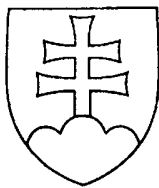


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **29. 12. 2014**
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **1. 7. 2016**
Vestník ÚPV SR č.: **07/2016**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(96) Číslo európskej patentovej prihlášky:

(11), (21) Číslo dokumentu:

96-2014

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. (2016.01):

C08L 7/00

C08K 3/00

C08K 5/00

(71) Prihlasovateľ: **VIPO a. s., Partizánske, SK;**

(72) Pôvodca: **Pret'o Jozef, Ing., Partizánske, SK;**
Hronkovič Ján, Ing., PhD., Partizánske, SK;
Vanko Vladimír, Ing., Partizánske, SK;
Hudec Ivan, prof. Ing., PhD., Bratislava, SK;
Kubačková Janka, Ing., PhD., Socovce, SK;
Feranc Jozef, Ing., PhD., Veľká Čausa, SK;
Šutý Štefan, Ing., PhD., Bratislava, SK;

(54) Názov **Elastoména zmes so zlepšenou termooxidačnou stabilitou s aditívami získanými z obnoviteľných zdrojov**

(57) Anotácia:
Opisuje sa kaučuková zmes, ktorá okrem bežných aditív obsahuje aktívne zložky, ktoré pozitívne ovplyvňujú jej termooxidačnú stabilitu. Aktívnymi zložkami sú lignosulfonát vápenatý alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín, ktoré sa získajú delignifikáciou dreva. Ich prídavok v zmesi predĺži životnosť vulkanizátov v porovnaní s elastomérnou zmesou bez antioxidantu, resp. zmesou obsahujúcou syntetický antioxidant vyrobený z ropných surovín.

Názov: Elastoména zmes so zlepšenou termooxidačnou stabilitou s aditívami získanými z obnoviteľných zdrojov

Anotácia:

Elastoména zmes, ktorá okrem bežných aditív obsahuje niekoľko aktívnych zložiek, ktoré pozitívne ovplyvňujú jej termooxidačnú stabilitu, teda schopnosť odolávať strate základných parametrov pôsobením termických a oxidačných degradačných vplyvov. Zmes obsahuje rôzne typy aktívnych prísad získavaných pri delignifikácii dreva, resp. jednoročných rastlín - lignosulfonát vápenatý, alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín, ktoré pozitívne ovplyvňujú jej odolnosť voči termooxidačnej degradácii, čím sa dosiahnu zlepšené parametre a predĺži sa životnosť vulkanizátov v porovnaní s elastomérou zmesou bez antioxidantu, resp. zmesou obsahujúcou syntetický antioxidant vyrobený z ropných surín.

Oblasť techniky

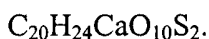
Vynález sa týka zmesných materiálov používaných v gumárskom priemysle pri výrobe rôznych technických výrobkov, plášťov pneumatík, resp. pri výrobe dopravných pásov. Aplikáciou prírodného polyméru lignosulfonátu vápenatého alebo kraft lignínu izolovaného z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignínu izolovaného z listnatých drevín do elastomérskej zmesi boli dosiahnuté porovnateľné spracovateľské vlastnosti a vyššie hodnoty mechanických vlastností po termicko-oxidačnom starnutí ako u bežnej elastomérskej zmesi obsahujúcej len syntetické antioxidanty vyrobené z ropných produktov. Elastoména zmes obsahuje lignosulfonát vápenatý alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín v množstve od 0,5 do 6,0% hmotnostných spolu s ostatným plnivom v množstve 30 až 50 % hmotnostných, kde hmotnostné % sú vzťahnuté na celkovú hmotnosť kaučukov. Elastoména zmes môže obsahovať aj kombináciu syntetických antioxidantov s lignosulfonátom vápenatým alebo kraft lignínom izolovaným z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignínom izolovaným z listnatých drevín v hmotnostnom pomere 1:1. S ohľadom na environmentálny aspekt využitie prírodných polymérov z obnoviteľných zdrojov v gumárskych zmesiach prispieva k nahradeniu, resp. šetreniu materiálov z ropných zdrojov.

