva vyvolaná přidáním kyseliny se může představit jako zachycení (adsorpce) kaučuku na plnivu. Při tom hraje rozhodující roli vzájemné působení mezi povrchem plniva a řetězci kaučuku. Intenzita tohoto vzájemného působení je zase určena rozdíly v polaritě obou výchozích materiálů, a to kaučuku a plniva.

Průmyslové saze a většina běžných druhů kaučuků se považuje za nepolární, to znamená, že mezi nimi existuje silné vzájemné působení, které vede k tomu, že kaučukový prášek nebo granulát skládající se z obou těchto složek lze zpravidla bez obtíží, tedy rovněž bez dalších přísad a opatření vyrobit výše uvedeným srážením.

Křemičitá a oxidová plniva jsou naproti tomu polární. Vzájemné působení mezi těmito plnivy a nepolárními druhy kaučuku je proto velmi slabé. Aby se pomocí těchto produktů vyrobil kaučukový prášek nebo granulát, je tedy nevyhnutně potřebné zvýšit mezi nimi vzájemné působení. To se daří nejjednodušeji hydrofobizací povrchu plniva vhodným hydrofobizačním činidlem. Povrch plniva tím dostává více organický, a tím nepolárnější charakter, čímž se síly vzájemného působení mezi plnivem a kaučukem zvětšují. Pomocí tohoto opatření, které se provádí zpravidla při

výrobě suspenze plniva [9], je možno získat rovněž specificky vhodné produkty s výše uvedenými křemičitými a oxidovými plnivy.

Zatím se vydalo mnoho patentových spisů a publikací, které zahrnují ve svém obsahu tento postup [9]. Tyto popisují jako hydrofobizační činidlo použití organosilanů, které se suspendují ve vodě společně se křemičitým nebo oxidovým plnivem, zejména za přídavného použití fázových prostředků a emulgátorů. Po přidání emulze kaučuku a následném vysrážení pomocí přídavku kyseliny se vytvoří žádaný kaučukový prášek jako suspenze ve vodě. Po mechanickém oddělení největší části procesní vody se produkt suší teplem na zbytkovou vlhkost nižší než 3 %. Při zvýšené teplotě reaguje organosilan s kyselinou křemičitou za vzniku siloxanových vazeb, přičemž se uvolňují velká množství alkoholu, zpravidla ethanolu [10].

Použití organosilanů, zejména sloučenin důležitých z hlediska technologie kaučuku bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfanu, popřípadě bis(triethoxysilylpropyl)disulfanu (TESPT, popřípadě TESPĐ) jako hydrofobizačních činidel pro plnivo v procesu výroby kaučukového prášku v této souvislosti má jistě smysl, protože zejména směsi s vysokým obsahem křemičitých kyselin, které se od počátku devadesátých let více používají ve směších pro běhouny plášťů osobních automobilů, obsahují větší množství výše uvedených organosilanů [11 až 13]. Tím se prostřednictvím použití silanů v procesu výroby práškových kaučuků dosahuje nakonec dvou cílů. Za prvé výroba produktů zvýšením vzájemného působení kaučuku a plniva (hydrofobizace) a za druhé postoupení již silanizovaného plniva v produktu, který může zákazník dále zpracovávat bez nebezpečí uvolňování ethanolu. Právě tato vlastnost produktu snižuje u uživatele počet problémů, které se mají při současném procesu zpracování, a sice při přímém přidávání silanu do hnětacího stroje, ještě řešit. Žádoucí by bylo výrazné zkrácení doby mísení, zabránění uvolňování ethanolu v prostoru mísení a zlepšení obor hodnot z hlediska gumárenské technologie.

Organosilany se v současnosti v důsledku své vysoké ceny, komplexního a časově náročného procesu mísení [14, 15] a uvolňování velkých množství ethanolu [16] používají pouze tehdy, když se požadovaný gumárensko-technologický obor hodnot nemůže nastavit bez použití těchto látek. Zpravidla se při tom jedná o vysoce namáhavé směsi, jako například při použití v oblasti plášťů pneumatik, zejména v běhounech plášťů pneumatik [11 až 13].

U naprosto největší části kaučukových směsí, které obsahují bílá plniva a často rovněž přírodní plniva, se vystačí bez použití organosilanů nebo v nejlepším případě pouze s malými množstvími organosilanů. Jako příklad možno uvést téměř celou oblast podešví obuvi, podlahovin, jednoduchých vytlačovaných výrobků, jako jsou například profily, pásy, hadice a kromě toho výrobky, které se vyrábějí způsobem injekčního formování, jako například těsnění a tvarované výrobky.

