

**ELJÁRÁS SZILÍCIUM-DIOXIDDAL TÖLTÖTT
ELASZTOMER KÉSZÍTMÉNYEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás térhálósított keverék előállítására, oly módon, hogy

a) egy 4-7 szénatomos izoolefin és egy para-alkilsztirol kopolimerjét szilícium-dioxiddal összekevernek;

b) külön összekevernek egy általános rendeltetésű gumit szilícium-dioxiddal, és a szilícium-dioxid/kopolimer vagy szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi elegyek legalább egyikével egy vagy több szilán kapcsolószert kevernek össze; és

c) a szilícium-dioxid/kopolimer elegyet a szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi eleggyel összekeverve kialakítják a keveréket.

Tipikus szilán kapcsolószerek például a bisz(3-trietoxiszililpropil)-tetraszulfid, 3-tiocianátopropil-trietoxiszilán, 3-merkaptopropil-trimetoxiszilán és a kopolimer egyik kiviteli alakban izobutilén, para-metilsztirol és bróm-pára-metilsztirol terpolimerje.

98041-3102B SI



2. sz. + 42

49

jel a : 0

Cit 03.07.25

ELJÁRÁS SZILÍCIUM-DIOXIDDAL TÖLTÖTT ELASZTOMER KÉSZÍTMÉNYEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

A találmány szilícium-dioxiddal töltött elastomer keverékek előállítására alkalmas eljárásra, és közelebbről, színezhető elastomer készítmények előállítására alkalmas eljárásra vonatkozik, amelyek 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopolimerjét, egy általános rendeltetésű gumit, szilícium-dioxidot és egy vagy több szilán kapcsolószert tartalmaznak.

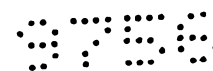
A gumiabroncsok tulajdonságaival szemben támasztott igény az autógyártók részéről egyre növekszik. Napjainkban a gumiabroncsoknak nemcsak az olyan funkcionális követelményeknek kell megfelelniük, mint az alacsony gördülőellenállás, a magas nedves futókerék tapadás és kopásállóság; egyre nagyobb jelentősége van az olyan kritériumoknak is, mint például a gumiabroncs zaja és a kezelés, valamint a külső megjelenés. Noha a fenti felhasználások bármelyikében alkalmazott specifikus gumi készítmények fizikai tulajdonságaikban nagyon eltérőek lehetnek, egy tulajdonságuk mindig ugyanaz marad - mégpedig a színük. A legtöbb gumi készítmény fekete. Ezenkívül a gumi készítmények többsége hő, fény, ózon, stb.



hatására végül elszíneződik. Ez különösen igaz az olyan gumikra, amelyeket erős igénybevétellel járó körülmények között alkalmaznak, ilyenek például a gumiabroncs oldalrészek.

Az izobutilén és para-metilsztirol kopolimerjei, amelyek ezt követően brómozva vannak (BIMS polimerek) többek között gumiabroncsok oldalrészeként alkalmazhatók. A BIMS polimerek egyik kereskedelmi forgalomban lévő alakja az EXXPRO™ elasztomer (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX). A BIMS polimer gumiabroncs oldalrészekben való alkalmazásának egyik fő előnye, hogy a gumiabroncs megtartja szép fényes, fekete színét, ha töltőanyagként kormot alkalmaznak. A BIMS polimerek nagy stabilitása következtében nincsen szükség anti-oxidáns vagy antiozonáns alkalmazására azokban a gumiabroncs oldalrészekben, amelyek BIMS polimereket tartalmaznak egyik elasztomer komponensként. Ezért a szokásos általános rendeltetésű gumi (GPR) gumiabroncs oldalrészek elszíneződése, amely az ilyen adalékanyagok kivirágzásával van kapcsolatban, nem megy végbe.

Szakemberek az erősítő töltőanyagként használt korom jelenlétét említeneék elsődleges okaként annak, hogy a legtöbb gumi fekete. Noha ez igaz, a korom nem az egyetlen tényező. Valójában számos egyéb töltőanyag, vulkanizálószer, öregedésgátló szer, olaj és maga a gumi is eredményezhet olyan sötét színt, amelyet nem lehet pigmentálni. Ez nyilvánvaló olyan készítményekben, amelyekben a korom szilícium-dioxid töltőanyaggal van helyettesítve és a gumi mégis rosszul színezett. Például az EP 0682071 B1 számú szabadalmi iratban szilícium-dioxiddal erősített gumiabroncs futófelületet ismertetnek,



amelynek színe az aromás feldolgozó olaj, kapcsolószer, örege-
dégátló szerek és kéntartalmú vulkanizáló rendszer jelenléte
következtében még mindig sötét. Valójában nem ismert, hogy a
gumi készítményben jelenlevő komponensek közül mennyit
kellene megváltoztatni ahhoz, hogy színezhető összetételt nyer-
jünk.

Természetesen léteznek színezhető elasztomer készítmé-
nyek is. A gumiabroncsok fehér oldalrésze a színezhető gumi
egyik példája. A fehér színt töltőanyagokkal, például szilícium-
-dioxid, agyag, talkum és karbonátok alkalmazásával érik el
korom helyett, és fehérítő pigmentként titán-dioxidot adalékol-
nak. Azonban a fehér színnek ára van. A töltőanyag töréke-
nyebb, mint a korom, és gyenge gumi készítményt eredményez,
ami nem erősíti a gumiabroncsot. Ezért a fehér oldalrészekhez
alkalmazott gumik használhatósága is korlátozott.

Ezenkívül a WO 99/31178 számú szabadalmi publikációban
átlátszó és színezhető elasztomer készítményeket ismertetnek,
amelyek 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopoli-
merjét, és egy kapcsolószert tartalmaznak. További hasonló sza-
badalmi publikációk az U.S.S.N. 09/691764 számon benyújtott
saját szabadalmi bejelentésünk (bejelentés napja: 2000. október
18.), az US 5817719, 6201054 B1, 6177503 és JP 09324069
számú szabadalmi iratok. Közelebbről, az US 5817719 számú
szabadalmi iratban Zanzig és munkatársai gumi/para-metilszti-
rol kopolimer elegyet ismertetnek, amely szilícium-dioxidot és
egy szilán kapcsolószert tartalmaz, azonban nem ismertetik,
hogyan kell ezeket a kémiai vegyületeket úgy összekever-
ni, hogy a kívánt keverék előálljon.



Azonban - a koromtól eltérően - a szilícium-dioxid csak gyenge kölcsönhatásba lép az elasztomerek többségével, és a szilícium-dioxid és az elasztomer keveréke tipikusan nem eredményez optimális tulajdonságokat egy gumibroncsban, például alacsony futási ellenállást és magas nedves futókerék-tapadást, ami a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on és $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on mért $\text{Tan } \delta$ értékek dinamikus tulajdonságaiban nyilvánul meg. Az alacsony futási ellenállást alacsony vagy csökkent $\text{Tan } \delta$ érték jellemzi $50 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, míg a magas nedves futókerék-tapadást magas vagy fokozott $\text{Tan } \delta$ érték jellemzi $0 - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Tehát a színezhető elasztomer készítmények előállításában még mindig problémát jelent az előnyös tulajdonságok, úgymint az alacsony futási ellenállás és a magas nedves futókerék-tapadás biztosítása a gumibroncsokban, hevederekben, tömlőkben és hasonlóknál történő alkalmazás esetén.

A találmányt összefoglalóan az alábbiakban ismertetjük.

A fenti és egyéb problémákat a találmány értelmében egy olyan eljárással oldottuk meg, amelynek értelmében elasztomer készítményt vagy keveréket ("blend") állítunk elő oly módon, hogy izoolefin/para-alkilsztirol kopolimert és GPR-t szilícium-dioxid töltőanyagokkal kombinálunk szilán kapcsolószerek alkalmazásával. Közelebbről, annak érdekében, hogy a szilícium-dioxiddal töltött keverékek kívánt viszkoelasztikus tulajdonságait biztosítsuk az alacsony futási ellenálláshoz (alacsony $\text{Tan } \delta$ $50 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on) és a magas nedves futókerék-tapadáshoz (magas $\text{Tan } \delta$ $0 - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on), az erősen diszperz szilícium-dioxidot egy hatékony szilán kapcsolószerezrel együtt alkalmazzuk.

A találmány szerinti eljárás egyik megvalósítása szerint egy



szilán kapcsolószert (vagy szilánt) szilícium-dioxiddal és egy izoolefin/para-alkilsztirol kopolimert tartalmazó készítménnyel keverünk, ezáltal olyan polimer készítményt kapunk, amely magasabb $\tan \delta$ értékkel rendelkezik 0 - 10 °C-on, és ugyanakkor alacsonyabb $\tan \delta$ értékkel rendelkezik 50 - 70 °C-on, mint az N220 vagy N660 feketével töltött hasonló keverékek. A kapott eredmények azt jelzik, hogy a szilán hatékony kapcsolószerként is működhet az izoolefin/para-alkilsztirol kopolimer és a szilícium-dioxid között, amire a keverék 300%-nál mért modulus/100%-nál mért modulus arányában bekövetkezett nagy növekedésből lehet következtetni. A korommal töltött izoolefin/para-alkilsztirol kopolimertől eltérően az izoolefin/para-alkilsztirol kopolimer és a szilícium-dioxid közötti kapcsolódás érintetlen marad magasabb hőmérsékleten. Ez lehetővé teszi, hogy a szilícium-dioxiddal töltött keverék megtartsa rugalmasságát, és így alacsony futási ellenállását a hőmérséklet növekedésével.

A leírás ábráit az alábbiakban röviden ismertetjük.

Az 1. ábrán grafikusán mutatjuk be a hőmérsékletet az idő függvényében a szilícium-dioxiddal töltött polimer előállításának tipikus ciklusában.

A találmányt részletesen az alábbiakban ismertetjük.