Doterajší stav techniky

Starnutie vulkanizátov spôsobené oxidačnou degradáciou je nežiaduci fenomén, ktorý vedie k ireverzibilným zmenám vlastností elastomérnych materiálov počnúc mäknutím, resp. tvrdnutím vulkanizátov, vznikom trhlín, celkovou únavou materiálu a nakoniec výrazným zhoršením fyzikálno-mechanických a úžitkových vlastností gumárenských výrobkov. V snahe zlepšiť oxidačnú stabilitu vulkanizátov sa do kaučukových zmesí pridávajú antioxidanty, ktorých úlohou je inhibovať alebo retardovať oxidačnú degradáciu. V súčasnosti je známych niekoľko tried ochranných aditív, napríklad viacero derivátov N-alkyl, N"-fenyl p-fenyléndiamínu. Tieto N, N "-disubstituované p-fenyléndiamín deriváty sú tiež zvyčajne označované ako antidegradanty, , antiozonanty a antioxidanty. Viac podrobných informácií je uvedených napríklad v „Rubber Technology Handbook“ vydavateľstva Hanser , Mníchov 1989, str. 264-277, konkrétne str. 269-270. Tieto antidegradanty sú komerčne dostupné okrem iného pod značkou Santoflex, ktoré predáva spoločnosť Flexsys. V gumárenskom priemysle patra medzi najčastejšie používané antioxidanty N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine - 6PPD, alebo N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene-diamin-IPPD.

Všetky doposiaľ zverejnené odborné práce, ktoré sa zaoberali aplikáciami lignínu respektíve lignosulfonátu vápenatého v elastomérnych zmesiach boli zamerané prevažne na oblasť novej náhrady pôvodného systému plnív, či už plnív sadzových , alebo plnív bielych (oxid kremičitý, uhličitan vápenatý, kaolín...). Práce sa zaoberali jeho možnými sľužujúcimi vlastnosťami, kde boli sledované vybrané fyzikálno-mechanické vlastnosti.

Vulkanizovateľná elastomérna zmes pre gumárenský priemysel podľa vynálezu obsahuje rôzne typy aktívnych prísad získavaných pri delignifikácii dreva, resp.jednoročných rastlín - lignosulfonát vápenatý, alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín. Lignosulfonát vápenatý, ktorý je komerčne dostupný biopolymér a ktorý možno popísať všeobecným vzorcom:



Je to amorfny a žltohnedý prášok pôvodom z lignínu získavaný sulfitickým rozvlákňovaním mäkkého dreva. Priemyselne najpoužívanější je Howardová metóda, ktorou sa získava až 90-95 % výnos lignosulfonátu vápenatého. Lignín je organický biopolymér, ktorý je súčasťou stien rastlinných buniek a zabezpečuje transport živín a vody do celej rastliny. Základná jednotka polymérnej štruktúry obsahuje tri aromatické propenyl alkoholy

z ktorých koniferyl alkohol reprezentuje principiálnu jednotku lignínu. Lignosulfonát vápenatý je rozpustný vo vode, ale nie prakticky v žiadnom organickom rozpúšťadle. Komerčné produkty majú priemernú molekulovú hmotnosť v rozpätí 40,000 až 65,000 a s viac než 90% v rozsahu 1,000 do 250,000. V súčasnosti sa často používa v poľnohospodárstve ako prísada do krmív, umelých hnojív, stimulátory rastu, ako prísada do polymérov ako plnivo, pri výrobe suchých zmesí pre stavebný priemysel, vo farmaceutickom priemysle atď. Odborná literatúra uvádza jeho využitie ako stužujúceho plniva pre elastoméne zmesi, ktorých kaučuková matrica obsahovala styrénbutadiénové a prírodné kaučuky, v ktorých bol použitý ako náhrada kremičitých plnív a kde bolo preukázané zlepšenie ich výsledných mechanických vlastností.

