

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 761

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. : ⁷

C 08 L 19/00

C 08 L 83/08

C 07 F 7/18

B 60 C 1/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997-2224**
(22) Přihlášeno: **14.07.1997**
(30) Právo přednosti: **18.07.1996 DE 1996/19628904**
22.01.1997 DE 1996/19702046
(40) Zveřejněno: **18.02.1998**
(Věstník č. 02/1998)
(47) Uděleno: **12.01.05**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.03.2005**
(Věstník č. 3/2005)

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

(72) Původce:
Görl Udo Dr., Bormheim, DE
Lambertz Horst, Hürth, DE

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

(54) Název vynálezu:
**Směsi organosilanpolysulfanů a způsob výroby
kaučukových směsí obsahujících tyto směsi**

(57) Anotace:
Řešení se týká směsí organosilanpolysulfanů obecného vzorce $(RO)_3Si(CH_2)_xS-S_z-S(CH_2)_xSi(OR)_3$, ve kterém R znamená přímý nebo rozvětvený alkylový řetězec obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, zejména 1 až 3 atomy uhlíku; x znamená celé číslo od 1 do 8; z znamená 0 až 6; přičemž součet podílů organosilanpolysulfanů, u kterých je $z=0$ nebo $z=1$, je větší nebo roven 80 % hmotnosti a podíl polysulfanů, u kterých je $z=0$, nepřekračuje 80 % a podíl organosilanpolysulfanů, u kterých znamená z celé číslo od 2 do 6, nepřekračuje ve směsích 20 % hmotnosti; a kaučukových směsí vyrobených za použití těchto směsí zejména na jízdní plochy pneumatik automobilů.

CZ 294761 B6

Směsi organosilanpolysulfanů a způsob výroby kaučukových směsí obsahujících tyto směsiOblast techniky

5

Vynález se týká směsí organosilanpolysulfanů s vysokým podílem disulfanů a způsobu výroby kaučukových směsí obsahujících tyto sloučeniny.

10 Dosavadní stav techniky

Úspory ve spotřebě paliv a redukce emisí škodlivin získávají v souvislosti s rostoucím ekologickým vědomím stále vyšší prioritu, viz například Auto 91/92, Verband der Automobilindustrie e.V., Frankfurt; ADAC-Motorwelt 11791, 50 (1991)). Pro výrobu pneumatik to znamená, že se vyvíjí pneumatiky vynikající malým valivým odporem při výborné odolnosti proti skluzu za mokra a dobré odolnosti proti oděru. V mnohých publikacích a patentech se navrhuje snižování valivého odporu pneumatiky, a tím i snižování spotřeby paliv. Uvádí se přitom redukce obsahu sazí ve směsi stejně tak jako použití speciálních sazí, viz například patent US 4 866 131 a patent US 4 894 420. Žádný z těchto návrhů řešení však nevedl k nalezení uspo-

15
20

kojivé rovnováhy mezi malým valivým odporem, kterého se má dosáhnout, a neméně důležitými vlastnostmi pneumatik, jakými jsou odolnost proti skluzu za mokra a odolnost proti oděru.

Teprve použití vysokoúčinných plniv na bázi kyseliny křemičité v kombinaci s organosilanem bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfanem (TESPT) v rozsáhlém nahrazení sazí kyselinou křemičitou v kaučukové směsi ukazuje způsob, který umožňuje výrobu pneumatiky se značně sníženým valivým odporem v porovnání se standardní pneumatikou za současného zachování či dokonce zlepšení dvou výše uvedených vlastností pneumatiky, viz například EP 0 501 227, US 5 227 425; G. Agostini, J. Berg, Th. Materne: New Compound Technology. Oct. 1994, Akron, Ohio/USA; S. Wolff, U. Görl, M. J. Wang, W. Wolff: Silica based on Tread Compounds – Background and Performance, Vortrag gehalten anlässlich der TYRE TECH '93, Oct. 1993, Basel/Schweiz; Ph. Cochet, L. B. Barriquand: Precipitated Silica in Tire Tread, Vortrag gehalten anlässlich des ACS Meetings of the Rubber Division, Oct. 1995, Cleveland, Ohio/USA.

25
30

Na mítinku ACS 1986 v New Yorku poukázal S. Wolff (S. Wolff: The Influence of Fillers on Rolling Resistance, presented at the 129th Meeting of the Rubber Division American Chemical Society, April 8–11, 1986, New York) na skutečnost, že je možno za použití kyseliny křemičité v kombinaci s TESPT v jízdní ploše osobních automobilů na bázi emulzního butadienstyrenového kaučuku (E-SBR) stejně tak jako v jízdní ploše nákladních automobilů na bázi přírodního kaučuku výrazně snížit valivý odpor v porovnání se standardními směsmi plněnými sazí, a to při rozsáhlém zachování odolnosti vůči skluzu za mokra.