A találmány egyik kiviteli módja szerint általános rendeltetésű gumi, para-alkilsztirol alapú kopolimer, szilícium-dioxid és egy szilán kapcsolószer keverékét állítjuk elő, amely színezhető, és olyan tulajdonságokkal rendelkezik, ami lehetővé teszi, hogy a keverék erősítő tagként funkcionáljon egy autó gumibroncsban. A "színezhető" kifejezés alatt a leírásban egy alap



elasztomer készítmény azon tulajdonságát értjük, hogy pigmentálható, ezáltal különféle színű készítmények állíthatók elő. Ezek a készítmények jellegzetesen nem tartalmazznak kormot. A "keverék" kifejezés a leírásban a kopolimer, az általános rendeltetésű gumi, szilícium-dioxid és szilán kapcsolószer keverékére, vagy a fenti komponensek közül legalább kettő keverékére vonatkozik. A "mesterkeverék" a kopolimer/szilícium-dioxid/szilán kapcsolószer vagy az általános rendeltetésű gumi/szilícium-dioxid/szilán kapcsolószer keveréke, és a keverék a mesterkeverékek elegye.

Egyik megvalósítási alak szerint a keverék egy izoolefin és egy para-alkilsztirol kopolimerjét tartalmazza egy általános rendeltetésű gumival (GPR), például természetes gumival és szilícium-dioxiddal, amelyet egy szilán kapcsolószer, például egy szilán térhálósítószer jelenlétében reagáltattunk. A találmány szerinti színezhető gumikeverékek egy 4-7 szénatomos izoolefin és egy para-alkilsztirol legalább egy kopolimerjét (továbbiakban kopolimert) tartalmazzák. Még kívánatosabb, ha a kopolimer izobutilén, para-metilsztirol és bróm-para-metilsztirol kopolimerje (BIMS).

A találmány egyik kiviteli módja eljárás a keverék komponenseinek keverésére úgy, hogy a BIMS kopolimert szokásos módon összekeverjük a szilícium-dioxiddal, és adott esetben egy vagy több kapcsolószerrel, miáltal szilícium-dioxid/kopolimer keveréket kapunk, elkülönítetten összekeverjük az általános rendeltetésű gumit szilícium-dioxiddal és egy vagy több kapcsolószerrel, miáltal szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi keveréket kapunk, majd a szilícium-dioxid/kopolimer keveréket

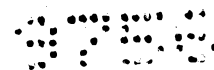


összekeverjük a szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi keverékkel.

Az izoolefin és para-alkilsztirol kopolimer komponens

A találmány szerinti 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopolimere magában foglalja a 4-7 szénatomos izoolefin, para-alkilsztirol és halogénezett para-alkilsztirol terpolimereket is. Egyik kiviteli alakban az elasztomer komponens izobutilén, para-metilsztirol és bróm-pára-metilsztirol terpolimerje (BIMS), amelyet az US 5162445 számú szabadalmi irat ismertet. Az izoolefin/para-alkilsztirol kopolimer tipikusan egy 4-7 szénatomot tartalmazó izoolefint tartalmaz, és a kopolimer körülbelül 0,5 - körülbelül 20 tömeg% para-alkilsztirolt tartalmaz, és a para-alkilsztirol benzolgyűrűjében lévő metilcsoportok körülbelül 0,01 - körülbelül 60 mól%-a halogénatomot tartalmaz. A para-alkilsztirol és a halogénezés százalékos mennyisége tág határok között változhat. A különböző alkalmazásokhoz jelentősen eltérő összetételekre lehet szükség. Általában a találmány szerinti kopolimer 2 - 20 tömeg% para-alkilsztirolt (előnyösen para-metilsztirolt) tartalmaz. Ezenkívül a találmány szerinti kopolimer 0,20 - 3,0 mól% halogénezett vegyületet, például brómmetilsztirolt tartalmaz.

Rendszerint a brómot és/vagy para-alkilsztirolt alacsony koncentrációkban alkalmazzuk. Egyik kiviteli alakban a para-alkilsztirol (előnyösen para-metilsztirol) 5 - 10 tömeg%-át teszi ki a kopolimernek. Egy másik kiviteli alakban ez a kopolimernek körülbelül 5 tömeg%-a. Egy további kiviteli alakban egy halogénezett vegyület, például brómmetilsztirol 0,40 - 3,0 mól%-át teszi ki a kopolimernek. Egy további kiviteli alakban



ez 0,50 - 1,25 mól%-a a kopolimernek. Egy újabb kiviteli alakban ez a kopolimernek körülbelül 0,75 mól%-át teszi ki.

A találmány szerinti színezhető gumi keverékekben alkalmazott kopolimer egyik kiviteli alak szerint izobutilén, para-metilsztirol és bróm-para-metilsztirol terpolimerje. A kopolimer 20 - 100 phr (rész/100 rész gumi) mennyiségét teszi ki a színezhető gumi keveréknek egyik kiviteli alak szerint. Egy másik kiviteli alakban a kopolimer mennyisége a színezhető gumikeverékben 30 - 80 phr.

Általános rendeltetésű gumi komponens

A találmány szerinti színezhető gumikeverékek célszerűen egy vagy több általános rendeltetésű gumit tartalmaznak. Az "általános rendeltetésű gumi" kifejezés (GPR) magában foglalja a természetes gumit és a szintetikus gumikat. Megfelelő szintetikus gumik a konjugált diének homopolimerjei és kopolimerjei, amelyek közé tartoznak a polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi, neoprén, polikloroprén, butil gumi és nitril gumi, valamint ezek keverékei. Az ilyen gumik Mooney viszkozitása 100 °C-on (ML 1+4) általában 20 - 150. (A Mooney viszkozitást az ASTM D-1646 szabvány szerint határozzuk meg.)

A találmány értelmében alkalmazható természetes gumi Mooney viszkozitása 100 °C-on (ML 1+4) 30 - 120 egyik kiviteli alakban, és 30 - 65 egy másik kiviteli alakban. A természetes gumikat részletesen Subramaniam ismerteti [Rubber Technology 179-208 (Van Nostrand Reinzold Co. Inc., szerk. Maurice Morton (1987))]. A kereskedelmi forgalomban lévő ter-

mészetes gumik nagy része cisz-1,4-poliizoprénből áll. Általában a természetes gumi 93 - 95 tömeg%-a cisz-1,4-poliizoprén.

A természetes gumik csoportjába tartozik a maláj gumi is, például az SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20 és SMR 50, valamint ezek keverékei. Olajjal töltött természetes gumikat is alkalmazhatunk különböző mértékben. A nyersgumi lehet latex vagy újrakalanderezett típusú gumi. A gumiban alkalmazott aromás és nem festő cikloparaffin olajok mennyisége általában 10, 25 vagy 30 tömeg%.

A természetes gumival alapvetően azonos szerkezetű poliizoprén gumi is alkalmazható. A poliizoprén, a természetes gumihoz hasonlóan, tiszta cisz-poliizoprént tartalmaz 1,4-addíciós szerkezettel. Egyik kiviteli alakban a poliizoprén a természetes gumitól az 1,4- és 1,3-addíciós szerkezet relatív mennyiségeiben különbözhet. A poli(cisz-1,4-izoprén) mellett a poliizoprén egyéb formái is alkalmazhatók, úgy mint a transz-1,4- és a nagy tisztaságú transz-3,4-, valamint a poli-1,2-szerkezet, például az, amelyet a másik három szerkezettel együtt kapunk.

A polibutadién is alkalmazható általános rendeltetésű gumiként. A polibutadién, amely egy addíciós polimerizációs termék, lehet 1,4-addíciós termék, és cisz-1,4- vagy transz-1,4-szerkezetű lehet. Egyetlen kettős kötés részvételével vinil- vagy 1,2-addíciót kapunk. Két 1,4-szerkezet a vázban tartalmaz telítetlenséget, míg két 1,2-polibutadién az oldalláncban tartalmaz telítetlenséget. A polibutadién gumi Mooney viszkozitása 100 °C-on meghatározva (ML 1+4) 40 és 70 közötti az egyik kiviteli alakban, 45 és 65 közötti egy másik kiviteli alakban, és 50 - 60 egy további kiviteli alakban.

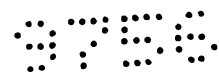


Általános rendeltetésű gumiként használható továbbá a neoprén, amely kloroprén néven is ismert. Ez a gumi, amely 2-klór-1,3-butadién egységekből áll, tipikusan főleg transz-1,4-szerkezetű lineáris szekvenciából áll, kis mennyiségű cisz-1,4, 1,2 és 3,4 polimerizációval. A transz-1,4- és cisz-1,4-szerkezetek alapváz telítetlenséget tartalmaznak. Az 1,2- és 3,4-szerkezetek továbbá gyakran oldallánc telítetlenséget tartalmaznak. Az ilyen polimerek általában szabad-gyökös emulziós polimerizációval vannak előállítva.

Ezenkívül alkalmazhatunk nitril gumikat, a butadién és az akril-nitril random emulziós polimerjeit. A fenti polimerek a szakterületen jól ismertek, és akril-nitril tartalmuk tipikusan 15-60 tömeg%.

Általános rendeltetésű gumiként alkalmazható továbbá a sztírol-butadién gumi is. Az ilyen kopolimerek szakember számára jól ismertek, ezek sztírol egységekből, valamint a butadién három formájából (cisz-1,4-, transz-1,4 és 1,2- vagy vinil-szerkezetek) állnak. A sztírol és butadién fenti kopolimerjei két monomer vagy blokk kopolimer véletlenszerű diszperz elegyei lehetnek. Tipikusan a sztírol-butadién kopolimerek 10-90 tömeg% konjugált diént, egy másik kiviteli alakban pedig 30-70 tömeg% konjugált diént tartalmaznak.