Vulkanizovateľná elastoménu zmes pre gumárenský priemysel podľa vynálezu obsahuje kaučukovú matricu. Zloženie kaučukovej matrica nie je limitované a môže obsahovať prírodný kaučuk NR, epoxidovaný prírodný kaučuk ENR, butadiénový kaučuk BR, styrén-butadiénový kaučuk SBR, izoprénový kaučuk IR, akrylonitril-butadiénový kaučuk NBR, butylový kaučuk IIR, halogénovaný butyl kaučuk X-IIR, etylen-propylen-diénový kaučuk EPDM. ktoré môžu byť použité samostatne, respektíve v kombinácii najmenej dvoch typov. Najčastejšie je používaný prírodný kaučuk. Obsah NR je najčastejšie v rozpätí 50-85 % hmotnosti v kombinácii s SBR kaučukom, ktorého obsah nie je nižší ako 30% hmotnosti celkového kaučuku.

Vulkanizovateľná elastoménu zmes pre gumárenský priemysel obsahuje komerčne dostupné sadzové plnivo. Napríklad to môže byť sadzové plnivé N326, N330, N347, N375, N339, N550, N650, N660, N772 a ich zmesi, ktorých jódové absorpčné číslo je v rozpätí od 36 až 90 mg/g a hodnota DBP absorpcie je v rozpätí od 34 až 125 ml/100g.

Vulkanizovateľná elastoménu zmes pre gumárenský priemysel podľa vynálezu obsahuje ďalšie suroviny a aditíva potrebné pre dosiahnutie požadovaných finálnych parametrov, napríklad vulkanizačné činidlá, antioxidanty a antiozonanty, aktivátory a retardéry, spracovateľské prísady, oleje, živice a peptizačné činidlá v štandardne používaných hmotnostných percentách prepočítaných na celkovú hmotnosť kaučukov a ktoré sú popísané v „The Vanderbilt Rubber Handbook“ (2010).

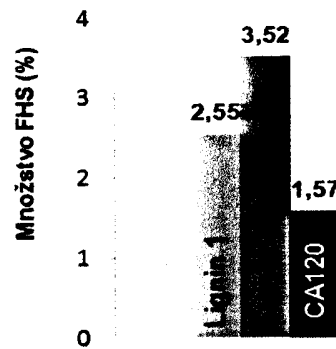
Vulkanizovateľná elastoménu zmes pre gumárenský priemysel bola pripravená podľa známych postupov, používaných v gumárenskom priemysle v troch stupňoch. Pre prvý dva stupne sa finálne teploty pohybovali v rozpätí 140 až 180°C po dobu 4 až 12 minút. Tretí stupeň miešania zmesi, v ktorom sa pridávajú vulkanizačné prísady bol limitovaný teplotou do 100 °C a po dobu 3 až 6 minút.