35
40

K další optimalizaci tohoto systému s ohledem na všechny tři vlastnosti vedlo použití speciálních butadienstyrenových polymerů vyrobených polymerizací v roztoku EP 0 447 066 A1, částečně ve směsi s jiným polymerem, zejména polybutadienem, a dodatečné použití nových typů kyseliny křemičité, viz patent US 5 227 425, stejně tak jako použití speciálních polymerních směsí, viz EP 0 620 250 A1, částečně se třemi až čtyřmi různými výchozími polymery, popsány například v G. W. Marwede, U. G. Eisele, A. J. M. Sumner: Vortrag gehalten anlässlich des ACS Meetings of the Rubber Division, Oct. 1995, Cleveland, Ohio/USA; U. LeMaitre: The Tire Rolling Resistance, AFCEP/DKGM Meeting, 1993, Mulhouse/France.

45
50

Ve všech publikacích a patentech se popisuje, že k dosažení menšího valivého odporu při zachování, popřípadě zlepšení odolnosti vůči skluzu za mokra a odolnosti proti oděru se musí velká část, popřípadě celý obsah obvykle používaného sazevého plniva, nahradit vysokoúčinnou kyselinou křemičitou, viz. S. Wolff: The Influence of Fillers on Rolling Resistance, presented at the 129th Meeting of the Rubber Division American Chemical Society, April 8–11, 1986,

55

New York; U. LeMaitre: The Tire Rolling Resistance, AFCEP/DKG Meeting, 1993, Mulhouse/France. Tato výměna však vede k požadovanému cíli jen za předpokladu, že se jako „vazebné činidlo“ mezi kyselinou křemičitou a polymerem použije organosilanbis(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfan (TESPT).

5

Je zjištěno, viz S. Wolff: The Role of Rubber-to-Silica Bonds in Reinforcement, presented at the First Franco-German Rubber Symposium, Nov. 14–16, 1985, Obernai/France; S. Wolff: Silanes in Tire Compounding after Ten Years – Review – Third Annual Meeting and Conference on Tire Science and Technology, The Tire Society, March 28–29, 1984, Akron, Ohio/USA, že obraz hodnot, kterého se dá dosáhnout při použití organosilanů v kaučukových směsích, závisí na dvou navzájem nezávisle probíhajících reakcích. V době výroby směsi, přednostně v prvním stupni míchání, dochází při vysokých teplotách k reakci mezi silanolovými skupinami kyseliny křemičité a trialkoxysilylovými skupinami silanu za odštěpení alkoholu (hydrofobizační neboli modifikační reakce). Úplná přeměna má pro pozdější obraz hodnot rozhodující význam: Přeměna probíhá, stejně jako všechny chemické reakce, rychleji při zvýšené teplotě, viz U. Görl, A. Hunsche: Advanced investigations into the Silica/Silane Reaction System, Vortrag anlässlich des ACS Meetings, Rubber Division, Oct. 1996, Louisville, Kentucky/USA, takže by mohl míchač gumy (Gummicomponenter) v případě krátkých časů míchání nastavovat teplotu směsi na co nejvyšší možnou hodnotu. Jeho činnost se však brzdí s ohledem na skutečnost, že druhá, tzv. kaučuk–reaktivní skupina TESPT, pozůstává v průměru z jedné tetrasulfonové skupiny s významným podílem vyšších sulfanových řetězců (S_5 – S_8), viz S. Wolff: Silanes in Tire Compounding after Ten Years – Review – Third Annual Meeting and Conference on Tire Science and Technology, The Tire Society, March 28–29, 1984, Akron, Ohio/USA.

Tato kaučuk–reaktivní skupina vede podle všeobecného názoru k vytvoření tzv. plnivovo–kaučukové vazby, která určuje technický obraz hodnot hotového výrobku, např. pneumatiky. Tato v době vulkanizace žádoucí reakce je ovlivňována termolabilitou tetrasulfanové skupiny a vyšších sulfanových jednotek. Jak se však ukazuje v praxi, způsobuje velké problémy v případě, že vystupuje už v průběhu výroby surové kaučukové směsi, kdy se má uskutečňovat obvykle jen reakce mezi plnivem a silanem.

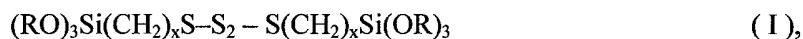
Při odštěpování síry ze sulfanových jednotek s dlouhým řetězcem dochází k jejímu zabudování do polymerního řetězce. Je tak způsobeno tzv. předběžné zesíťování, což vede k napřimování vrstvy směsi opásané na válci mající následek, že se případně nedá surová kaučuková směs vůbec zpracovat. Předběžné zesíťování je měřitelné pomocí určení viskozity směsi. V patentové přihlášce EP A1 0 732 362 se popisuje použití organosilandisulfidů v kaučukových směsích. Tyto sloučeniny však musí být velmi čisté, případně musí vykazovat alespoň 80% disulfidu.