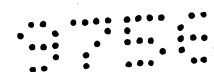
A találmány további kiviteli alakjában butil gumit alkalmazunk GPR-ként. A butil gumi izoolefin és egy konjugált dién komonomer közötti polimerizációs reakcióval van előállítva, ezáltal izofinből származó egységeket és konjugált diénből származó egységeket tartalmaz. A katalizátor és iniciátor rendszerrel együtt alkalmazott olefin polimerizációs nyersanyagok olyan



olefines vegyületek, amelyek polimerizációja ismerten kationosan iniciált, és amelyek aromás monomerektől, például para-alkilsztirol monomerektől mentesek. A találmány értelmében alkalmazott olefin polimerizációs nyersanyagok előnyösen olyan olefines vegyületek, amelyeket a butil típusú gumi polimerek előállítására szokásosan alkalmaznak. A butil polimereket egy komonomer elegy reagáltatásával állítjuk elő, az elegy legalább (1) 4-6 szénatomos izoolefin monomer komponenst, például izobutilént tartalmaz (2) egy multiolefin vagy konjugált dién monomer komponenssel együtt. Az izoolefin mennyisége egyik kiviteli alakban 70-99,5 tömeg%-a a teljes komonomer elegynek, egy másik kiviteli alakban ez a mennyiség 85-99,5 tömeg%. Egyik kiviteli alak szerint a konjugált dién komponens a komonomer elegyben 30-0,5 tömeg% mennyiségben van jelen, egy másik kiviteli alakban ez a mennyiség 15-0,5 tömeg%. Egy további kiviteli alakban a komonomer elegy 8-0,5 tömeg%-a a konjugált dién.

Az izoolefin egy 4-6 szénatomos vegyület, például izobutilén, izobutén vagy 2-metil-1-butén, 3-metil-1-butén, 2-metil-2-butén vagy 4-metil-1-pentén lehet. A multiolefin egy 4-14 szénatomos konjugált dién, például izoprén, butadién, 2,3-dimetil-1,3-butadién, mircén, 6,6-dimetil-fulvén, hexadién vagy piperilén. A találmány egyik kiviteli alakjában a butil gumi polimert 95-99,5 tömeg% izobutilén 0,5-8 tömeg% izoprénnel történő reagáltatásával állítjuk elő, egy másik kiviteli alakban az izoprén mennyisége 0,5-5,0 tömeg%.

Egyik kiviteli alakban a butil gumi izobutilén-tartalma 95-99,5 tömeg%. A találmány értelmében előnyösen alkalmaz-



ható butil gumi Mooney viszkozitása 125 °C-on meghatározva (ML 1+4) 20-80, egy másik kiviteli alakban 25-55, egy további kiviteli alakban 30-50.

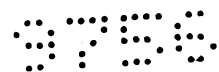
A színezhető keverék egyik kiviteli alakjában a GPR mennyisége a keverékben 10-90 phr, és butil gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi, etilén-propilén-dién gumi vagy ezek keverékei közül választjuk. Egy másik kiviteli alakban a színezhető gumi keverék 30-80 phr GPR-t tartalmaz.

Töltőanyag komponens

Töltőanyagként előnyös a szilícium-dioxid, azonban egyéb nem fekete töltőanyagok, például agyagok, talkum vagy egyéb ásványi töltőanyagok is alkalmazhatók. Ezenkívül a kész keverék fennmaradó komponenseit úgy választjuk meg, hogy azok ne zavarják az elasztomer színezhető jellegét. A nem fekete töltőanyagokat részletesen M. P. Wagner ismerteti [Rubber Technology 86-104, Chapman & Hall (1995)].

A találmány szerinti színezhető gumi készítményekben alkalmazott szilícium-dioxid előnyösen precipitált szilícium-dioxid. Előnyös az is, ha a precipitált szilícium-dioxid 30-80 részét teszi ki a színezhető gumi készítménynek. Egy másik kiviteli alakban a szilícium-dioxid mennyisége 40-70 rész.

A találmány szerinti színezhető gumi készítmények színezett elasztomer termékek előállítására alkalmazhatók, amelyek megfelelnek a tulajdonságokkal szemben támasztott jelenlegi követelményeknek. Ezeket a színezhető készítményeket úgy állíthatjuk elő, hogy a korom töltőanyagot egy nem-színező ásványi töltőanyaggal helyettesítjük, amelyre példaként - a korlá-



tozás szándéka nélkül - említhető a gőzölt vagy kicsapott szilícium-dioxid, agyagok, talkum, kalcium-karbonátok, alumínium-oxidok, titán-oxidok, szilícium-oxidok és cink-oxidok. Az ásványi töltőanyagnak erősítenie kell a polimer rendszert, és nem gátolhatja a hatékony pigmentálást. Ezenkívül a színezhető készítmény többi komponensét úgy választjuk meg, hogy ezek ne zavarják az elasztomer színezhető jellegét. A találmány szerinti vulkanizált, színezhető készítmények ugyanazokkal a dinamikai és fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek a jelenlegi fekete gumiabroncs futófelületekkel szemben támasztott igényeknek megfelelnek.

Amint azt fent említettük, a színezhető készítmények összes komponensét gondosan kell kiválasztani ahhoz, hogy azok ne zavarják a készítmény színezhetőségét. Például az elasztomerek, töltőanyagok, feldolgozási adalékok, öregedésgátlók és vulkanizáló szerek nem színezhetik el a készítményt az elasztomer készítmény formálása során. Ezenkívül a komponenseknek nem szabad elszínezni az elasztomer készítményt fénnnyel (beleértve az UV-fényt is), hővel, oxigénnel, ózonnal való érintkezés és deformálás hatására.

A találmány szerinti töltőanyagok mérete tetszőleges lehet, és tipikusan, például a gumiiparban, körülbelül 0,0001 és körülbelül 100 mikron között változhat. A leírásban szilícium-dioxid alatt tetszőleges típusú és részecskeméretű szilícium-dioxidot vagy egyéb kovasav-származékot vagy kovasavat értünk, amelyek oldatban, pirogén vagy hasonló módszerrel vannak feldolgozva, és megfelelő felülettel rendelkeznek, ezek közé tartoznak a kezeletlen, precipitált szilícium-dioxid, kristályos szilí-



cium-dioxid, kolloidális szilícium-dioxid, alumínium- vagy kalcium-szilikátok, gőzölt szilícium-dioxid és hasonlóok.

Szilán kapcsolószer

A találmány szerinti elasztomer készítményekben előnyösen egy vagy több kapcsolószer alkalmazunk. Egyik kiviteli alakban a kapcsolószer egy bifunkciós organoszilán térhálósítószer. "Organoszilán térhálósítószer" alatt egy szakember számára ismert, szilánnal kapcsolt töltőanyagot és/vagy térhálósító aktivátort és/vagy szilán erősítőszert értünk. A találmány szerinti színezhető gumi keverékekben alkalmazott szilán kapcsolószer egyik kiviteli alak szerint egy organoszilán kapcsolószer. Egyik kiviteli alakban az organoszilán kapcsolószer mennyisége a keverék tömegére vonatkoztatva 0,1 - 10 tömeg%, egy másik kiviteli alakban ez a mennyiség 2 - 15 tömeg%. Egy további kiviteli alakban ez a mennyiség a keverék 5 - 10 tömeg%-a.

Egy további kiviteli alakban a kapcsolószer a keverék 2 - 15 tömeg%-a a GPR/szilícium-dioxid/szilán mesterkeverék, vagy a BIMS/szilícium-dioxid/szilán mesterkeverék tömegére vonatkoztatva, egy másik kiviteli alakban ez a mennyiség az egyes mesterkeverékekre vonatkoztatva 5 - 10 tömeg%. A mesterkeverékeket ezután különféle arányokban összekeverjük, a kívánt alkalmazástól függően. Egyik megvalósítás szerint a GPR/szilícium-dioxid/szilán mesterkeverék a keveréknek 30 - 70 tömeg%-a, míg egy másik megvalósítási mód szerint 40 - 60 tömeg%-a. Ebben a megvalósításban a keverékben a szilán végkoncentrációja a keverék tömegére vonatkoztatva 2 - 15 tömeg%, egy másik kiviteli alakban ez 5 - 10 tömeg%.

A találmány értelmében alkalmazható organoszilán kap-



csolószerék vagy "szilánok" az (1) általános képletnek felelnek meg, a fenti képletben

R^1 jelentése vinilcsoport, kénatom (tiolcsoport), amin-, alkiltiol-, alkilamin-, alkilszilán-, alkoxiszilán-, metakrilát-, nitrozocsoport vagy halogénatom;

$R^2 - R^4$ jelentése azonosan vagy eltérően lehet alkil-, arilalkilcsoport vagy fenilcsoport; és

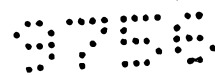
n jelentése egész szám, amelynek értéke 1 - 10, előnyösen 2 - 4.

Egyik kiviteli alak szerint a találmány értelmében alkalmazott szilán legalább bifunkciós szilán, amelyben két maradék áll rendelkezésre a kopolimerrel vagy GPR-rel való kötés vagy szoros kapcsolat kialakítására. A szilán kapcsolószerék specifikus kiviteli alakjait jelentik a (2), (3) és (4) képletű vegyületek, ahol a (2) képletű vegyület a bisz(3-trietoxiszililpropil)-tetraszulfid, a (3) képletű vegyület a 3-tiocianátpropil-trietoxi-szilán és a (4) képletű vegyület a 3-merkaptopropil-trimetoxi-szilán. Egyéb megfelelő organoszilán kapcsolószerék például - a korlátozás szándéka nélkül - a vinil-trietoxiszilán, vinil-trisz(béta-metoxietoxi)szilán, metakriloilpropil-trimetoxiszilán, gamma-amino-propil-trietoxiszilán (A1100 márkanéven forgalmazza a Witco), gamma-merkaptopropil-trimetoxiszilán, bisz(2-trietoxiszililetil)-tetraszulfid, bisz(3-trimetoxiszililpropil)-tetraszulfid, bisz(2-trimetoxiszililetil)-tetraszulfid, 3-merkaptopropil-trietoxiszilán, 2-merkaptopropil-trimetoxiszilán, 2-merkaptopropil-trietoxiszilán, 3-nitropropil-trimetoxiszilán, 3-nitropropil-trietoxiszilán, 3-klórpropil-trimetoxiszilán, 3-klórpropil-trietoxiszilán, 2-klórpropil-trimetoxiszilán, 2-klórpropil-trietoxi-



szilán, 3-trimetoxiszililpropil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 3-trietoxiszililpropil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 2-trietoxiszilil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 3-trimetoxiszililpropil-benzotiazol-tetraszulfid, 3-trietoxiszililpropil-benzotiazol-tetraszulfid, 3-trimetoxiszililpropil-metakrilát-monoszulfid, 3-trietoxiszililpropil-metakrilát-monoszulfid és hasonló, és ezek elegyei. Megfelelő szilán kapcsolószereket ismertetnek további az US 5827912, 5780535, 6005027, 6136913 és 6121347 számú szabadalmi iratokban. Egyik kiviteli alak szerint a szilánt bisz[3-(trietoxiszilil)propil]-tetraszulfán (Si 69 márkanéven forgalmazza a Degussa), 3-tiocianátpropil-trietoxiszilán (Si 264) és 3-merkaptopropil-trimetoxiszilán (Si 189) közül választjuk.