Bílá křemičitá a oxidová plniva se používají v gumárenském průmyslu ve velké typové rozmanitosti. Jsou to pyrogenní a vysrážené křemičité kyseliny a křemičitany, jíly, křemičité křídly, křídly hydroxidy, jako je například hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý, a rovněž oxidy, jako je například oxid vápenatý, oxid zinečnatý, oxid hořečnatý a oxid titaničitý. Všechna tato plniva jsou, jak se již uvedlo, polární a při výrobě kaučukového prášku nebo granulátu za použití vodních emulzí nepolárního kaučuku vyžadují hydrofobizaci svého povrchu.

Jestliže se tyto produkty rozdělí podle chemické povahy svého povrchu, potom se mohou rozdělit dvě třídy. Křemičité kyseliny, jíly a křemičité křídly mají na svém povrchu větší nebo menší počet silanových skupin, prostřednictvím kterých se například organosilany mohou přeměňovat za vzniku siloxanových vazeb, čímž se dosahuje hydrofobizace plniva. současně vznikající reakční produkt z plniva a silanu představuje první dílčí stupeň v reakčním průběhu bifunkčního organosilanu při využití pryže. V dalším procesu zpracování směřujícím k hotové technické pryži, konkrétně během vulkanizace, se konečně uskutečňuje reakce silanové funkční skupiny, reaktivní vzhledem ke kaučuku, s kaučukovou maticí za tvorby kovalentních vazeb mezi kaučukem a

plnivem. Jsou to nakonec tyto vazby, které umožňují použití vysoce aktivních křemičitých kyselin ve velmi namáhaných směsích, zejména v oblasti plášťů pneumatik.

5 Křídly, všechny uvedené hydroxidy a oxidy nemají žádné silanolové skupiny, popřípadě v důsledku svého malého N_2 - povrchu mají pouze malý počet silanolových skupin, prostřednictvím kterých by se organosilan mohl chemicky přeměňovat za vzniku siloxanové vazby. Proto nedochází k žádné tvorbě vazeb mezi kaučukem a plnivem, které by mohly významně zlepšit obor hodnot směsí, které tato plniva obsahují. Rovněž zde se z výše uvedeného důvodu opouští od použití organosilanů.

10 Celkem se dá konstatovat, že pro směsi obsahující křemičitá a/nebo oxidová plniva, které k dosažení požadovaného oboru hodnot nevyžadují tvorbu vazeb mezi kaučukem a plnivem, jsou vyhledávané podle cenově příznivé alternativy jednoduché směsi, které působí na plnivo pouze hydrofobizačně, a tím umožňují výrobu kaučukového prášku. U tohoto způsobu uvažování je
15 potom rovněž jedno, do jaké míry použité plnivo má na svém povrchu reaktivní skupiny nebo nikoliv.

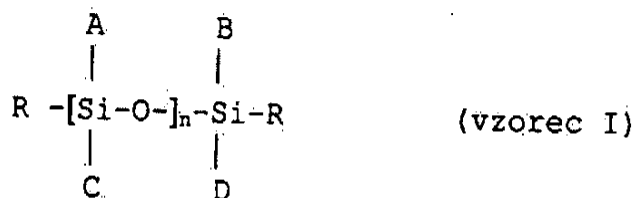
Podstata vynálezu

20

Cílem předloženého vynálezu je způsob výroby kaučukových prášků nebo granulátů, které obsahují křemičitá a/nebo oxidová plniva a které jsou na bázi vodných emulzí kaučukového latexu, vyznačující se tu, že

- 25 a) křemičité a/nebo oxidové plnivo, jedno nebo více hydrofobizačních činidel z třídy polysiloxanů v množství 0,5 až 7 %, zejména 1 až 3 %, vzhledem k plnivu, jeden nebo více neiontových povrchově aktivních tenzidů v množství 0,1 až 2 %, zejména 0,25 až 1 %, vzhledem k plnivu se při 10 až 60 °C, přednostně při teplotě místnosti, suspenduje ve vodě a při tom se nastaví suspenze s podílem pevné složky 0,5 až 15 %, přednostně 5 až 12 %,
 - b) potom se k suspenzi plniva přidá za míchání emulze kaučukového latexu,
 - 30 c) hodnota pH směsi ve vodě se pomocí kyseliny, přednostně kyseliny sírové nebo síranu hlinitého, sníží na hodnotu 2,5 až 7, přednostně na 3,5 až 5,
 - d) vysrážený kaučukový prášek se vhodným způsobem pro oddělování pevné látky od kapaliny oddělí od největší části procesní vody,
 - e) vzniklý filtrační koláč se popřípadě podrobí vhodnému formování a
 - 35 f) práškový nebo granulovaný produkt se vhodným způsobem sušení vysuší na konečnou vlhkost nižší než 3 %.