Předmětem vynálezu je poskytnout směsi organosilanpolysulfanů, které při zvýšených teplotách při výrobě surových kaučukových směsí bez síry potřebné k vulkanizaci a urychlovače/ů nevedou k předběžnému zesíťování.

Podstata vynálezu

45

Předmětem vynálezu je směs organosilanpolysulfanů obecného vzorce



50

ve kterém

R znamená přímý nebo rozvětvený alkylový řetězec obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, zejména 1 až 3 atomy uhlíku;

55

x znamená celé číslo od 1 do 8;

z znamená celé číslo od 0 do 6;

- 5 přičemž součet podílů organosilanpolysulfanů, u kterých je $z=0$ a $z=1$, je větší nebo roven 80 % hmotn., podíl polysulfanů, u kterých je $z=0$, nepřekračuje 80 % hmotn. směsi a podíl polysulfanů, u kterých z znamená celé číslo od 2 do 6, nepřekračuje 20 % hmotn. směsi.

- 10 Výše uvedený vztah je možno vyjádřit i pomocí obsahu ≤ 20 % (hmotn.) a je rozhodujícím charakteristickým znakem. Podíly polysulfanů, ve kterých je $z=7$ nebo 8 se ve směsích podle vynálezu zpravidla nenacházejí. Ve výjimečných případech se jedná o obsahy < 1 %, a to např. ve formě nečistot, které nemají na použití směsí podle vynálezu žádný negativní vliv.

Součet součástí musí samozřejmě poskytnout 100 %. Obzvláště vhodné jsou takové sloučeniny, ve kterých nabývají podíly organosilanpolysulfanů následujících hodnot:

- 15 $z=0$ 58 % až < 80 %;
 $z=1$ > 0 až 32 %, přičemž součet sloučenin, kdy $z=0$ nebo $z=1$ je ≥ 80 %; a
 $z=2$ až 6 ≤ 20 %, zejména < 11 %.

- 20 Směsi podle vynálezu se používají při výrobě vulkanizovatelných kaučukových směsí, zejména pro výrobu pneumatik. Takto používané polymery jsou přírodní nebo syntetické elastomery nastavované či nenastavované olejem, vyrobené jak samostatný polymer nebo ve směsi s jinými kaučuky, např. přírodními, butadienovými, izoprenovými, butadienstyrenovými, ale zejména SBR, a to polymerizací v roztoku nebo emulzi. Pojem směs se chápe tak, že se na jedné straně mohou směsi vyrábět s čistého polysulfanu obecného vzorce (I) s $x=0$ a jiných polysulfanů, ve kterých $x \neq 0$, přičemž nárok 1 zůstává oprávněný.

Na druhé straně je však možno získat směsi podle vynálezu pomocí vhodně zvoleného způsobu výroby, a to přímo nebo přimísením jiných polysulfanů.

- 30 Směsi podle vynálezu se používají především pro přípravu směsí určených pro jízdní plochy s vysokým podílem kyseliny křemičité, jak je popsáno například v patentech EP A1 0 447 066 a EP A 0 620 250.

- 35 Vyrobené kaučukové směsi se za použití směsí podle vynálezu zesítují zpravidla se sírou a/nebo donory síry a urychlovače (vulkanizačním pomocným prostředkem), přičemž obsah síry je zpravidla v rozmezí 0,1 mg/l až 4 mg/l.

- 40 Uvedené směsi obsahují kromě polymerů a v praxi obvyklých přísad, jakými jsou aktivátory, látky proti stárnutí, pomocné prostředky pro zpracování, popřípadě saze, také přírodní, světlá plniva, každopádně však vysokoúčinná plniva na bázi kyseliny křemičité v množstvích 10 až 200 dílů, zejména 25 až 80 dílů na 100 dílů polymeru. Tato plniva se vyznačují tím, že mají povrchy BET od 1 ml/100 g do 700 m²/g, zejména 100 m²/100 g až 250 m²/g a kromě toho počet DBP 150 ml/100 g až 300 ml/100 g. Nejvhodnější aplikační formou jsou přitom prášky, ale i formy s nízkým obsahem prachu, jakými jsou granuláty a mikroperly.

- 45 Podíl směsí podle vynálezu je přitom v rozmezí 0,5 dílu až 30 dílů na 100 dílů plniva. Výhodně se například ve směsích pro jízdní plochy s vysokým obsahem kyseliny křemičité, ve kterých se zpravidla používají kyseliny křemičité se 100 m²/100 g až 250 m²/g, používají poměry mezi 4 až 10 díly směsi podle vynálezu na 100 dílů plniva.

- 50 Směsi podle vynálezu se přitom mohou přidávat ke směsi in situ nebo kvůli výhodnější aplikační formě mohou být předem smíchány se sazemí. Je možné i předběžná modifikace kyseliny křemičité použité jako plnivo, jak popisuje například patent DE 196 09619.7.