Podstata vynálezu

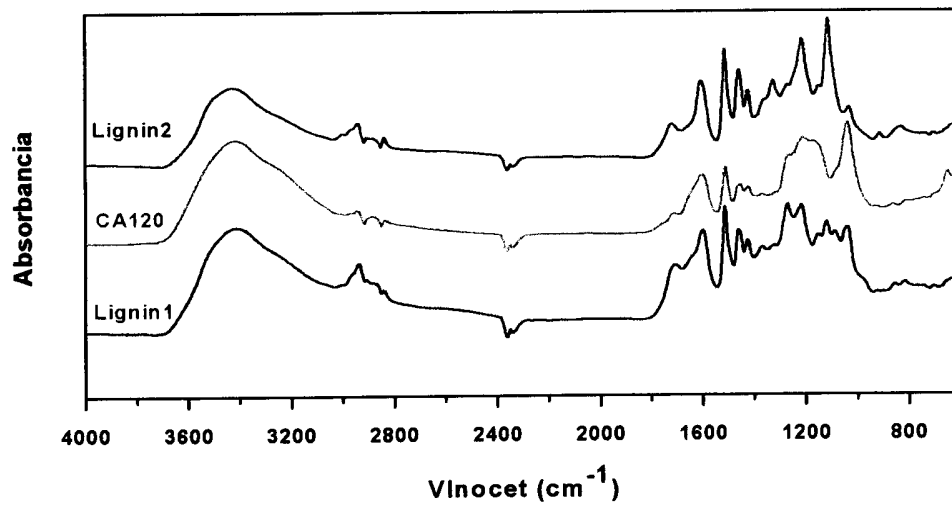
Riešenie podľa vynálezu umožňuje pripraviť materiál na báze novej elastoménej zmesi, ktorá okrem bežných aditív obsahuje niekoľko aktívnych zložiek, ktoré pozitívne ovplyvňujú jej termooxidačnú stabilitu, teda schopnosť odolávať strate základných parametrov pôsobením termických a oxidačných degradačných vplyvov. Zmes obsahuje rôzne typy aktívnych prísad získavaných pri delignifikácii dreva, resp. jednoročných rastlín - lignosulfonát vápenatý alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín, ktoré pozitívne ovplyvňujú jej odolnosť voči termicko-oxidačnej degradácii, čím sa dosiahnu zlepšené parametre a predĺži sa životnosť vulkanizátov v porovnaní s elastomérou zmesou bez antioxidantu, resp. zmesou obsahujúcou syntetický antioxidant vyrobený z ropných surín.

Elastoména zmes obsahuje lignosulfonát vápenatý alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín v množstve od 0,5 do 6,0 % hmotnostných spolu s ostatným plnivom v množstve 30 až 50 % hmotnostných, kde hmotnostné % sú vzťahované na celkovú hmotnosť kaučukov. Elastoména zmes môže obsahovať aj kombináciu syntetických antioxidantov s lignosulfonátom vápenatým alebo kraft lignínom izolovaným z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignínom izolovaným z listnatých drevín v hmotnostnom pomere 1:1. Automobilové plášte a výrobky z technickej gumeny, ktoré obsahujú materiály na báze novej elastoménej zmesi, ktorá okrem bežných plnív a aditív obsahuje prírodný polymér lignosulfonát vápenatý alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín ako aktívnu zložku stabilizačného systému majú významne vyššie mechanické vlastnosti po termicko-oxidačnom starnutí v porovnaní s elastomérou zmesou bez antioxidantu, resp. zmesou obsahujúcou iba syntetický antioxidant vyrobený z ropných surovín.