Jako hydrofobizační činidlo se používá jeden nebo více polysiloxanů následujícího složení:



40

kde

n je 1 až 1000;

45 R je $-(\text{CH}_2)_m-\text{H}$, $\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{H}$, OH, vinyl;

m je 1 až 4;

z je 1 až 4;

$m = z$ nebo $m \neq z$;

A, B, C a D je $-(CH_2)_m-H$, $-O-(CH_2)_z-H$, OH;

A, B, C a D mohou být navzájem stejné nebo odlišné.

5

Sloučeniny popsané vzorcem I se při procesu výroby kaučukových prášků přidávají jednotlivě nebo ve směsi v množství 0,5 až 7 %, přednostně 1 až 3 %, vzhledem k plnivu. Přidávání těchto sloučenin se při tom provádí výhodně během výroby suspenze plniva.

10

Jako povrchově aktivní látky se popřípadě používají neiontové tenzidy zvolené ze souboru zahrnujícího alkoholpolyethylenglykolethery, polyethylenglykolmonomethylethery, fenolpolyethylenglykolethery, alkylfenolpolyethylenglykolethery, alkylfenolpolypropylenglykolethery, samotné nebo ve směsi v množství 0,1 až 2 %, přednostně 0,25 až 1 % vzhledem k plnivu. Přidávání těchto látek se rovněž provádí výhodně během výroby suspenze plniva.

15

Typy kaučuku, které lze použít, jsou všechny typy, které mohou tvořit vodné emulze, jednotlivě nebo ve vzájemné směsi. Přitom je jedno, do jaké míry se jejich výroba (polymerace) provádí přímo ve vodě, a proto zpravidla kaučuk již existuje ve vodě jako emulze, nebo zda se až hotový kaučuk zavádí vhodným způsobem do emulze. Konkrétně tedy přicházejí v úvahu následující důležité druhy kaučuku: přírodní kaučuk, emulze SBR s podílem styrenu 10 až 50 %, akrylonitrilový kaučuk (NBR) s rozdílnými podíly akrylonitrilu, butylkaučuky a halogenbutylkaučuky, ethylenpropylenové kaučuky s terkomponenty a bez nich (EPDM, popřípadě EPM), chloroprenové kaučuky, butadienové kaučuky (BR), butadienstyrenové kaučuky (SBR) vyrobené polymerací v roztoku (L-SBR) a isoprenové kaučuky.

20

25

Obsah sušiny v použitých kaučukových emulzích je obecně 15 až 65 %, přednostně 20 až 30 %.

30

U použitých křemičitých a/nebo oxidových plnivem se jedná o produkty s N_2 -povrchem 0,5 až 700 m^2/g . Uvést lze mezi jiným vysrážené křemičité kyseliny a rovněž křemičitany, rozličné typy jíílů, křemičité křídly, křídly a rovněž hydroxidy a oxidy. Tyto produkty se mohou použít jako část kaučukového prášku, popřípadě granulátu podle vynálezu v množství 10 až 1000 dílů na 100 dílů kaučuku. Plniva se při tom mohou použít jednotlivě nebo ve směsi.

35

Kromě bílých plniv mohou produkty podle vynálezu obsahovat rovněž jiná plniva používaná v gumárenském průmyslu. Nejznámější a nejdůležitější přitom jsou průmyslové saze. K nim patří retortové, plynové, terminální a lampové saze se součinitelem absorpce jodu 5 až 1000 m^2/g , číslem CTAB 15 až 600 m^2/g a číslem DBP 30 až 400 ml/100 g.

40

Podíl stupně plnění v produktu může být 5 až 1000 na 100 dílů kaučuku a připočítává se ke stupni plnění bílých plniv.

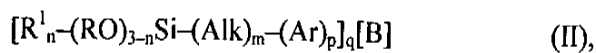
45

U bílých plniv a rovněž u sazí je možné a výhodné plniva brzy odebírat z procesu jejich výroby a přivádět do výroby kaučukového prášku.