- Způsob výroby vysokoplněných směsí kyselinou křemičitou v kombinaci s organosilany je třeba věnovat mimořádnou pozornost. Vhodný způsob je popsán v přihlášce EP 0 447 066 A1, přičemž je v tomto případě nutno nenechat teplotu při výrobě směsi díky použití TESPT vystoupit nad 160 °C, aby se neporušilo výše uvedené předběžné zesíťování. Při použití sloučenin podle vynálezu jsou ale přípustné i teploty 160 až 200 °C, zejména 175 až 190 °C, aniž by se projevil tento rušivý účinek. Míchač může proto volit i vyšší teploty, čímž se reakce mezi kyselinou křemičitou a silanem urychlí a zkrátí se čas míchání a/nebo sníží počet stupňů míchání. Může tedy prakticky neomezeně volit svoje podmínky míchání.
- Směsi podle vynálezu se mohou používat takřka ve všech gumových výrobcích. Obzvláště jsou vhodné pro použití do směsí plněných kyselinou křemičitou (obsah > 0,40 dílů SiO₂) na 100 dílů kaučuku, zejména směsí pro jízdní plochy pneumatik, kde se musí jinak používat velká množství silanů.
- Popsané kaučukové směsi jsou stejně jako způsob jejich výroby předmětem vynálezu.

- Způsob výroby kaučukových směsí vulkanizovaných sírou a/nebo donory síry a urychlovačem (urychlovači), obsahujících jeden nebo více přírodních nebo syntetických kaučuků, světle zabarvená siliková plniva, případně i saze a další obvyklé součásti, se vyznačuje tím, že se kaučuková složka/y, směsi podle nároků 1 nebo 2, silikátové plnivo a případně saze, stejně jako změkčovadlo, prostředky proti stárnutí a aktivátory hnětou v hnětacím zařízení, případně v Banburyho mísiči, při teplotě 160 až 200 °C, zejména 175 až 190 °C, a to po dobu 3 až 15 min, v jednom nebo více stupních. Následně se při teplotě 60 až 120 °C, výhodně při 80 až 110 °C, přidá vulkanizační pomocná přísada buď v Banburyho mísiči, nebo na míchacím válci. V uvedeném teplotním rozhraní se po dobu dalších 2 až 10 minut směs míchá a hotová kaučuková směs se následně vytahuje jako plást surového kaučuku nebo ve formě pásů.

- Vynález se tedy týká i použití směsí organosilanpolysulfanů, jejichž rozdělení sulfanovým řetězcem se volí tak, že dokonce při teplotách 160 až 200 °C, výhodně 175 až 190 °C, nedochází k předběžnému zesíťování surové směsi. V praxi je možno míru zesíťování posoudit na základě vlastností plástu surové směsi, který při nastávajícím předběžném zesíťování drsní a je drobivější a jeho zpracování na válci se stává nemožným. V laboratorních podmínkách je možné předběžného zesíťování dosáhnout pomocí měření viskozity směsi, stejně tak jako stanovením minimální hodnoty točivého momentu surové směsi při reometrické zkoušce. Přitom se může coby kontrolní veličina stanovit hodnota zvýšení viskozity v porovnání se směsí míchanou při nízké teplotě (přesné zpracování) o více než 5, zejména víc než 10 Mooneyho jednotek, čímž je možno stanovit míru zesíťování směsi.

40 Přehled obrázků na výkresech

- Obr. 1 graficky znázorňuje chování při navulkanizování nevulkanizovaných směsí z příkladu 1; a obr. 2 až 5 graficky znázorňuje srovnání vlastností vulkanizovaných směsí obsahujících Si 69 (kontrolní) a Si 266 mod (produkt podle vynálezu) ve specifických příkladech.

Příklady provedení vynálezu

- Zkušební normy použité v příkladech provedení vynálezu:

50 Modul 300 % (MPa)	DIN 53 504
Tvrдость A podle Shora	DIN 53 505
Oděr – DIN (mm ³)	DIN 53 516
MTS	DIN 53 513
Viskozita – Mooney	DIN 53 523/53 524

V příkladech provedení se používají následující chemikálie:

Si 69	bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Degussa AG)
Buna VSL 5025 1 HM	butadienstyrenový kaučuk vyrobený polymerizací v roztoku (Bayer AG)
Buna CB 11S	polybutadienový kaučuk (Bayer AG)
Naftolen ZD	aromatické změkčovadlo (Chemetal)
Vulkanox 4020	barvicí prostředek proti stárnutí na bázi fenylendiaminu (Bayer AG)
	(6PPD)
Protectot G 35	antiozonový vosk (Fuller)
Vulkacit D	difenylguanidin (Bayer AG)
Vulkacit CZ	bentothiazyl-2-cyklohexylsulfenamid (Bayer AG)
Ultrasil VN 3 GR	vysrážená kyselina křemičitá s povrchem dle metody BET 175 m ² /g (Degussa AG)
Si 266	bis(triethoxysilylpropyl)disulfan
Si 266 mod	v příkladu 3: rozdělení sulfanů podle řetězce:
	57,7 % S ₂
	31,4 % S ₃ ;
	8,3 % S ₄ ;
	2,3 % S ₅ ;
	0,2 % S ₆ .