Általában a polimer keverékek, például a gumiabroncsok gyártására alkalmazott keverékek térhálósítottak. Ismert, hogy a vulkanizált gumi készítmények fizikai tulajdonságai, viselkedési karakterisztikái és tartóssága közvetlen kapcsolatban vannak a vulkanizáló reakció során képződött keresztkötések számával (térhálósűrűség) és típusával (lásd például The Post Vulcanization Stabilization for NR, W. F. Helt, B. H. To & W. W. Paris, Rubber World, 1991. augusztus, 18-23. oldal, amelyet referenciaként leírásunkba beépítettük). Általában a polimer keverékek vulkanizáló molekulák, például kén, fém-oxidok (például cink-oxid), organofém-vegyületek, gyökiniciátorok, stb. hozzáadásával, majd melegítéssel térhálósíthatók. Ez a folyamat felgyorsítható, és gyakran alkalmazzák elasztomer keverékek vulkanizálására. A természetes gumi felgyorsított vulkanizálásának mechanizmusa komplex kölcsönhatásokkal jár a vulkanizáló-



szer, akcelerátor, aktivátorok és polimerek között. Ideális esetben az összes rendelkezésre álló vulkanizálószer elfogy effektív keresztkötések kialakulása közben, amelyek két polimer láncot kapcsolnak össze, és növelik a polimer mátrix összes szilárdságát. Számos vulkanizálószer ismert a szakirodalomból, ide tartoznak - a korlátozás szándéka nélkül - az alábbiak: cink-oxid, sztearinsav, tetrametiltiurám-diszulfid (TMTD), 4,4'-ditiomorfolin (DTDM), tetrabutiltiurám-diszulfid (TBTD), benzotiazil-diszulfid (MBTS), hexametilén-1,6-bisztioszulfát-dinátriumsó-dihidrát (amelyet DURALINK HTS néven forgalmaz a Flexsys), 2-(morfolinotio)benzotiazol (MBS vagy MOR), 90% MOR és 10% MBTS keverékei (MOR 90), és N-oxidietiléntiokarbamil--N-oxidietilén-szulfonamid (OTOS), cink-2-etilhexanoát (ZEH). Ezenkívül különféle vulkanizáló rendszerek ismertek a szakirodalomból [lásd például Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals, Rubber World, 25-30 (1993)].

Egyik kiviteli mód szerint a szilícium-dioxidot, gumit és szilánt alaposan összekeverjük, majd ezután adagoljuk be a többi kompaundáló alkotórészt, például a cink vulkanizáló adalékokat. A feldolgozási adalékok, például lágyítószer az első keverési szakaszban jelen lehetnek, azonban célszerűen egy későbbi fázisban adagoljuk be ezeket, miután a szilánt alaposan diszpergáltuk a GPR-ben és a kopolimerben.

Színezhető keverék

A találmány szerinti színezhető keveréket úgy állítjuk elő, hogy a különféle komponenseket elegyítjük vagy keverjük szinte bármely szakember számára ismert eszközzel. Egyik ki-



viteli alak szerint a találmány szerinti színezhető gumi keverék 100 rész gumira vonatkoztatva 10 - 100 rész (phr) mennyiségben tartalmazza egy 4-7 szénatomos izoolefin és egy para-alkilsztirol kopolimerjét (kopolimer); 10 - 100 phr szilícium-dioxidot és 0,1 - 20 tömeg% szilánt tartalmaz, és egy másik kiviteli alakban 2 - 15 tömeg% szilán kapcsolószert tartalmaz a keverék tömegére vonatkoztatva. Ezenkívül egy további kiviteli alakban a találmány szerinti színezhető gumi keverék 10 - 90 phr GPR-t, így például butil gumit, polibutadiént, poliizoprént, sztírol-butadién gumit, sztírol-izoprén-butadién gumit, izoprén-butadién gumit, etilén-propilén-dién gumit, neoprént, polikloroprént, nitril gumit vagy ezek keverékeit tartalmazza. Egy másik kiviteli alakban a színezhető gumi keverék 30 - 80 phr GPR-t tartalmaz.

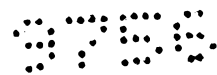
A találmány szerinti színezhető gumi keverékekben alkalmazott kopolimer egyik kiviteli alak szerint izobutilén, parametilsztirol és bróm-para-metilsztirol terpolimerje. A kopolimer mennyisége 20 - 100 phr a színezhető gumi keverékben egyik kiviteli alak szerint. Egy másik kiviteli alakban a kopolimer mennyisége 30 - 80 phr a színezhető gumi keverékben.

Egy további kiviteli alakban a keverékben a 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopolimerjének mennyisége 10 - 100 phr, az általános rendeltetésű gumi mennyisége 10 - 100 phr, a szilícium-dioxid mennyisége 10 - 100 phr és a kapcsolószert mennyisége 0,1 - 20 tömeg% a keverék tömegére vonatkoztatva.



A találmány értelmében előállított készítmények egyéb komponenseket és adalékanyagokat is tartalmazhatnak, amelyeket gumikeverékekben szokásosan alkalmaznak, így például hatásos mennyiségben nem-színes vagy nem-színező feldolgozási adalékokat, pigmenteket, akcelerátorokat, térhálósítószereket és vulkanizáló anyagokat, antioxidánsokat, antiozonánsokat, töltőanyagokat és nafténes, aromás vagy paraffinos extender olajokat, ha extender olaj jelenlétére van szükség. A feldolgozási adalékanyagok közé tartoznak - a korlátozás szándéka nélkül - a lágyítószer, ragadóssá tevő szerek, extenderek, kémiai kondicionálók, homogenizáló szerek és peptizátorok, például merkaptánok, ásványi és térhálósított növényi olajok, viaszok, gyanták, kolofónium és hasonló. Az akcelerátorok közé tartoznak az aminok, guanidinek, tiokarbamidok, tiazolok, tiurámok, szulfenamidok, szulfenimidek, tiokarbamátok, xantátok és hasonló. A térhálósító- és vulkanizálószer közé tartoznak a kén, cink-oxid, és a zsírsavak. Peroxidos vulkanizáló rendszerek is alkalmazhatók. A töltőanyagok közé tartoznak az ásványi töltőanyagok, például a szilícium-dioxid és az agyag a fentiekben leírtak szerint.

A színezhető keverék komponenseit szakember által ismert bármely standard eszközzel összekeverhetjük, például a BANBURYTM típusú keverővel. Egyik kiviteli mód szerint a komponenseket egy három-lépéses eljárásban keverjük össze, oly módon, hogy először a kopolimert és a szilícium-dioxidot legalább egy kapcsolószerrel összekeverjük (mesterkeverék). Egy különálló keverési lépésben a GPR-t és a szilícium-dioxidot keverjük össze. Ebben a kiviteli módban a szilán kapcsolószer

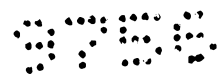


vagy a kopolimer/szilícium-dioxid elegybe, vagy a GPR/szilícium-dioxid elegybe keverjük be. Végül a két mesterkeveréket, vagyis a kopolimer/szilícium-dioxid/(szilán, ha jelen van) és a GPR/szilícium-dioxid/(szilán, ha jelen van) keveréket összekeverve kapjuk a találmány szerinti keveréket. Egynél több kapcsolószer is jelen lehet.

A találmány egy további megvalósítási módja szerint a kopolimert először összekeverjük a szilícium-dioxiddal és a szilán kapcsolószerrel. Egy különálló keverési lépésben a GPR-t összekeverjük a szilícium-dioxiddal és a szilán kapcsolószerrel. Ezután a kopolimer/szilícium-dioxid/szilán és a GPR/szilícium-dioxid/szilán mesterkeverékeket összekeverjük. A szilán kapcsolószer a két lépésben lehetnek azonosak vagy eltérők, és egynél több kapcsolószer is jelen lehet.

A BIMS/szilícium-dioxid/szilán és a GPR/szilícium-dioxid/szilán mesterkeverékek keverését egy előnyös kiviteli mód szerint elkülönítetten kell végezni, azonban a keverés bármely sorrendben elvégezhető, akár egyidejűleg, akár időben elkülönítetten. A végső keverési lépésben a BIMS/szilícium-dioxid és a GPR/szilícium-dioxid elegyeket összekeverjük az egyéb térhálóító- vagy vulkanizálószerrel. A szokásos keverési idő az egyes lépésekben 4 és 10 perc között változhat a mesterkeverékek keverésére, és 2 és 5 perc között változhat a végső keverési lépésben.

A találmány javított elasztomer készítményeket biztosít, amelyek 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopolimerjét, szilícium-dioxidot és adott esetben egy vagy több kapcsolószer tartalmaznak. Ezek a készítmények javított tulajdon-



ságokkal rendelkeznek, beleértve a javított kopásállóságot, a csökkent bevágódásnövekedést, a javított adhéziót, a csökkent hőképződést és a mechanikai tulajdonságok megtartását még erősen hőképző körülmények között is, amelyek például a laposan futó gumiabroncsokban és a szállítóeszközök motortartóin lépnek fel. Az alapvetően izoolefin (izobutilén) vázú elasztomer az egyik kulcselem, amennyiben ez önkorlátozó hőképződést biztosít. Alacsonyabb hőmérsékleteken ezek az elasztomerek erősen nedvesednek, ami a mechanikus energiát hő formájában emészti fel. Azonban amint az elasztomer felmelegedik, a nedvesedési tulajdonság csökken, és az elasztomer jellege elasztikusabbá és kevésbé disszipálóvá válik.