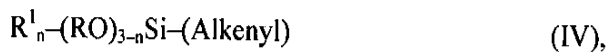
50

Způsob podle vynálezu popisuje výrobu kaučukových prášků nebo granulátů, které obsahují křemičitá a/nebo oxidová plniva bez hydrofobizace plniva pomocí organosilanů. Avšak v některých oblastech využití (například podešve sportovní obuvi vysoce odolné vůči otěru), pro které by se mohly použít produkty podle vynálezu, může být nutné, aby se pro dosažení požadovaného oboru hodnot přidavně do procesu výroby kaučukového prášku přidala malá množství organosilanů. Organosilan však zde neslouží primárně k výrobě kaučukového prášku, nýbrž k pozdějšímu použití. Pro hydrofobizaci plniva, jako předpoklad pro výrobu kaučukového prášku, by bylo použití množství silanu zpravidla také příliš malé.

U organokřemičitých sloučenin se jedná o produkty obecných vzorců II až IV:



nebo



kde

B znamená -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (když q = 1) nebo -Sx (když q = 2),

R a R¹ znamená rozvětvenou nebo nerozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylový zbytek, přičemž všechny zbytky R a R¹ mohou mít stejný nebo odlišný význam, přednostně znamená alkylovou skupinu;

R znamená rozvětvený nebo nerozvětvený C₁-C₄-alkyl, rozvětvenou nebo nerozvětvenou C₁-C₄-alkoxy skupinu;

n znamená 0, 1 nebo 2;

Alk znamená dvojmocný přímý nebo rozvětvený uhlíkový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku,

m znamená 0 nebo 1;

Ar znamená arylenový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku;

p znamená 0 nebo 1 s tou výhradou, že p a n neznamenají současně 0;

x znamená číslo 2 až 8,

Alkyl znamená jednomocný přímý nebo rozvětvený nasycený uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 uhlíku, přednostně se 2 až 8 atomy uhlíku,

Alkenyl znamená jednomocný přímý nebo rozvětvený nenasycený uhlovodíkový zbytek se 2 až 20 atomy uhlíku, přednostně se 2 až 8 atomy uhlíku.

Tyto sloučeniny se mohou do procesu výroby kaučukového prášku přidávat jednotlivě nebo ve směsi společně s polysiloxany v množství 0,2 až 5 dílů, přednostně 0,5 až 1 díl, na 100 dílů kaučuku.

Kaučukové prášky nebo granuláty podle vynálezu mohou kromě uvedených plniv nebo organosilanů popřípadě obsahovat rovněž další v gumárenském průmyslu používané složky směsi v obvyklém množství. Mezi jiným by to bylo minerální změkčovadla na bázi ropy, zinečnaté soli, stearová kyselina, polyalkoholy a polyaminy, ochranné prostředky proti stárnutí, tepla, světla a kyslíku, popřípadě ozonu, vosky, pryskyřice, pigmenty a různé síťovací činidla a také síra.

Kaučukové prášky získané výše uvedeným způsobem výroby nacházející se ve vodě se potom mechanicky oddělují od největší části procesní vody. Pro tento účel se mohou použít na trhu dostupné způsoby. Jako obzvláště výhodné se však osvědčilo použití komorového kalolisu a nasazovací centrifugy.

Po oddělení největší části procení vody může být popřípadě nutné, aby se filtrační koláč podrobil dodatečnému formování. Pro tento účel se osvědčily na trhu obvyklé agregáty pro rozemílání a granulaci filtračního koláče.

- 5 Na závěr se provádí proces tepelného sušení až do zbytkové vlhkosti $\leq 3\%$, přednostně $\leq 1\%$, který se výhodně provádí ve fluidní vrstvě.

- 10 Kaučukové prášky podle vynálezu se používají v gumárenském průmyslu pro výrobu vulkanizovatelných směsí. Přitom se tyto produkty mohou při současném způsobu (hnětací stroj, válce) používat dávkovým způsobem, ale také při nových, kontinuálně pracujících způsobech mísení za příkladného použití směšovacích výtlačných lisů [7, 17].

- 15 Kromě toho produkty podle vynálezu se používají také v oblasti ochrany životního prostředí [18], například pro adsorpci organických nečistot z vody, popřípadě pro adsorpci plynů a par a rovněž ve stavebnictví ve formě těsnicích hmot [19].

Příklady provedení vynálezu

- 20 Suroviny použité pro výrobu kaučukových prášků podle vynálezu.