5

Příklad 1

Určení rozdělení sulfanových řetězců různých organosilanpolysulfanových směsí

10 HPLC pro následující kompozice:

Směs % Si266 / Si69	Hmotnostní distribuce sulfanových řetězců									Graf. bod č.
	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	
100/0	99,7	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1
90/10	83,5	15,3	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2
80/20	70,2	25,1	4,1	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3
70/30	57,7	31,4	8,3	2,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	4
60/40	55,7	22,7	10,2	6,0	3,1	1,3	0,6	0,4	0,1	5
0/100	16,2	29,9	24,0	15,2	7,9	3,8	2,1	0,6	0,2	6

Příklad 2

15

Určené předběžného zesíťování na základě reometrické křivky při teplotě 180 °C

20

Všechny směsi podle příkladu 1 se zpracovaly do kaučukové směsi odpovídající příkladu 3 při teplotě přibližně 140 °C, přičemž se použil systém míchání pro stupně 1 a 2, tj. bez systému zesíťování.

25

Minimální hodnoty točivého momentu těchto surových směsí se následně určily reometricky při teplotě 180 °C. Vzestup hodnoty točivého momentu odpovídá chování při navulkanizování (viz obr. 1).

Příklad 3

- 5 Porovnání nevulkanizované směsi a údajů získaných pomocí reometru v případě formulace obsahující Si 69 (kontrolní) a formulace obsahující Si 266 mod (podle vynálezu) pro jízdní plochy pneumatik osobních automobilů

Vliv výstupní teploty

Formulace	1	2
Buna VSL 5025 1 HM	96	96
Buna CB 11S	30	30
Ultrasil VN 3 Gr.	80	80
N 330	6,5	6,5
Si 69	6,5	–
Si 266 mod	–	6,5
ZnO RS	3	3
Kyselina stearová	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protector G35	1	1
Vulkacit CZ	1,7	1,7
Vulkacit D	2	2
Síra	1,4	2,1

- 10 (Si 266 mod: 57,7 % S₂, 31,4 % S₃, 8,3 % S₄, 2,3 % S₅, 0,2 % S₆)

Směšovací instrukce:

Stupeň 1

- 15 Frekvence otáčení lopatek: 70 min⁻¹

Průtok: 80 °C

Doba míchání	
0–1 min	Buna VSL 5025 1 HM, Buna CB 11S
1–2 min	1/2 kyseliny křemičité, 1/2 Si 69, případně Si 266 mod, N 330, ZnO, kyselina stearová, olej
2 – 3 min	1/2 kyseliny křemičité, 1/2 Si 69, případně Si 266 mod, N 330, 6PPD, vosk
3 min	čištění šachty
3 –3,5 min	(míchání a vyvážení)

- 20 Výstupní teplota: 135 až 145 °C
Meziskladování: 24 hodin při pokojové teplotě

Stupeň 2

- 25 Frekvence otáčení lopatek: 60 min⁻¹

Průtok: 80 °C

Doba míchání	
0 – 2 min	předsměs – stupeň 1
2 min	vyvážení

Teplota vytlačování: 135 až 150 °C

Meziskladování: 24 hodin při pokojové teplotě

5 Stupeň 3

Frekvence otáčení lopatek: 30 min⁻¹

Průtok: 50 °C

10

Doba míchání	
0 – 1,5 min	předsměs – stupeň 2 urychlovač, síra
	vyvážení

Teplota vytlačování: < 110 °C

Směšovací instrukce:

15

Stupeň 1

Frekvence otáčení lopatek: 95 min⁻¹

20 Průtok: 80 °C

Doba míchání	
0–1 min	Buna VSL 5025 1 HM, Buna CB 11S
1–2 min	1/2 kyseliny křemičité 1/2 Si 69, případně Si 266 mod, N 330, ZnO, k.stearová, olej
2–3 min	1/2 kyseliny křemičité, 1/2 Si 69, případně Si 266 mod, N 330, 6PPD, vosk
3 min	čištění šachty
3 – 3,5 min	míchání a vyvážení

Teplota vytlačování: 155 až 165 °C

25 Meziskladování: 24 hodin v pokojové teplotě

Stupeň 2

Frekvence otáčení lopatek: 60 min⁻¹

30

Průtok: 80 °C

Doba míchání	
0 – 2 min	předsměs – stupeň 1
2 min	vyvážení

Teplota vytlačování: 135 až 145 °C

35

Meziskladování: 24 hodin v pokojové teplotě

Stupeň 3

40 Frekvence otáčení lopatek: 30 min⁻¹

Průtok: 50 °C

Doba míchání	
0 – 1,5 min	předsměs – stupeň 2 urychlovač, síra
1,5 min	vyvážení

Teplota vytlačování: < 110 °C

5

Směšovací instrukce:

Stupeň 1

10 Frekvence otáčení lopatek: 115 min⁻¹

Průtok: 95 °C

Doba míchání	
0 – 1 min	Buna VSL 5025 1 HM, Buna CB 11S
1 – 2 min	1/2 kyseliny křemičité 1/2 Si 69, případně Si 266 mod, N 330, ZnO, k.stearová, olej
2 – 3 min	1/2 kyseliny křemičité, 1/2 Si 69, případně Si 266 mod, N 330, 6PPD, vosk
3 min	čištění šachty
3 – 3,5 min	míchání a vyvážení

15 Meziskladování: 24 hodin v pokojové teplotě

Teplota vytlačování: 175 až 185 °C

Stupeň 2

20

Frekvence otáčení lopatek: 60 min⁻¹

Průtok: 80 °C

Doba míchání	
0 – 2 min	předsměs – stupeň 1
2 min	vyvážení

25

Teplota vytlačování: 135 až 145 °C

Meziskladování: 24 hodin v pokojové teplotě

30 Stupeň 3

Frekvence otáčení lopatek: 30 min⁻¹

Průtok: 50 °C

35

Doba míchání	
0 – 1,5 min	předsměs – stupeň 2 urychlovač, síra
1,5 min	vyvážení

Teplota vytlačování: < 110 °C

Údaje týkající se vulkanizátu: 165 °C/ $t_{95\%}$

	Si69 (teplota vytlačování 146 °C)	Si 266 mod (teplota vytlačování 180 °C)
Modul 300% (MPa)	10,4	11,8
Oděr podle DIN (mm ³)	64	61
tan δ při 0 °C	0,411	0,473
tan δ při 60 °C	0,155	0,160
Tvrdość A podle Shora	73	70

Na základě vysoké teploty vytlačování 180 °C únosné při Si 266 mod bez rizika nevulkanizace se
5 mohou získané údaje o vulkanizátu porovnávat s údaji Si 69 při teplotě vytlačování 140 °C.

Si 266 mod přitom vykazuje mimořádně dobré hodnoty tan δ při teplotě 0 °C, které se mohou
projevit lepšími vlastnostmi pneumatiky při smyku zamokra.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Směs organosilanpolysulfanů obecného vzorce



20 ve kterém

R znamená přímý nebo rozvětvený alkylový řetězec obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, zejména
1 až 3 atomy uhlíku;

25 x znamená celé číslo od 1 do 8;

z znamená celé číslo od 0 do 6;

přičemž součet podílů organosilanpolysulfanů, u kterých je $z=0$ a $z=1$, je větší nebo roven
30 80 % hmotnosti, podíl polysulfanů, u kterých je $z=0$, nepřekračuje 80 % hmotnosti směsi a podíl
polysulfanů, u kterých z znamená celé číslo od 2 do 6, nepřekračuje 20 % hmotnosti směsi.

2. Směs podle nároku 1, **v y z n a ě n ě t ě m**, že podíly organosilanpolysulfanů ve směsích
nabývají následujících hodnot:

35

$z=0$ 58 % až < 80 %;

$z=1$ > 0 až 32 %, přičemž celkový podíl těchto sloučenin je menší nebo roven 80 %;

$z=2$ až 6 ≤ 20 %.