Az anyagokat szakember számára ismert hagyományos eszközökkel keverhetjük össze egyetlen lépésben vagy több lépésben. Például a találmány szerinti elasztomereket egy, kettő vagy három lépésben dolgozhatjuk fel. Egyik kiviteli mód szerint a szilícium-dioxidot és adott esetben a szilánt összekeverjük a 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopolimerjével, ezáltal szilícium-dioxid/kopolimer keveréket kapunk; ettől elkülönítetten az általános rendeltetésű gumit összekeverjük a szilícium-dioxiddal, és adott esetben egy vagy több kapcsolószerrel, ezáltal szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi keveréket kapunk; és végül a szilícium-dioxid/kopolimer keveréket összekeverjük a szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi keverékkel. A kén hozzáadását bármely lépésben elvégezhetjük.

Egy előnyösebb kiviteli mód szerint az antioxidánsokat, antiozonánsokat és a feldolgozási anyagokat azután adjuk a



keverékhez, miután a szilícium-dioxidot és szilánt már összedolgoztuk a gumival, és a cink-oxidot az utolsó lépésben adjuk hozzá, hogy a kompaundálási modulust maximalizáljuk. Tehát előnyös a kettő vagy három (vagy több) lépéses feldolgozási műveletsor. További lépésekben végezhetjük a töltőanyag és a feldolgozó olajok beadagolását.

Vizsgálati módszerek

Shore keménység: DIN 53505/ISO R 868/ASTM 2240.

Modulus: ASTM D 412-83.

Szakítószilárdság: ASTM D 412-83.

Nyúlás szakadásnál: ASTM D 412-83.

Mooney viszkozitás

A vulkanizálási tulajdonságokat MDR 2000-rel mértük a megadott hőmérsékleten és $0,5^\circ$ szögnél. A vizsgálati próbateszteket a megadott hőmérsékleten vulkanizáltuk, tipikusan 150°C és 160°C közötti hőmérsékleten a T90 + megfelelő forma késleltetésnek megfelelő időn keresztül (percben). Amennyiben lehetséges volt, standard ASTM tesztek alkalmaztunk a vulkanizált keverék fizikai tulajdonságainak meghatározására. Az igénybevétel/megnyúlás tulajdonságokat (szakítószilárdság, nyúlás szakadásnál, modulus értékek, törési energia) szobahőmérsékleten határoztuk meg Instron 4202 vagy Instron 4204 alkalmazásával. A Shore A keménységet szobahőmérsékleten mértük Zwick Duromatic alkalmazásával.

Dinamikus tulajdonságok

A dinamikus tulajdonságokat (G^* , G' , G'' és $\tan \delta$, ahol $G''/G' = \tan \delta$) MTS 831 mechanikus spektrométer alkalmazásával határoztuk meg a tiszta nyírási próbadarabokra (kétoldalt

lapolt nyíró geometria) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on és $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 1 Hz frekvencia alkalmazásával 0,1, 2 és 10% deformálásnál. A hőmérsékletfüggő ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti) dinamikus tulajdonságokat Rheometrics ARES alkalmazásával kaptuk. Négyszögletes alakú torziós mintát teszteltünk 1 Hz-en és 2% deformálásnál. A G'' vagy $\tan \delta$ értékeket, amelyeket laboratóriumi dinamikus vizsgáló készülékben $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti tartományban mérünk, a gumiabroncs nedves futókerék tapadásának becslésére alkalmazhatjuk korommal töltött BR/sSBR (sztirol/butadién gumi) keverékek esetén. A hőmérsékletfüggő ($-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ között) nagyfrekvenciás akusztikus méréseket a Sid Richardson Carbon Company végezte 1 MHz frekvencia és folyékony közegként etanol alkalmazásával.

Monsanto "fárasztás szakadásig" teszt: ASTM D 4482-85.

De Mattia bevágódás-növekedés: ASTM D 430-73.

Ózon rezisztencia: ASTM D 1171-83/DIN 53509.

Példák

Az Y-keverési lépést az alábbiak szerint végezzük. Az EXXPROTM/szilícium-dioxid mesterkeveréket (hozzáadott szilán kapcsolószerrel, vagy anélkül) 3-10 percen keresztül keverjük az egyik kiviteli mód szerint, és 5-8 percen keresztül keverjük a másik kiviteli mód szerint, $130 - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten az egyik kiviteli mód szerint, és $145 - 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten a másik kiviteli mód szerint. A GPR/szilícium-dioxid mesterkeveréket (hozzáadott szilán kapcsolószerrel vagy anélkül) 3-10 percen keresztül keverjük az egyik kiviteli mód szerint, és 5-8 percen keresztül a másik kiviteli mód szerint, $130 - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten az egyik kiviteli mód szerint, és $145 - 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmér-

sékleten a másik kiviteli mód szerint. Ezután a két mesterkeveréket egy végső keverési lépésben összekeverjük, adott esetben az adalékanyagokkal együtt 90 - 120 °C hőmérsékleten az egyik kiviteli mód szerint, és 105 - 115 °C hőmérsékleten a másik kiviteli mód szerint, 2-4 percen keresztül az első kiviteli mód szerint, és 1,5-2,5 percen keresztül a másik kiviteli mód szerint.

Az alábbi A-D példákban megadjuk a kapcsolási módszereket, és a találmány szerinti eljárással kapott végső keverékeket. A szilícium-dioxid szilánozásának elősegítésére a keverés során, a keverőt nemcsak a töltőanyag és egyéb adalékanyagok polimerbe való beépítésére kell használni, hanem reaktor-ként is. Az 1. ábrán mutatjuk be a hőmérséklet és idő közötti összefüggést az EXXPROTM polimer és/vagy GPR szilícium-dioxiddal történő tipikus keverési ciklusa során. A vizsgálatunkban alkalmazott szilán kapcsolószerkezet esetén 145 °C és 165 °C közötti szilánozási hőmérséklet és 2-4 perc szilánozási idő szükséges.

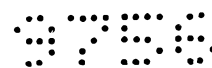
Az A-C mintákat az alábbiak szerint kevertük össze. A GPR és a BIMS komponenseket a keverőben körülbelül 120 °C hőmérsékletre állítottuk be, és a rotor sebességét körülbelül 60 fordulat/percre állítottuk. 1 perc keverés után hozzáadtuk a szilícium-dioxidot a szilánnal együtt, és a keverést körülbelül 95 fordulat/percre növeltük. Ezt körülbelül 3 percen keresztül folytattuk, vagy amíg a hőmérséklet elérte a 150 °C-ot. Ezen a ponton a keverékhez hozzáadtuk az olajat és a ragadóssá tevő gyantát, és a keverést 2-3 percen keresztül folytattuk, amíg a hőmérséklet elérte a 150 °C-ot.



A D minta esetében Y-keverési lépést alkalmaztunk, amelyben a GPR mesterkeveréket és a BIMS mesterkeveréket elkülönítetten kevertük az A-C mintákra megadott módon. Ezután a két mesterkeveréket 50/50 tömegarányban összekevertük. A hőmérsékletet körülbelül 150 °C-on tartottuk a keverés körülbelül 3 perce alatt. Végül az összes keverékbe bevittük a vulkanizálószereket vagy egy nyitott kalander alkalmazásával, vagy ismét keveréssel, legfeljebb 120 °C hőmérsékleten.

Az 1. táblázatban ismertetjük a példákban alkalmazott különféle komponenseket és a megfelelő márkaneveket. A 2. táblázatban mutatjuk be a szilán kapcsolószerek hatását a szilícium-dioxiddal (ZEOPOLTM 8745) töltött EXXPROTM 90-10 polimer vulkanizálási, fizikai és dinamikus tulajdonságaira, az N220 és N660 korommal töltött EXXPROTM polimerrel összehasonlítva. Ez keverékek mindegyike 40 phr töltőanyagot és 20 phr olajat tartalmaz. A keverékekben alkalmazott vulkanizálószerek 4 phr sztearinsavat, 2 phr ZnO-t és 2,5 phr cink-dimetil-ditiokarbamátot tartalmaznak. Háromféle szilán kapcsolószert alkalmaztunk (mólekvalens mennyiségben, azaz 3 phr Si 69-et, 1,5 phr Si 264-et és 1,1 phr Si 189-et).

Látható, hogy a szilán kapcsolószert alkalmazása csökkenti a Mooney viszkozitást, kivéve az Si 189 esetében. A szilícium-dioxid koromhoz viszonyított erősebb töltőanyag - töltőanyag kölcsönhatásának következtében a szilícium-dioxiddal töltött keverékek Mooney viszkozitása rendszerint nagyobb, mint a korommal töltötteké. Szilán hozzáadása rendszerint csökkenti a Mooney viszkozitást. Noha nem kívánunk elméletekhez kötődni, az Si 189 esetében a magas Mooney viszkozitás összhangban



van a szilícium-dioxiddal, amely térhálósító helyként működik, és hatékonyan növeli az EXXPROTM polimer móltömegét.

A T_c90 érték nagymértékű csökkenése a szilán kapcsolószer alkalmazásának következtében szintén nyilvánvaló az adatokból. A szilán kapcsolószer növeli a szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM keverék vulkanizálási sebességét. Noha nem kívánunk elméletekhez kötődni, a megnövekedett vulkanizálási sebesség abból eredhet, hogy kisebb mennyiségű kapcsolószer adszorbeálódik a már szilánnal bevont szilícium-dioxid töltőanyagon.

Az Si 189 alkalmazása szignifikánsan növeli a 100%-nál és 300%-nál kapott modulust, ami összhangban van a szilícium-dioxid és az EXXPROTM polimer mátrix közötti erős kölcsönhatással. A 300% modulus aránya a 100% modulushoz az Si 189 > Si 69 >> Si 264 rendnek felel meg. Ez összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy az Si 189 a leghatékonyabb a szilícium-dioxid/BIMS polimer kölcsönhatás elősegítésében, míg az Si 264 a legkevésbé hatékony. Meg kell jegyezni, hogy ezek a szilícium-dioxiddal töltött keverékek hasonló vagy jobb erősítő tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az N220 vagy N660 korommal töltött EXXPROTM polimer.