	E-SBR 1500	emulzní butadienstyrenový latex (BSL) s obsahem styrenu 23,5 %
	Ultrasil 7000	vysoce disperzní kyselina křemičitá s N_2 -povrchem $180\text{ m}^2/\text{g}$ ve formě svého promytého filtračního koláče bez solí (Degussa)
25	Merlipal 1618/25	emulgátor: polyethylenglykolether mastného alkoholu (Condea)
	Si69	bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Degussa)
	Silikonový kaučuk	
	NG 200-80	polydimethylsiloxanol s koncovou hydroxyskupinou (Wacker)
30	Křída	přírodní plnivo CaCO_3

1. příklad

Produkt podle vynálezu na bázi E-SBR/Ultrasil 7000 (50 dsk)

Navážka:

- 35 1616 g emulze E-SBR 1500 (sušina: 21,7 %)
 716 g filtračního koláče Ultrasil 7000 (sušina: 23,3 %)
 0,9 g Marlupal 1618/25
 40 1,75 g silikonového kaučuku NG 200-80

Provedení pokusu:

- 45 Filtrační koláč Ultrasil 7000, Marlupal a silikonový kaučuk se suspendují ve vodě za míchání pomocí zařízení Ultra-Turrax. Hustota suspenze je 6 %. Potom se přidá emulze E-SBR a hodnota pH suspenze klesne na 4,5. Při tom se vysráží požadovaný kaučukový prášek. Oddělí se nakonec na Büchnerově nálevce od největší části vody, protlačí přes síto, při tom se formuje a nakonec se vysuší ve skřínové sušárně na zbytkovou vlhkost 2 %.

- 50 Vznikne produkt (EPR I) jako volně tekoucí, nelepivý prášek. Termogravimetrická zkouška (TGA) poskytla obsah sušiny 50,7 dsk.

2. Příklad

Produkt podle vynálezu na bázi E-SBR/Ultrasil 7000 (80 dsk)/Si68 (1,5 dsk)

5 Navážka:

- 1559 g emulze E-SBR 1500 (sušina: 21,7 %)
 1058 g filtračního koláče Ultrasil 7000 (sušina: 23,3 %)
 2,6 g Marlipal 1618/25
 9,19 g silikonového kaučuku NG 200-70
 10 5,3 g Si69

Provedení pokusu

- 15 Filtrační koláč Ultrasil 7000, Marlipal, silikonový kaučuk a Si69 se suspendují ve vodě za míchání pomocí zařízení Ultra-Turrax. Hustota suspenze je 7 %. Potom se přidá emulze E-SBR a hodnota pH suspenze klesne na 4,3. Při tom se vysráží požadovaný kaučukový prášek. Oddělí se nakonec na Büchnerově nálevce od největší části vody, protlačí přes síto, při tom se formuje a nakonec se vysuší ve skříňové sušárně na zbytkovou vlhkost 2 %.

- 20 Vznikne produkt (EPR II) jako volně tekoucí, nelepivý prášek. Termogravimetrická zkouška (TGA) poskytla obsah sušiny 78,1 dsk.

3. Příklad

25

Produkt podle vynálezu na bázi E-SBK/křída (50 dsk)

Navážka:

- 1616 g emulze E-SBR 1500 (sušina: 21,7 %)
 30 175 g práškové křídly
 1,7 g Marlipal 1618/25
 3,5 g silikonového kaučuku NG 200-80

Provedení pokusu:

35

- Křída, Marlipal a silikonový kaučuk se suspendují ve vodě za míchání pomocí zařízení Ultra-Turrax. Hustota suspenze je 10 %. Potom se přidá emulze E-SBR a hodnota pH suspenze klesne na 4,0. Při tom se vysráží požadovaný kaučukový prášek. Oddělí se nakonec na Büchnerově nálevce od největší části vody, protlačí přes síto, přitom se formuje a nakonec se vysuší ve skříňové sušárně na zbytkovou vlhkost 2 %.

40

Vznikne produkt jako volně tekoucí, nelepivý prášek. Termogravimetrická zkouška (TGA) poskytla obsah sušiny 52,1 dsk.

45

Příklady využití

Gumárensko-technologické zkušební normy:

- 50 Zkouška metru vulkanizátoru DIN 53529/3
 Mooney viskozita DIN 53 523
 Zkouška tahem na zkoušku DIN 53504
 Tvrdost Shore DIN 53 505
 Odolnost proti dalšímu trhání ASTM D 624
 55 Otěr DIN 53 516

1. EPR I (E-SBR 1500/Ultrasil 700 50 disk) ve srovnání s příslušným standardem

a) Receptura

Složky směsi	Standard	EPR I
E-SBR 1500	100	-
EPR I	-	150
Ultrasil 7000 GR	50	-
ZnO	5	5
Kyselina stearová	1	1
PEG 4000	3	3
MBTS	1,2	1,2
MBT	0,7	0,7
DPG	0,5	0,5
Síra	2,0	2,0