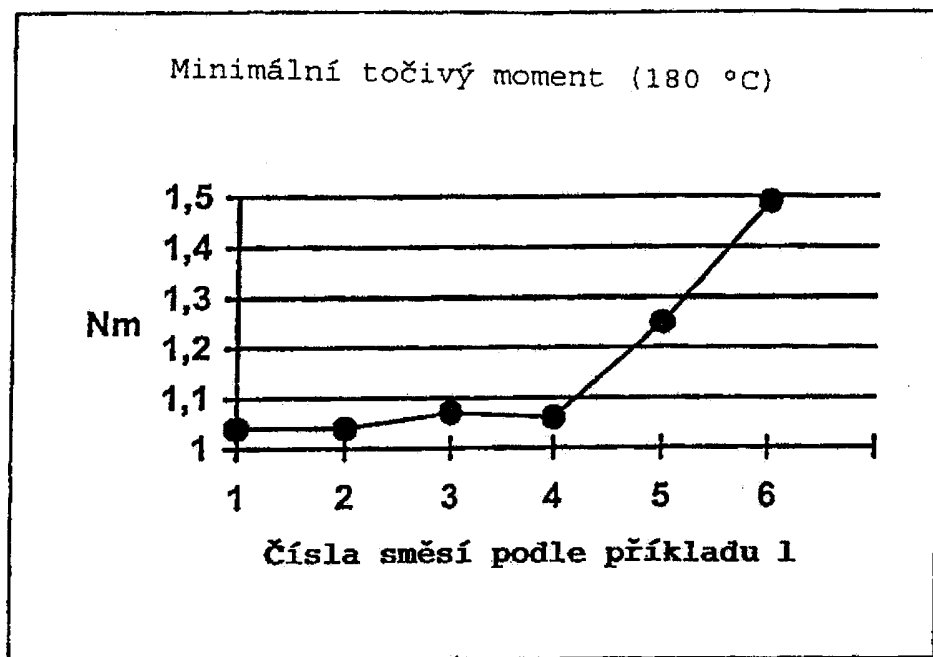
40

3. Způsob výroby kaučukových směsí vulkanizovaných sírou a/nebo donory síry a alespoň
jedním urychlovačem obsahujících jeden nebo více přírodních nebo syntetických kaučuků, silikát-
tová plniva stejně tak jako saze a další obvyklé součásti, **v y z n a ě n ě t ě m**, že se kaučuková
složka nebo kaučukové složky směsi podle nároku 1 nebo 2, silikátové plnivo a případně saze či
změkčovadlo, prostředky proti stárnutí a aktivátory hnětou v hnětacím zařízení, případně
45 v Banburyho mísiči, při teplotě 160 až 200 °C po dobu 3 až 15 min v jednom nebo více stupních
a následně se při teplotě 60 až 120 °C přidá vulkanizační pomocná přísada v Banburyho mísiči
nebo na míchacím válci, směs se po dobu dalších 2 až 10 min v uvedeném teplotním rozpětí

míchá a hotová kaučuková směs se následně vytahuje jako plást surového kaučuku nebo ve formě pásů.

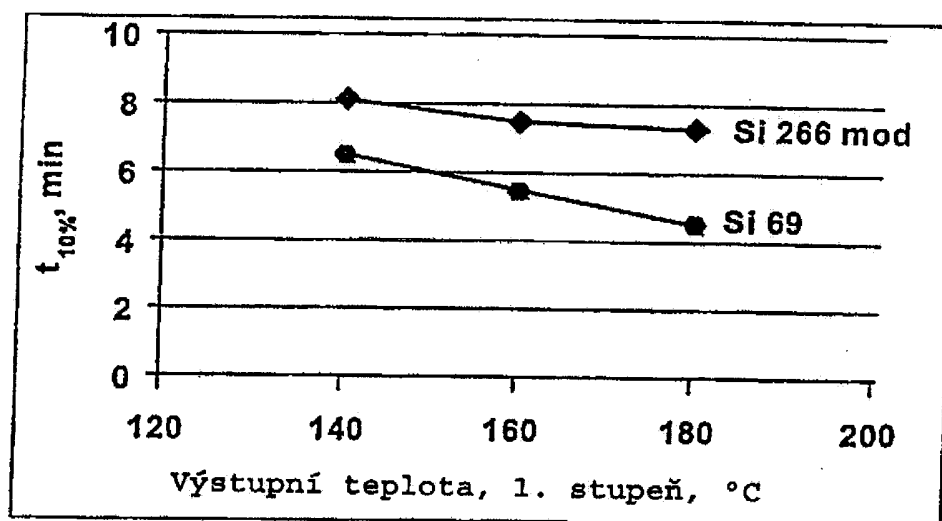
- 5 4. Způsob výroby podle nároku 3, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako silikátová plniva použijí přírodní plniva, jakými jsou jíly, křemičité křídly a/nebo vysrážené kyseliny křemičité nebo silikáty v množstvích 10 až 200 dílů, přednostně 25 až 80 dílů, na 100 dílů polymeru.
- 10 5. Způsob výroby podle nároků 3 a 4, **v y z n a ě n ý t í m**, že se použijí plniva s povrchem 1 až 700 m²/g, stanoveno metodou BET podle ISO 5794/1D, přičemž vysrážené kyseliny křemičité a silikáty navíc vykazují hodnotu DBP podle ASTM D 2414 od 150 ml/100 g do 300 ml/100 g.
- 15 6. Způsob výroby podle nároků 4 a 5, **v y z n a ě n ý t í m**, že se použije oxidové plnivo předupravené a/nebo smíchané s organosilanpolysulfanovými směsmi podle nároku 1, přičemž použité množství směsí podle nároku 1 na 100 dílů plniva je od 0,5 do 30 dílů.
- 20 7. Směs pro jízdní plochy pneumatik s vysokým podílem kyseliny křemičité, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje 4 až 10 dílů směsi podle nároku 1 nebo 2 na 100 dílů plniva.