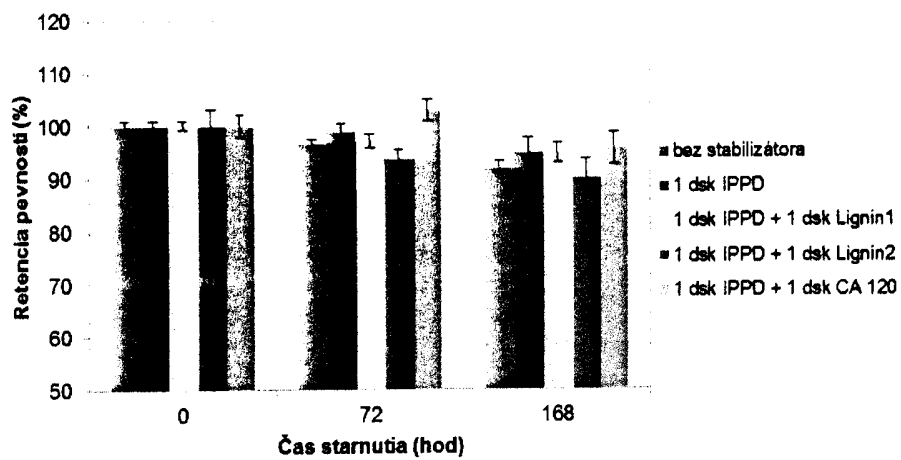
Prehľad obrázkov na výkresoch



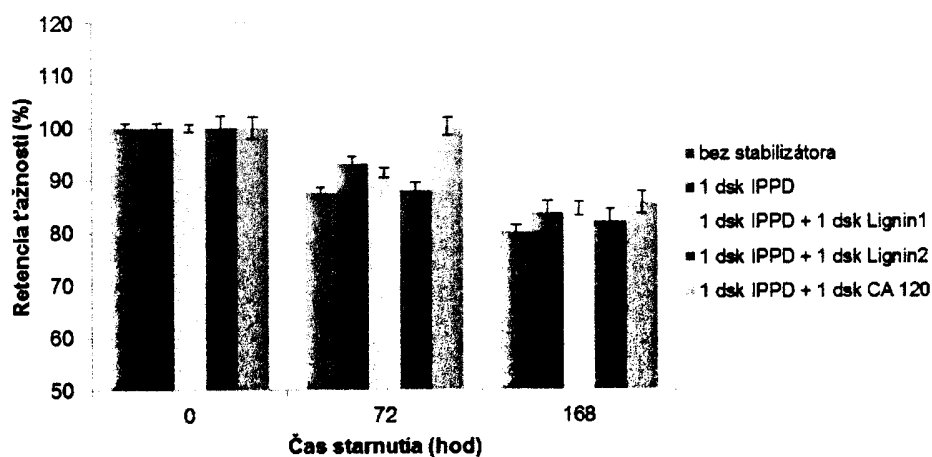
Obrázok 1



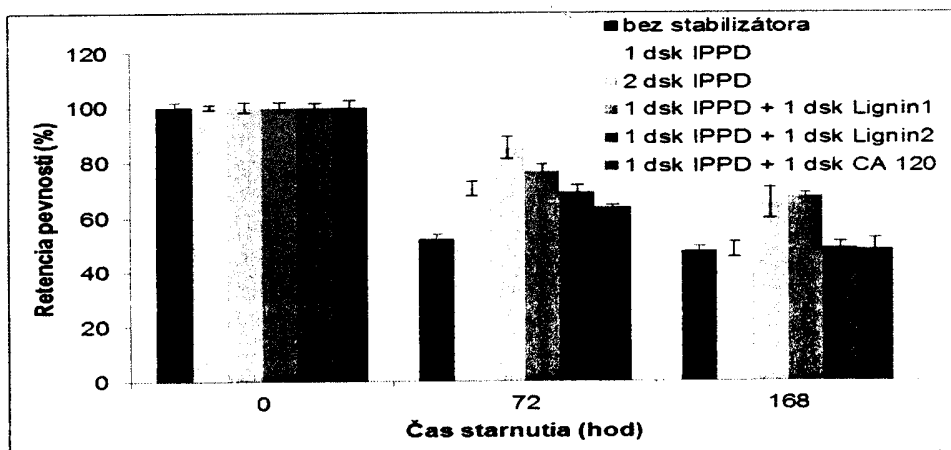
Obrázok 2.



Obrázok 3.



Obrázok 4.



Obrázok 5.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V rámci experimentálnych prác sa testovali vo funkcii stabilizátora 3 vybrané typy lignínov a ich účinok sa porovnával s komerčným gumárenským antioxidantom IPPD (N-izopropyl-N-fenyl-p-fenylén diamín) v modelových NR/SBR zmesiach plnených sadzami, pričom sa vychádzalo z pozitívnych skúseností s aplikáciou lignínu ako stabilizátora gumárenských zmesí publikovaných v prácach [24; 81]. Stabilizačný účinok lignínov sa hodnotil na základe zmeny fyzikálno-mechanických vlastností po urýchlennom termo-oxidačnom starnutí pri teplote 70 a 100°C počas 72 a 168 hodín. Vo funkcii stabilizátora sa testovali 3 typy lignínov s rôznym obsahom fenolových hydroxylových skupín, ktoré sa už predtým testovali ako plnivá v kaučukových zmesiach:

- Kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín – Lignín 1
- Kraft lignín izolovaný z listnatých drevín – Lignín 2
- Lignosulfonát vápenatý CA 120.