5

b) Návod k míšení

Brabender 350 S; 0,345 L; frikce 1:1,11; 60 ot./min, tlak razníku 550 kPa	
1. stupeň 0 až 1' kaučuk 1 až 1,5' ½ kyseliny křemičité, ZnO, kys.stearová, PEG 1,5 až 2' ½ kyseliny křemičité, 2 až 3' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 147 °C 2. stupeň 0 až 0,5' předsměs ze stupně 1, urychlovač, síra 0,5 až 1,5' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 105 °C	1. stupeň 0 až 1' EPR I, ZnO, kys. stearová, PEG 1 až 3' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 150 °C 2. stupeň 0 až 0,5' předsměs ze stupně 1, urychlovač, síra 0,5 až 1,5' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 107 °C

10

c) Obor hodnot z hlediska technologie kaučuku
Vulkanizace: 18 min při 165 °C

Zkušební metoda	Jednotka	Standard	EPR I
ML 1+ 4 (100 °C), 2.st.	-	139	119
T 10 %	min	1,5	2,4
T 90 %	min	3,5	5,4
Mez pevnosti v tahu	MPa	10,2	13,2
Modul 300 %	MPa	3,7	6,3
Poměrné prodloužení při přetržení	%	630	590
Energie při přetržení	J	69,2	83,0
Tvrdost Shore		69	71
Odolnost proti dalšímu trhání			
Die C	N/mm	35	52
Otěr	mm ³	200	177

- 5 Produkt podle vynálezu vede ve srovnání se standardem ke zlepšení viskozity, hodnot pevnosti a pevnosti v tahu a otěru. Zachování zesílení je kromě toho výrazně větší. Použití polysiloxanů slouží proto nejenom k výrobě kaučukových prášků, nýbrž vede rovněž k lepším aplikačním charakteristikám.
- 10 2. EPR II (E-SBR 1500/Ultrasil 7000 (80 disk)/Si 69 (1,5 disk) ve srovnání s příslušným standardem

a) Receptura

Složky směsi	Standard	EPR II
E-SBR 1500	100	-
EPR II	-	180
Ultrasil 7000 GR	80	-
Si69	1,5	-
ZnO	3	3
Kyselina stearová	2	2
6PPD	2,0	2,0
Vosk	1,0	1,0
CBS	1,7	1,7
DPG	2,0	2,0
Síra	1,5	1,5

b) Návod k míšení

Brabender 350 S; 0,345 L; frakce 1:1,11; 60 ot./min, tlak razníku 550 kPa	
1. stupeň 0 až 1' kaučuk 1 až 2' ½ kyseliny křemičité, ZnO, kys.stearová, Si69, 6PPD, vosk 2 až 3' ½ kyseliny křemičité 3 až 4' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 144 °C 2. stupeň 0 až 3' předsměs ze stupně 1, mísení a vytlačování Teplota předsměsi 142 °C	1. stupeň 0 až 1' EPR II, ZnO, kys. ste- arová, 6PPD, vosk 1 až 4' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 148 °C 2. stupeň 0 až 3' předsměs ze stupně 1, mísení a vytlačování Teplota předsměsi 14 °C
3. stupeň 0 až 0,5' předsměs ze stupně 1, urychlovač, síra 0,5 až 1,5' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 101 °C	3. stupeň 0 až 0,5' předsměs ze stupně 1, urychlovač, síra 0,5 až 1,5' mísení a vytlačování Teplota předsměsi 104 °C

5

c) Obor hodnot z hlediska technologie kaučuku
Vulkanizace: 15 min při 165 °C

Zkušební metoda	Jednotka	Standard	EPR II
T 10 %	min	6,7	5,4
T 90 %	min	10,6	8,0
Mez pevností v tahu	MPa	14,3	14,5
Modul 300 %	MPa	2,8	4,6
Tvrdość Shore		60	62
Odolnost proti dalšímu trhání			
Die C	N/mm	45	48
Otěr	mm ³	255	175

10

Produkt podle vynálezu se vyznačuje zvýšením uchováním zesílení a výrazně lepší odolností proti otěru.