3 výkresy



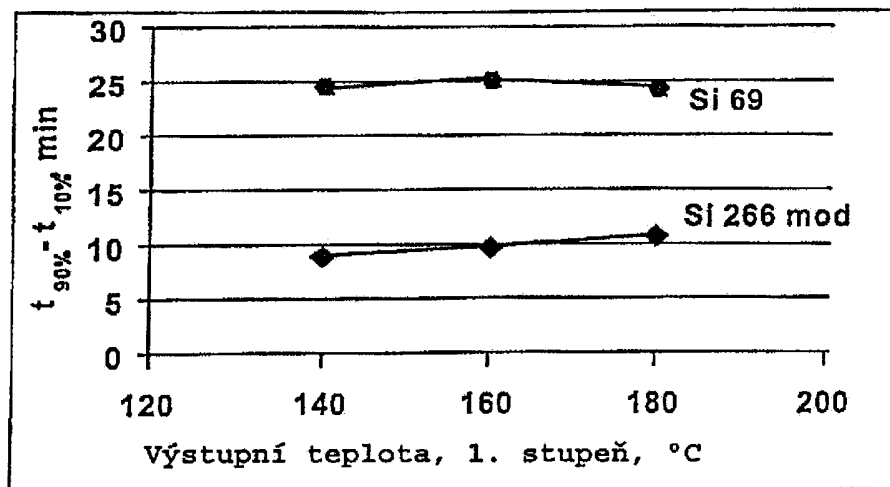
Obr. 1

Údaje reometru: 165 °C



Obr. 2

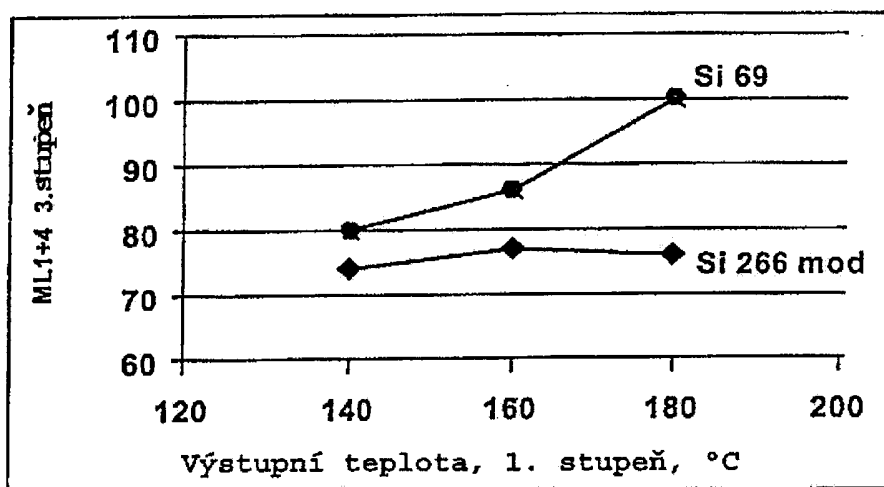
Si 266 mod vykazuje při všech teplotách míchání výrazně lepší vlastnosti při navulkanizaci.



Obr. 3

Si 266 mod vykazuje výrazně výhodnější dobu vulkanizace v porovnání s Si 69.

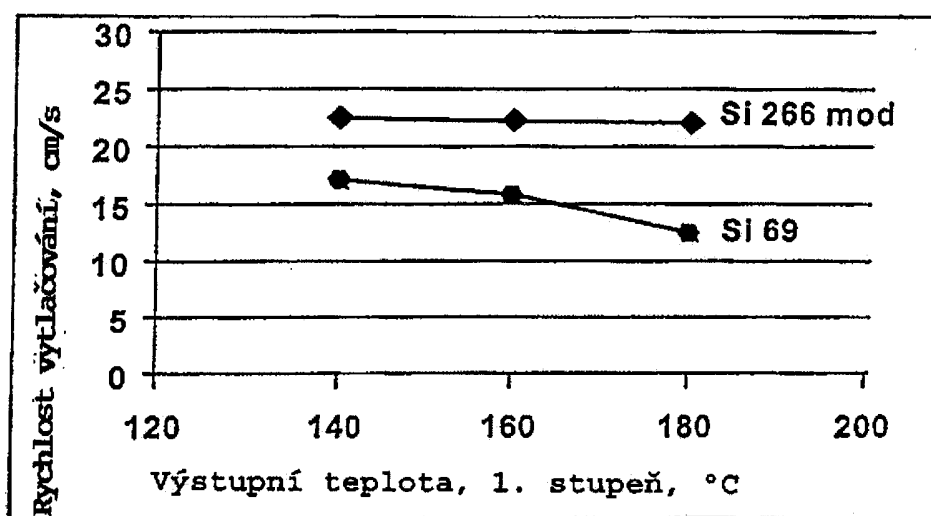
Údaje o surových směsích



Obr. 4

Si 266 mod nevykazuje ani při vysokých teplotách míchání žádnou navulkanizaci a je proto výrazně vhodnější pro zpracování.

Rychlost vytlačování



Obr.5

Si 266 mod má výrazné přednosti v souvislosti s rychlostí vytlačení.

Konec dokumentu