Výsledky elementárnej analýzy a stanovenia fenolových hydroxylových skupín sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Elementárna analýza (v hm.%) a celkový obsah fenolových hydroxylových skupín (FHS) v testovaných lignínových vzorkách

Vzorky	Elementárna analýza				Obsah FHS (mmol/g)
	N	C	H	S	
Lignín 1	1,18	63,64	5,93	0,49	2,55
Lignín 2	0,28	55,68	4,62	3,91	3,52
CA 120	0,14	46,63	5,35	5,62	1,56

Na základe výsledkov z FTIR spektroskopie uvedených na obr. 2 možno konštatovať, že zaznamenané FTIR spektrá lignínových vzoriek sú veľmi podobné, líšia sa len intenzitou jednotlivých absorpčných pásov.

Príklad 1.

Vybrané typy lignínov a komerčný stabilizátor IPPD sa do elastomérených zmesí na báze kombinácie NR/SBR kaučukov dávkovali v množstve 1 dsk buď samostatne alebo vo vzájomnej kombinácii. Overovaný bol ich vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti a sieťovú

hustotu pred a po urýhlenom procese termického starnutia pri teplote 70°C. Kaučukové zmesi sa miešali v laboratórnom miešacom zariadení Brabender o objeme miešacej komory 100 ml v dvoch krokoch pri teplote 80°C podľa receptúry uvedenej v tab. 2, pričom stabilizátory sa pridávali v prvom kroku miešania.

Tab. 2 Receptúry kaučukových zmesí s rôznym stabilizačným systémom (v dsk)

Zložka	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
SMR 5	80	80	80	80	80	80	80	80
SBR	20	20	20	20	20	20	20	20
N550	40	40	40	40	40	40	40	40
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearín	2	2	2	2	2	2	2	2
Síra	2	2	2	2	2	2	2	2
Sulfenax CBS	2	2	2	2	2	2	2	2
Zloženie stabilizačného systému								
IPPD	0	1	0	0	0	1	1	1
Lignín 1	0	0	1	0	0	1	0	0
Lignín 2	0	0	0	1	0	0	1	0
CA 120	0	0	0	0	1	0	0	1

Vulkanizačné charakteristiky pripravených zmesí a ani fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov pred starnutím (tab. 3) oproti referenčnej Z1 zmesi neboli významne ovplyvnené prítomnosťou lignínov ani syntetického antioxidantu IPPD.

Tab. 3 Vulkanizačné charakteristiky zmesí a ťahové vlastnosti vulkanizátov pred starnutím

Zmes	ts1 (min)	tc90 (min)	TSb (MPa)	Eb (%)
Z1	4,38	8,23	23,16	460
Z2	4,07	7,96	23,28	460
Z3	4,57	8,26	22,66	450
Z4	4,71	8,60	22,50	450
Z5	4,37	7,61	22,35	460
Z6	4,45	8,01	23,08	460
Z7	4,55	8,18	22,37	470
Z8	4,28	8,27	22,00	470

Z tabuľky 3 vyplýva, že ťahové vlastnosti (pevnosť v ťahu a ťažnosť pri pretrhnutí) nestabilizovaných vulkanizátov významne klesajú s predlžujúcim sa časom starnutia, pravdepodobne kvôli dominantným degradačným reakciám. Naopak, stabilizované zmesi, bez ohľadu na typ stabilizátora, vykazujú vyššiu odolnosť voči termooxidačnému starnutiu. Na základe výsledkov z tabuľky 3 je zrejmé, že stabilizačný účinok Lignínu 1 a 2 po 168

hodinách je porovnateľný s komerčným antioxidantom IPPD. Stabilizačný účinok lignosulfonátu CA 120 je však veľmi nízky, čo by mohlo súvisieť s nižším podielom fenolových hydroxylových skupín v porovnaní s kraft lignínmi. Získané výsledky indikujú, že významným faktorom z hľadiska stabilizačných vlastností lignínov bude s vysokou pravdepodobnosťou obsah fenolických štruktúr