Literatura

- 5 1. WO PCT/EP 99/01970, WO PCT/EP 99/0171, EP 99 117 178.6
2. U. Görl, K.-H. Nordsiek, Kautsch. Gummi Kunstst. 51 (1998) 200
3. Rubbert World 3/01 a 4/01
4. U. Görl, M. Schmidt, O. Skibba, Gummi Fasern Kunsts, 54 (2001) 532
- 10 5. E. T. Italiander Gummi Fasern Kunstst. 50 (1997) 456
6. R. Uphus, O. Skibba, R.-H. Schuster, U. Görl, Kautsch. Gummi Kunsts. 53 (2000) 279
7. Delphi-Report „Künftige Herstellungsverfahren in der Gummiindustrie“, Rubbert J. 154 (1972) 20 a Kautsch. Gummi Kunstst. 26 (1973) 127
8. EP 00 104 112.8
- 15 9. EP 99 117 178.6, DE 100 56 696.0
10. U. Görl, M. Schmidt, Přednáška u příležitosti zasedání DKG v Budapešti, duben 2001
11. EP 0 501 227, US 5.227. 425
12. U. LeMaitre, „The Tire Rolling Resistance“, AFFICEP/DKG Meeting, Mulhouse, Francie 1993
- 20 13. G. Agostini, J. Bergh, Th. Materne, paper presented antigen the Akron Tire Group Technology, Akron, Ohio/USA, říjen 1994
14. A. Hunsche, U. Görl, A. Müller, M. Knaack, Th. Göbel, Kautsch. Gummi Kunstst. 50 (1997) 881
15. A. Hunsche, U. Görl, H. G. Kobal, Th. Lehmann, Kautsch. Gummi Kunstst. 51 (1998) 525
- 25 16. U. Görl, A. Parkhouse, Kautsch. Gummi Kunstst. 52 (1999) 493
17. EP 00 111 524.5
18. EP 00 110 033.8
19. DE 199 41 527.7-45

30

PATENTOVÉ NÁROKY

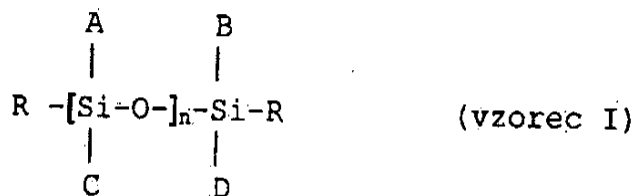
35

1. Způsob výroby kaučukových prášků nebo granulátů, které obsahují křemičitá a/nebo oxidová plniva, a které jsou na bázi vodných kaučukových emulzí nebo latexů, **vyznačující se tím, že**

- 40 a) křemičité a/nebo oxidové plnivo, jedno nebo více hydrofobizačních činidel z třídy polysiloxanů v množství 0,5 až 7 % hmotn. vzhledem k plnivu, a jeden nebo více neiontových povrchově aktivních tenzidů v množství 0,1 až 2 % hmotn. vzhledem k plnivu se při 10 až 60 °C suspendují ve vodě a při tom se nastaví suspenze s podílem pevné složky 0,5 až 15 % hmotn.,
- b) potom se k suspenzi plniva za míchání přidá emulze kaučukového latexu,
- 45 c) hodnota pH směsi ve vodě se pomocí kyseliny, přednostně kyseliny sírové nebo síranu hlinitého, sníží na hodnotu 2,5 až 7,
- d) vysrážený kaučukový prášek se vhodným způsobem pro oddělování pevné látky od kapaliny oddělí od největší části procesní vody,
- e) vzniklý filtrační kláč se popřípadě podrobí vhodným postupům formování, a

f) práškový nebo granulovaný produkt se vhodným způsobem sušení vysuší na konečnou vlhkost nižší než 3 % hmotn.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako hydrofobizační činidlo pro bílá plniva se používá jeden nebo více polysiloxanů následujícího obecného vzorce:



kde

10 n je 1 až 1000;

R je $-(\text{CH}_2)_m-\text{H}$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{H}$, OH, vinyl;

m je 1 až 4;

z je 1 až 4;

m = z nebo m $\neq$ z;

15 A, B, C a D je $-(\text{CH}_2)_m-\text{H}$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{H}$, OH;

A, B, C, a D mohou být navzájem stejné nebo odlišné.

3. Způsob podle nároku 1 a 2, **vyznačující se tím**, že sloučeniny vzorce I se do procesu výroby kaučukových prášků přidávají jednotlivě nebo ve směsi v množství 0,5 až 7 % hmotn. vzhledem k plnivu.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se během výroby suspenze plniva popřípadě přidávají neiontové tenzidy zvolené ze souboru zahrnujícího alkoholpolyethylen glykolethery, polyethylen glykolmonomethylethery, fenolpolyethylen glykolethery, alkylfenolpolyethylen glykolethery a alkylfenolpolypropylen glykolethery, samotné nebo ve směsi v množství 0,1 až 2 % hmotn. vzhledem k plnivu.