A szilán kapcsolószer alkalmazása is javítja a szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer dinamikus viselkedését. A dinamikus tulajdonságok vizsgálata azt mutatja, hogy szilán kapcsolószer alkalmazása esetében a $\tan \delta$ érték (20 Hz-en meghatározva) -20 °C-on és 0 °C-on növekedik, míg a $\tan \delta$ érték (20 Hz-en mérve) 60 °C-on csökken. A szilícium-dioxiddal töltött keverék várhatólag hasonló nedves tapadással és kisebb



futási ellenállással fog rendelkezni, mint az N220 vagy N660 korommal töltött EXXPROTM polimer, ami az alacsony hőmérsékleti hasonló $\tan \delta$ értékből és a magas hőmérsékleti kisebb $\tan \delta$ értékből lehet következtetni. Az 5. táblázatban láthatók a $\tan \delta$ értékek a hőmérséklet függvényében a szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimerre szilán nélkül vagy Si 69-cel, és a korommal töltött 50/50 arányú EXXPROTM polimer/GPR keverékre.

A szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer vizsgálata azt mutatja, hogy szilán kapcsolószer alkalmazása tovább javítja a nagy diszperzitású szilícium-dioxid diszperzitását az EXXPROTM keverékekben. Ezáltal szabaddá válik a töltőanyag hálózatban "befogott" polimer (amely üvegként működik alacsony hőmérsékleten), és lehetővé válik az energia disszipálása, ami magasabb $\tan \delta$ értékhez (jobb nedves tapadáshoz) vezet alacsony hőmérsékleten. A szilán kapcsolószer a szilícium-dioxid és az EXXPROTM polimer közötti kölcsönhatást is elősegítheti. A koromtól eltérően a szilánnal indukált kölcsönhatás a szilícium-dioxid és az EXXPROTM polimer között érintetlen marad a hőmérséklet emelkedésével. Ez lehetővé teszi, hogy a szilícium-dioxiddal töltött keverék megtartsa képlékenységét, ezáltal csökkenjen a futási ellenállás a hőmérséklet növekedésével. A korommal erősített EXXPROTM polimerrel szemben a szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer Mooney viszkozitása sokkal jobban csökken, mint ahogy a hőmérséklet növekedik (4A és 4B táblázat). Ez azt mutatja, hogy a szilícium-dioxid és az EXXPROTM polimer közötti kölcsönhatás nagymértékben befolyásolt 100 °C feletti hőmérsékleteken.



A 4A és a 4B táblázatban összehasonlítjuk a szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer (B minta), a szilícium-dioxiddal töltött GPR (C minta), a szokásos keveréssel előállított szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer/GPR keverék (A minta) és az Y-keveréssel előállított szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer/GPR keverék (D minta) viselkedését gumiabroncs oldalrészként.

A 4B táblázat eredményei azt mutatják, hogy a szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer és a szilícium-dioxiddal töltött GPR keverékek nagymértékben különböznek egymástól vulkanizálási tulajdonságaikat, ózonnal szembeni ellenállásukat, valamint fárasztásos bevágódásnövekedésüket és fárasztásos szakítószilárdságukat tekintve, az utóbbi keverék vulkanizálási sebessége nagyobb, fárasztással szembeni ellenállása jobb, azonban ózonállósága sokkal rosszabb. Másrésről a szilícium-dioxiddal töltött EXXPROTM polimer jobb dinamikus tulajdonságokkal (nagyobb $\tan \delta$ alacsony hőmérsékleten és kisebb $\tan \delta$ magas hőmérsékleten) rendelkezik, mint a szilícium-dioxiddal töltött GPR keverék. Ha mind a BIMS kopolimer, mind a GPR komponens jelen van a keverékben, a tulajdonságok általában a szilícium-dioxiddal töltött kopolimer és a GPR között vannak, ha egy normális keverési ciklust alkalmazunk (ahol mindkét elasztomer és a töltőanyag is egyetlen lépésben van összekeverve). A 4B táblázatból látható, hogy a keverési művelet nagy hatással van a szilícium-dioxiddal töltött kopolimer/GPR keverékek viselkedésére. A normális keverési ciklusból származó keverékkel (A minta) összehasonlítva az Y-keveréssel előállított keverék (D minta) sokkal nagyobb ellen-



állást mutat a Monsanto-féle "fárasztás szakadásig" vagy a De Mattia-féle bevágódás-növekedés vizsgálatban. A két-lépéses Y-keverés a keverék sokkal jobb ózonállóságát is eredményezi. Nagyon valószínű, hogy ezzel magyarázható a fárasztással és az ózonnal szembeni nagyobb ellenállás, amelyet megfigyeltünk. Ezenkívül a keverési művelet lényegesen befolyásolja a szilícium-dioxid töltőanyag eloszlását is a különféle elasztomer fázisban.

A találmány szerinti színezhető elasztomer készítmények javított hiszterézis tulajdonságokat, futókerék tapadást, hőstabilitást mutatnak, és tulajdonságaikat az öregedés során is megtartják, szemben az ismert színezhető elasztomerekkel. Ennek eredményeként olyan színezhető gumi készítményeket kapunk, amelyek megfelelő tulajdonságokkal rendelkeznek ahhoz, hogy autó gumiabroncsokban erősítő tagként funkcionáljanak. A színezhető gumi lehetővé teszi a javított megjelenéssel rendelkező gumiabroncsok előállítását.

Közelebbről, a szilícium-dioxiddal töltött BIMS potenciálisan alkalmazható olyan gumiabroncsok fejlesztésére, amelyek jó oldalrészekkel rendelkeznek akár fehér, akár színes vagy fekete az. A szilícium-dioxiddal töltött BIMS polimerekből, mint oldalrészből előállított gumiabroncsok dinamikus tulajdonságai is jobbak, mint a hagyományos, csak korommal töltött GPR keverékből készülteké. Gumiabroncs keverékekben történő alkalmazás esetén általában a BIMS-t GPR-rel keverik azért, hogy nagyobb nyers (vulkanizálás előtti) tapadást érjenek el, ezáltal a gumiabroncs felépítése könnyebb legyen, és a vegyületek közötti tapadást a vulkanizálás során jobb legyen.



A találmány szerinti elasztomer készítmények különféle felhasználásokra alkalmazhatók, különösen pneumatikus gumiabroncs komponenseiben, tömlőkben, hevederekben, tömör gumiabroncsokban, lábbeli komponensekben, a grafika területén használt hengerekben, vibrációs izolációs eszközökben, gyógyászati eszközökben, ragasztóanyagokban, tömítőanyagokban, folyadékviisszatartásra alkalmas védőbevonatokban és tömlőkben, valamint vulkanizálási célokra.

Habár a találmányt a korábbiakban specifikus megvalósításokon keresztül mutattuk be, világos, hogy ezek a megvalósítások csak példaszerűek és a jelen találmány felhasználását és elvét mutatják be. Ezért tehát számos változtatást lehet végrehajtani a specifikus megvalósításokon és számos olyan változtatás is végrehajtható, mellyel nem térünk el a jelen találmány lényegétől és tárgyától, melyeket a következő igénypontok definiálnak.

Minden egyes itt hivatkozott elsőbbségi iratot úgy kell tekinteni, hogy az hivatkozás révén a leírás részét képezi. Továbbá minden egyes hivatkozott iratot - beleértve a vizsgálati eljárásokat - úgy kell tekinteni, hogy az a hivatkozás révén a leírás részét képezi.

1. táblázat

A példákban alkalmazott összetevők

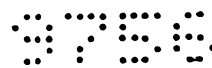
Komponens	Kémiai név	Kereskedelmi forrás
BUDENE 1207	cisz-polibutadién	Goodyear Chemical
DHT-4A-2	magnézium-alumínium-hidroxid- -karbonát	Kyowa Chemical Ind., Co.
KORESIN TM	butilfenol-acetilén gyanta	BASF (Belgium)
MBTS	2,2'-dibenzotiazil-diszulfid	Flexsys (Belgium)
N220	korom, közepes szuper tüzelőberendezésből lekaparva	Degussa (Németország)
SMR CV50	standard maláj természetes gumi	Safic
N660	korom, általános felhasználásra kemence	Degussa (Németország)
PEG	poli(etilén)glikol	Union Carbide BNLX (Belgium)
SILANE 69, vagy Si 69	bisz[3-(triethoxiszilil)propil]-tetra- szulfán	Degussa (Németország)
Si 189	gamma-merkaptopropil-tri- metoxiszilán	Witco (Europe) S.A. (Németország)
Si 264	3-tiocianátpropil-triethoxiszilán	Degussa (Németország)
STRUCTOL TM	alifás-aromás-nafténes gyanták keveréke	Schill & Seilacher (Németország)
VN3	precipitált amorf szilícium-dioxid	Degussa-Huls
VULTAC TM 5	alkilfenol-diszulfid	Sovereign Chemical Co. (Akron, OH)
WINGTACK TM EXTRA	szénhidrogén gyanta	Goodyear Chemical Company (Akron, OH)
ZEOPOL TM 8745	precipitált amorf szilícium-dioxid, SG 2,0, felület 165-195, pH 6,4	Huber Corporation, Havre De Grace, USA

2. táblázat

Különféle EXXPRO™ keverékek Mooney viszkozitásának, valamint vulkanizálási, fizikai és dinamikus tulajdonságainak összehasonlítása

Tulajdonság	EXXPRO™ 10-90 ¹						
	Töltőanyag nélkül	N220 korom	N660 korom	ZEOPOL™ (szilán nélkül)	ZEOPOL™ + szilán (Si 69)	ZEOPOL™ + szilán (Si 189)	ZEOPOL™ + szilán (Si 264)
Modulus 100%-nál (MPa)	0,4	1,6	1,0	0,9	1,0	1,5	0,9
Modulus 300%-nál (MPa)	0,8	7,7	4,6	2,2	5,0	8,0	4,0
Mod. 300%-nál/Mod. 100%-nál	2,0	4,8	4,6	2,4	5,0	5,3	4,4
Szakítószilárdság (MPa)	1,3	11,2	9,4	12,3	10,0	8,7	12,3
Nyúlás szakadásnál (%)	460	420	540	765	465	315	595
Mooney viszkozitás	33	50	45	76	68	76	65
ML (1+4) 100 °C-on							
Shore A keménység	22	49	41	40	41	43	38
T _c 90, perc	0,87	0,77	0,73	8,5	2,5	4,3	5,5
Tan δ (-20 °C-on)	1,55	0,96	1,2	0,92	1,12	1,17	1,05
Tan δ (0 °C-on)	1,15	0,77	0,94	0,66	0,86	0,86	0,76
Tan δ (60 °C-on)	0,59	0,17	0,16	0,14	0,10	0,06	0,11

¹ Az összes keverék 20 phr SUNPAR™ 2280-at (nagyértékben telített paraffinolaj, Sunoco, Philadelphia, PA) tartalmaz, és ZnO (1 phr), sztearinsav (1 phr), MTBS (1,2 phr), kén (0,5 phr), VULTAC™ 5 (0,5 phr), DHT-4A-2 (0,5 phr) alkalmazásával van vulkanizálva.