(obr.1), pričom pre hodnoty retencie ťažnosti platí, že čím je vyšší obsah FHS v ligníne, tým je vyšší jeho stabilizačný účinok. Zo získaných výsledkov vyplýva, že Lignín 1 a Lignín 2 v testovaných vulkanizátoch pôsobia stabilizačne a je nimi možné nahradiť komerčný antioxidant IPPD.

Príklad 2.

Pre overenie účinku kombinácie komerčného stabilizátora IPPD a testovaných lignínov boli ligníny skombinované s komerčne dostupným antioxidantom IPPD. Je predpoklad, že kombináciou lignínu s IPPD by mohlo dôjsť k synergickým efektom a tým k nárastu stabilizačného účinku testovaných stabilizátorov. Zloženie zmesí je uvedené v tabuľke 4.

Tab. 4 Receptúry kaučukových zmesí s kombinovaným stabilizačným systémom (v dsk)

Zložka	Z1	C1	C2	C3	C4
SMR 5	80	80	80	80	80
SBR	20	20	20	20	20
N550	40	40	40	40	40
ZnO	5	5	5	5	5
Stearín	2	2	2	2	2
Síra	2	2	2	2	2
Sulfenax CBS	2	2	2	2	2
Zloženie stabilizačného systému					
IPPD	0	1	1	1	1
Lignín 1	0	0	1	0	0
Lignín 2	0	0	0	1	0
CA 120	0	0	0	0	1

Vplyv jednotlivých stabilizačných systémov na fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov znázorňujú závislosti na obr. 3 a 4. Zo získaných závislostí je zjavné, že správanie sa lignínov v kombinácii s IPPD je v skúmaných NR/SBR zmesiach odlišné ako v prípade, keď bol každý stabilizátor použitý samostatne. Vulkanizáty obsahujúce zmes 1 dsk IPPD a 1 dsk lignosulfonátu CA 120, s najnižším obsahom fenolových hydroxylových skupín,

vykazovali až 100 % retenciu pevnosti a ťažnosti do 72 hodín, pričom zrejme platí, že čím viac reaktívnych fenolových skupín lignín obsahuje, tým viac reaguje s IPPD.

Príklad 3.

Keďže v predchádzajúcich príkladoch 1 a 2 bol dokázaný porovnateľný stabilizačný účinok lignínových vzoriek a IPPD v NR/SBR vulkanizátoch, v príklade č.3 sú overené stabilizačné vlastnosti lignínov v teplotne náročnejších podmienkach termo-oxidačného starnutia, a to pri teplote 100°C. Základná receptúra pripravovaných zmesí bola rovnaká ako je uvedené v tab. 2, pričom obsah stabilizačných aditív sa nemenil tak ako je to uvedené v tab. 4. Vplyv lignínov ako stabilizačných činidiel bol overený z hľadiska zmeny pevnosti v ťahu pri pretrhnutí (obr. 5).

Tab. 4 Zloženie stabilizačného systému pre zmesi na báze NR/SBR (v dsk)

Zložka	Z1	C1	C2	C3	C4	C11
IPPD	0	1	1	1	1	2
Lignín 1	0	0	1	0	0	0
Lignín 2	0	0	0	1	0	0
CA 120	0	0	0	0	1	0