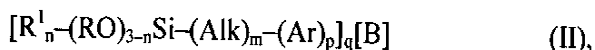
5. Způsob podle nároků 1 až 3, popřípadě 4, **vyznačující se tím**, že jako kaučuk se mohou jednotlivě nebo ve směsi používat všechny typy připravitelné jako vodné emulze.

6. Způsob podle nároků 1 až 3 a 5, popřípadě 4, **vyznačující se tím**, že jako bílá křemičitá a/nebo oxidová plniva se jednotlivě nebo ve směsi mohou použít všechny v gumárenském průmyslu používané produkty s N_2 -povrchem 0,5 až 700 m^2/g .

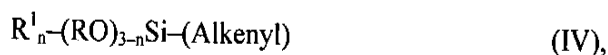
7. Způsob podle nároků 1 až 3 a 5 a 6, popřípadě 4, **vyznačující se tím**, že při výrobě kaučukových prášků nebo granulátů se popřípadě přidavně používají průmyslové saze vyrobené způsobem pro výrobu retortových, plynových, termálních a lampových sazí se součinitelem adsorpce jodu 5 až 1000 m^2/g , číslem CTAB 15 až 600 m^2/g a číslem DBP 30 až 400 $\text{ml}/100 \text{ g}$.

8. Způsob podle nároků 1 až 3 a 5 a 6, popřípadě 4 a 7, **vyznačující se tím**, že kaučukové prášky nebo granuláty podle vynálezu obsahují bílá plniva podle nároku 6 v množství 10 až 1000 dílů hmotn. na 100 dílů hmotn. kaučuku a popřípadě průmyslové saze podle nároku 7 v množství 5 až 1000 dílů hmotn. na 100 dílů hmotn. kaučuku.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že do procesu výroby se jednotlivě nebo ve směsi přidávají popřípadě bifunkční organokřemičité sloučeniny, vytvářející kovalentní vazby mezi kaučukem a plnivem, následujících vzorců II, III a IV v množství 0,2 až 5 dílů hmotn. na 100 dílů hmotn. kaučuku:



10 nebo



kde

15

B znamená -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (když q = 1) nebo -Sx- (když q = 2),

R a R¹ znamená rozvětvenou nebo nerozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylový zbytek, přičemž všechny zbytky R a R¹ mohou mít stejný nebo odlišný význam, přednostně znamenají alkylovou skupinu;

20

R znamená rozvětvený nebo nerozvětvený C₁-C₄-alkyl, rozvětvenou nebo nerozvětvenou C₁-C₄-alkoxyskupinu;

25

n znamená 0; 1 nebo 2;

Alk znamená dvojmocný přímý nebo rozvětvený uhlíkový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku,

m znamená 0 nebo 1;

30

Ar znamená arylenový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku;

p znamená 0 nebo 1 s tou výhradou, že p a n neznamenaají současně 0;

35

x znamená číslo 2 až 8,

Alkyl znamená jednomocný přímý nebo rozvětvený nasycený uhlovodíkový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku, přednostně se 2 až 8 atomy uhlíku,

40

Alkenyl znamená jednomocný přímý nebo rozvětvený nenasyčený uhlovodíkový zbytek se 2 až 20 atomy uhlíku, přednostně se 2 až 8 atomy uhlíku.

10. Způsob podle nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že do procesu výroby kaučukového prášku nebo granulátu se mohou v obvyklých množstvích přidávat popřípadě další v gumárenském průmyslu používané složky směsí, jako například minerální změkčovadla na bázi ropy, zinečnaté soli, stearová kyselina, polyalkoholy a polyaminy, ochranné prostředky proti stárnutí, teple, světlu a kyslíku, popřípadě ozonu, vosky, pryskyřice, pigmenty a různá síťovací činidla a také síra.

50

11. Použití kaučukových prášků nebo granulátů vyrobených podle nároků 1 až 10 pro výrobu vulkanizovatelných směsí.

12. Použití kaučukových prášků nebo granulátů vyrobených podle nároků 1 až 10 jako adsorpčních nebo absorpčních činidel v oblasti ochrany životního prostředí, zejména pro zachycování organických nečistot z vodné nebo plynné fáze.

55

13. Použití kaučukových prášků nebo granulátů vyrobených podle nároků 1 až 10 jako těsnicích hmot v různých oblastech použití ve stavebnictví.

5

Konec dokumentu

10