3. táblázat

A komponensek Mooney viszkozitása ML (1+4) különböző hőmérsékleteken mérve

Mooney viszkozitás ML (1+4)	Töltőanyag nélkül	N220	N660	ZEOPOL™ + Si 69	VN3 + Si 69
40 °C	57	76	71	79	80
60 °C	53	69	65	76	76
100 °C	33	50	45	71,5	68

4A táblázat

A-D minták összetétele

Mesterkeverék	A	B	C	D
Természetes gumi SMR CV 50	10	-	20	10
BUDENE 1207	40	-	80	40
EXXPRO™ 90-10	50	100	-	50
ZEOPOL™ 8745	40	40	40	40
Szilán 69	1,5	1,5	1,5	1,5
Paraffinos ásványolaj	20	20	20	20
Poli(etilén)glikol	1	1	1	1
KORESIN™	3	3	3	3
WINGTACK™ EXTRA	3	3	3	3
STRUKTOL™ 40 MS	3	3	3	3
Végleges formává alakítás:				
DHT-4A-2	0,5	0,5	0,5	0,5
kén	0,3	0,3	0,3	0,3
VULTAC™ 5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sztearinsav	1	1	1	1
Cink-oxid	1	1	1	1
MBTS	1,2	1,2	1,2	1,2

4B táblázat

A-D minták tulajdonságai

Tulajdonság	A	B	C	D
Mooney viszkozitás, ML (1+4) 100 °C-on	53,0	55,1	52,5	40,8
Rheometer, MDR (szög 0,5°, 180 °C)				
ML (dN·m)	1,79	1,79	1,95	1,34
MH (dN·m)	6,07	5,96	6,80	5,52
T _s 2, szkorcs (perc)	3,76	6,36	2,53	4,04
T _c 90, vulkanizálás (perc)	9,5	12,6	6,6	9,3
Dinamikus tulajdonságok (DMTA):				
Tan δ (20 Hz/0 °C)	0,56	1,00	0,24	0,56
Tan δ (20 Hz/60 °C)	0,19	0,15	0,22	0,17
Fizikai tulajdonságok:				
Shore A keménység (3 sec)	35,9	39,5	35,8	33,5
Modulus 100% (MPa)	0,9	1,2	0,6	0,8
Modulus 300% (MPa)	3,5	5,3	1,7	2,5
Modulus 300%/modulus 100%	3,9	4,4	2,8	3,1
Szakítószilárdság (MPa)	5,9	8,0	4,9	5,4
Nyúlás szakadásnál (%)	450	415	595	550
Monsanto fárasztás szakadásig teszt: 140% nyúlás (kilo-ciklus)	25,6	12,4	119,8	57,3
De Mattia bevágódás növekedés (mm):				
10 KC	7	5,5	2	2,5
30 KC	16	12	2	3
50 KC	22,5	17	2,5	3,5
100 KC	25	25	4	4
250 KC	25	25	6,5	6
500 KC	25	25	10	7,5
1000 KC	25	25	12,5	8,5
Ózonállóság: 200 pphm/50% RH/40 °C/120% nyúlás				
Szín	fekete	fekete	barna	fekete
Első repedésig eltelt idő (óra)	16	>50	0,5	>50
Törésig eltelt idő (óra)	20	>50	12	>50

5. táblázat

**Szilícium-dioxiddal töltött EXXPRO™ minták
hozzáadott szilánnal vagy anélkül, korommal, és az
EXXPRO™/GPR minta Tan δ értéke**

40 phr ZEOPOL™ 8745 EXXPRO™-mel, Tan δ 20 Hz-nél			
	-20 °C	0 °C	60 °C
50/50 EXXPRO™/GPR és fekete oldal- rész keverék ¹	0,72 (0,76) ²	0,53 (0,65)	0,17 (0,20)
Szilán nélkül	0,92 (1,16)	0,66 (0,79)	0,14 (0,17)
Si 69	1,12 (1,22)	0,86 (0,91)	0,10 (0,15)
2 x Si 69 ³	1,16	0,94	0,10

¹ EXXPRO™ 8745 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX)

² Második kísérlet

³ 2 x Si 69 kétszeres mennyiségű Si 69-et jelent. A szokásos mennyiség 1,5 phr, mint a 4A táblázatban, a kétszeres mennyiség 3 phr.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás színezhető keverék előállítására, **azzal jellemezve**, hogy

a) egy 4-7 szénatomos izoolefin és egy para-alkilsztirol kopolimerjét szilícium-dioxiddal összekeverjük;

b) külön összekeverünk egy általános rendeltetésű gumit szilícium-dioxiddal, és a szilícium-dioxid/kopolimer vagy szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi elegyek legalább egyikével egy vagy több szilán kapcsolószert keverünk össze; és

c) a szilícium-dioxid/kopolimer elegyet a szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi eleggyel összekeverve kialakítjuk a keveréket.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi, neoprén, polikloroprén, butil gumi, nitril gumi és ezek keverékei közül választjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi és ezek keverékei közül választjuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, sztirol-butadién gumi és ezek keverékei közül választjuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy

a 4-7 szénatomos izoolefin az izobutilén.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a para-alkilsztirol a para-metilsztirol.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kopolimer izobutilén, para-metilsztirol és bróm-para-metilsztirol kopolimerje.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a korom alapvetően hiányzik a keverékből.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverék alapvetően mentes koromtól és antioxidánstól.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverék tartalmaz

a) 10-100 phr 4-7 szénatomos izoolefin–para-alkilsztirol kopolimert,

b) 10-100 phr általános rendeltetésű gumit,

c) 10-100 phr szilícium-dioxidot, és

d) 0,1 - 20 tömeg% kapcsolószert a keverék tömegére vonatkoztatva.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi, neoprén, polikloroprén, butil gumi, nitril gumi és ezek keverékei közül választjuk.

12. A 10. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kopolimer izobutilén, para-metilsztirol és bróm-para-metilsztirol kopolimerje.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy

a keverék 20-100 phr izobutilén/para-metilsztirol/bróm-para-metilsztirol terpolimert tartalmaz.

14. A 10. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szilícium-dioxid precipitált szilícium-dioxid.

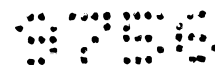
15. A 14. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverék 30-80 phr precipitált szilícium-dioxidot tartalmaz.

16. A 10. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kapcsolószer egy organoszilán kapcsolószer.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverék 2-15 tömeg% organoszilán kapcsolószert tartalmaz a keverék tömegére vonatkoztatva.

18. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kapcsolószer egy organoszilán kapcsolószer, amelyet bisz[3-(triethoxiszilil)propil]-tetraszulfán, gamma-merkaptopropil-triethoxiszilán, 3-tiocianátopropil-triethoxiszilán és ezek keverékei közül választunk.

19. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szilán kapcsolószert bisz[3-(triethoxiszililpropil)-tetraszulfid, 3-tiocianátopropil-triethoxiszilán, 3-merkaptopropil-triethoxiszilán, vinil-triethoxiszilán, vinil-trisz(béta-metoxietoxi)szilán, metakriloilpropil-triethoxiszilán, gamma-aminopropil-triethoxiszilán, gamma-merkaptopropil-triethoxiszilán, bisz(2-triethoxiszililetil)-tetraszulfid, bisz(3-triethoxiszililpropil)-tetraszulfid, bisz(2-triethoxiszililetil)-tetraszulfid, 3-merkaptopropil-triethoxiszilán, 2-merkaptopropil-triethoxiszilán, 2-merkaptopropil-triethoxiszilán, 3-nitropropil-triethoxiszilán, 3-nitropropil-triethoxiszilán, 3-klórpropil-triethoxiszilán, 3-klórpropil-triethoxiszilán, 2-klórpropil-triethoxiszilán, 2-klórpropil-triethoxi-



szilán, 3-trimetoxiszililpropil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 3-trietoxiszililpropil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 2-trietoxiszilil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 3-trimetoxiszililpropil-benzotiazol-tetraszulfid, 3-trietoxiszililpropil-benzotiazol-tetraszulfid, 3-trimetoxiszililpropil-metakrilát-monoszulfid, 3-trietoxiszililpropil-metakrilát-monoszulfid ezek elegyei közül választjuk.

20. Eljárás színezhető keverék előállítására, **azzal jellemezve**, hogy

a) egy általános rendeltetésű gumit szilícium-dioxiddal és egy vagy több kapcsolószerrel összekeverve kialakítunk egy szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi elegyet; és

b) a szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi elegyet 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopolimerjével összekeverve kialakítjuk a keveréket.

21. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi keveréket a 4-7 szénatomos izoolefin és para-alkilsztirol kopolimerjével 2-5 percen keresztül keverjük.

22. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi, neoprén, polikloroprén, butil gumi, nitril gumi és ezek keverékei közül választjuk.

23. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-

-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi és ezek keverékei közül választjuk.

24. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, sztírol-butadién gumi és ezek keverékei közül választjuk.

25. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a 4-7 szénatomos izoolefin az izobutilén.

26. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a para-alkilsztírol a para-metilsztírol.

27. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kopolimer izobutilén, para-metilsztírol és bróm-pára-metilsztírol kopolimerje.

28. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a korom alapvetően hiányzik a keverékből.

29. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverék alapvetően mentes koromtól és antioxidánstól.

30. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szilán kapcsolószert bisz[3-(triétóxiszililpropil)-tetraszulfid, 3-tiocianátópropil-triétóxiszilán, 3-merkaptópropil-trimétóxiszilán, vinil-triétóxiszilán, vinil-trisz(béta-metóxiétóxi)zilán, metakriloilpropil-trimétóxiszilán, gamma-aminópropil-triétóxiszilán, gamma-merkaptópropil-trimétóxiszilán, bisz(2-triétóxiszililetil)-tetraszulfid, bisz(3-trimétóxiszililpropil)-tetraszulfid, bisz(2-trimétóxiszililetil)-tetraszulfid, 3-merkaptópropil-triétóxiszilán, 2-merkaptópropil-trimétóxiszilán, 2-merkaptópropil-triétóxiszilán, 3-nitrópropil-trimétóxiszilán, 3-nitrópropil-triétóxiszilán, 3-klórpropil-trimétóxiszilán, 3-klórpropil-triétóxiszilán, 2-klórpropil-trimétóxiszilán, 2-klórpropil-triétóxi-



szilán, 3-trimetoxiszililpropil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 3-trietoxiszililpropil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 2-trietoxiszilil-N,N-dimetiltiokarbamoil-tetraszulfid, 3-trimetoxiszililpropil-benzotiazol-tetraszulfid, 3-trietoxiszililpropil-benzotiazol-tetraszulfid, 3-trimetoxiszililpropil-metakrilát-monoszulfid, 3-trimetoxiszililpropil-metakrilát-monoszulfid ezek elegyei közül választjuk.

31. A 20. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy további lépésként kenet is adagolunk a b) lépésben, a c) lépésben vagy mindkettőben.

32. Eljárás színezhető keverék előállítására, **azzal jellemezve**, hogy

a) egy 4-7 szénatomos izoolefin és egy para-alkilsztirol kopolimerjét szilícium-dioxiddal és egy vagy több kapcsolószerrel összekeverve szilícium-dioxid/kopolimer keveréket állítunk elő;

b) elkülönítve egy általános rendeltetésű gumit szilícium-dioxiddal és egy vagy több kapcsolószerrel összekeverve előállítunk egy szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi keveréket; és

c) a szilícium-dioxid/kopolimer keveréket és a szilícium-dioxid/általános rendeltetésű gumi keveréket összekeverve kialakítjuk a keveréket.

33. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi, neoprén, polikloroprén, butil gumi, nitril gumi és ezek keverékei közül vá-

lasztjuk.

34. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, poliizoprén, sztirol-butadién gumi, sztirol-izoprén gumi, sztirol-izoprén-butadién gumi, izoprén-butadién gumi és ezek keverékei közül választjuk.

35. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az általános rendeltetésű gumit természetes gumi, polibutadién, sztirol-butadién gumi és ezek keverékei közül választjuk.

36. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a 4-7 szénatomos izoolefin az izobutilén.

37. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a para-alkilsztirol a para-metilsztirol.

38. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kopolimer izobutilén, para-metilsztirol és bróm-para-metilsztirol kopolimerje.

39. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a korom alapvetően hiányzik a keverékből.

40. A 32. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverék alapvetően mentes koromtól és antioxidánstól.

A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.



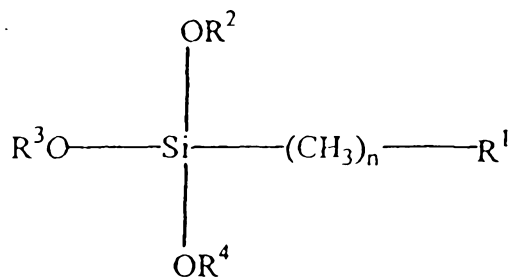
dr. Kiss Ildikó

szabadalmi ügyvivő

Aktaszámunk: 98041-3102B SI

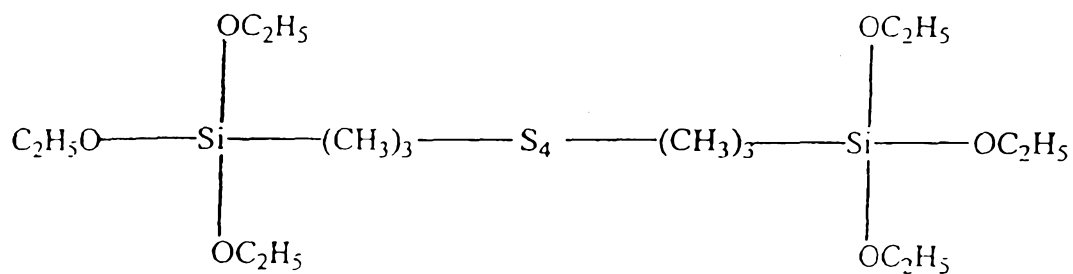
KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

1/2

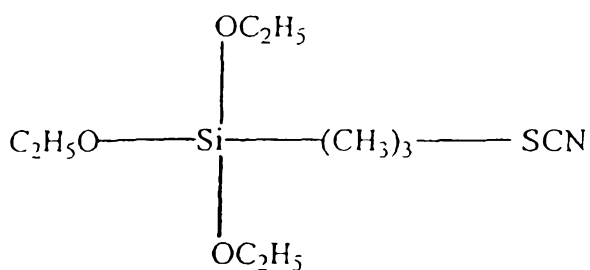


(1)

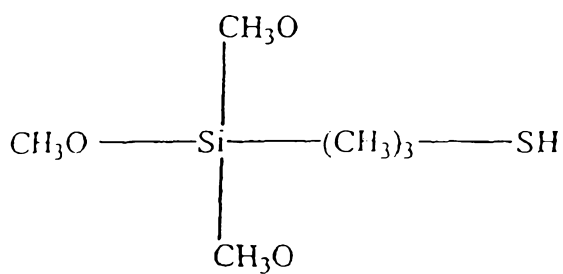
P0302341/H



(2)

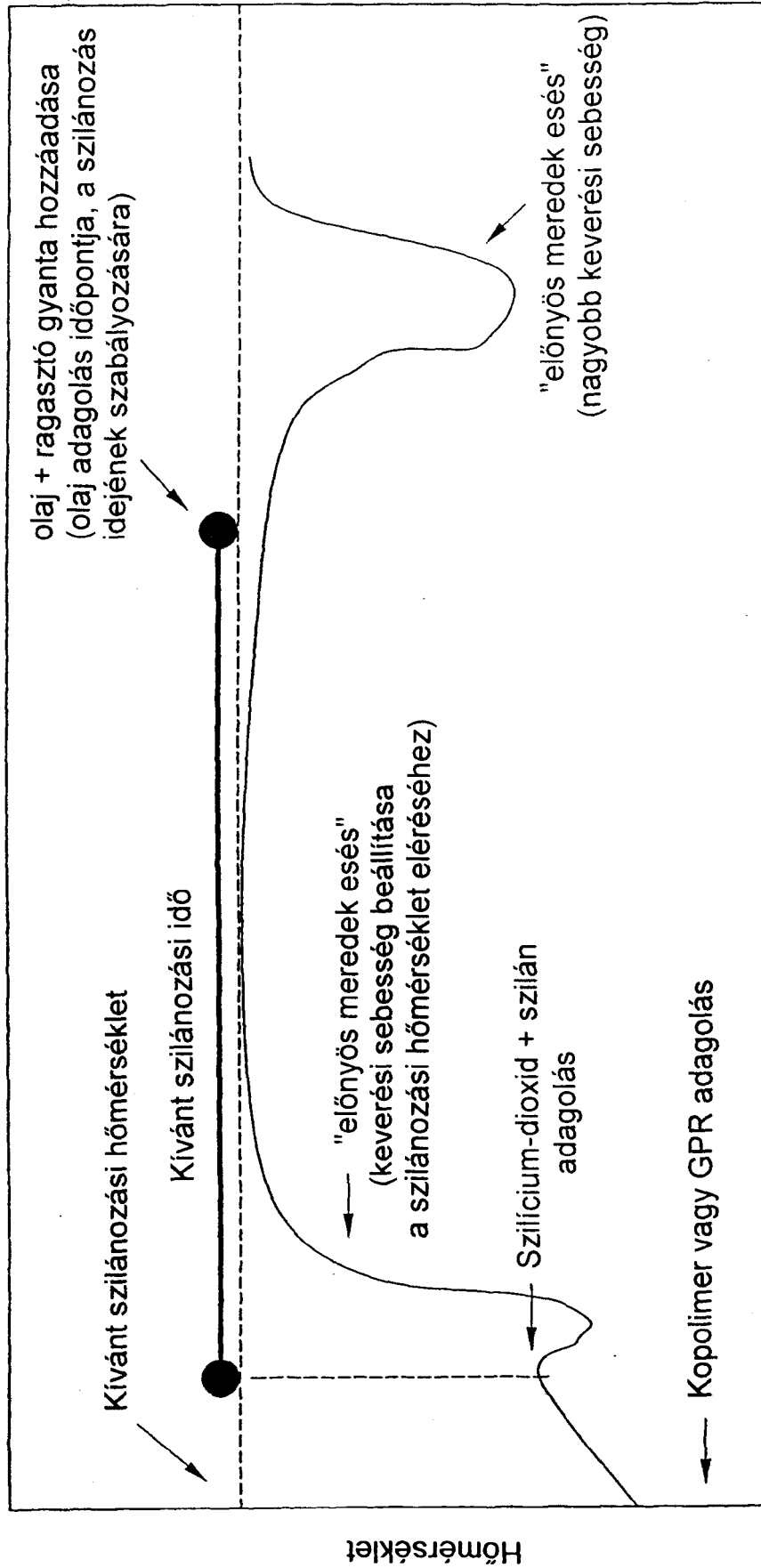


(3)



(4)

Hőmérséklet-idő összefüggés szilícium-dioxidral töltött
EXXPRO™ polimer és/vagy GPR keverék tipikus keverési ciklusa során



1. ábra