V podmienkach urýchleného starnutia pri 100°C pre zabezpečenie požadovanej termickej stability vulkanizátov bol aplikovaný stabilizačný systém zložený z 1 dsk IPPD a 1 dsk každého z testovaných lignínov. Ich účinok sa porovnával s účinkom 1 a 2 dsk IPPD, aby sa mohol vylúčiť, resp. potvrdiť synergický účinok medzi IPPD a lignínmi. Získaná závislosť retencie pevnosti od času starnutia takto stabilizovaných vulkanizátov je znázornená na obr. 5. Z obr. 5 je vidieť, že stabilizované vulkanizáty bez ohľadu na typ stabilizačného systému vykazujú po 72 hod. zvýšenú termooxidačnú stabilitu. Maximálny stabilizačný účinok bol dosiahnutý pri aplikácii komerčného antioxidantu IPPD v množstve 2 dsk a následne sa znižoval v poradí IPPD+Lignín1 > 1 dsk IPPD > IPPD+Lignín2 > IPPD+CA120. Ako najstabilnejšie vulkanizáty po 168 hod. starnutia sa javia tie, ktoré boli stabilizované buď 2 dsk IPPD alebo zmesou 1 dsk IPPD a 1 dsk Lignínu 1. Lignín 1, ktorý vykazuje vysoký synergický efekt v kombinácii s IPPD, má omnoho nižšiu molekulovú hmotnosť (9200), v dôsledku čoho jeho difúzia v priestorovej sieti vulkanizátu je jednoduchšia.

Priemyselná využiteľnosť

Aplikáciou rôznych typov aktívnych prísad na báze prírodných polymérov takých ako lignosulfonát vápenatý, alebo kraft lignín získaných z obnoviteľných zdrojov boli dosiahnuté lepšie termooxidačné vlastnosti ako u elastomérených zmesí s výlučným použitím komerčne dostupného syntetického antioxidantu IPPD. Týmto sa dosiahnu zlepšené parametre a predĺži sa životnosť vulkanizátov v porovnaní s elastomérenou zmesou bez antioxidantu, resp. zmesou obsahujúcou syntetický antioxidant vyrobený z ropných surín . Elastomérené zmesi s aplikovaným lignosulfonátom vápenatým a kraft lignínom podľa vynálezu môžu byť aplikované v gumárenskom priemysle pri výrobe automobilových plášťov, pri výrobe dopravných pásov a pre výrobky z technickej gumy všade tam, kde je požadovaná zvýšená odolnosť voči termooxidačnému stárnutiu.

Patentové nároky

1. Vulkanizovateľná elastoméru zmes pre gumárenský priemysel *vyznačujúca sa tým* že obsahuje lignosulfonát vápenatý alebo kraft lignín izolovaný z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignín izolovaný z listnatých drevín v množstve od 0,5 do 6,0 % hmotnostných spolu s ostatným plnivom v množstve 30 až 50 % hmotnostných, kde hmotnostné % sú vzťahnuté na celkovú hmotnosť kaučukov.
2. Vulkanizovateľná elastoméru zmes pre gumárenský priemysel *vyznačujúca sa tým* že obsahuje aj kombináciu syntetických antioxidantov s lignosulfonátom vápenatým alebo kraft lignínom izolovaným z jednoročných rastlín, prípadne kraft lignínom izolovaným z listnatých drevín v hmotnostnom pomere 1:1
3. Vulkanizovateľná elastoméru zmes pre gumárenský priemysel *vyznačujúca sa tým*, že podľa nároku 1 obsahuje v kaučukovej matrici prírodný kaučuk.
4. Vulkanizovateľná elastoméru zmes pre gumárenský priemysel *vyznačujúca sa tým*, že podľa nároku 1 obsahuje v kaučukovej matrici obsahuje styrénbutadiénový kaučuk.
5. Vulkanizovateľná elastoméru zmes pre gumárenský priemysel *vyznačujúca sa tým*, že podľa nároku 1 jej kaučuková matrica obsahuje zmes prírodného a styrénbutadiénového kaučuku
6. Automobilové plášte, *vyznačujúce sa tým*, že obsahujú vulkanizovateľnú elastoméru zmes podľa nárokov 1,2,3,4,5.
7. Dopravné pásy, *vyznačujúce sa tým*, že obsahujú obsahujú vulkanizovateľnú elastoméru zmes podľa nárokov 1,2,3,4,5.