

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 16.10.2001
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 18.10.2000 07.09.2001
(31) Číslo prioritní přihlášky: 2000/691764 2001/318048
(33) Země priority: US US
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 15.10.2003
(Věstník č. 10/2003)
(86) PCT číslo: PCT/US01/42772
(87) PCT číslo zveřejnění: WO02/032993

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1354

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 5/01
C 08 K 3/04
C 08 L 23/28

(71) Přihlašovatel:
EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.,
Baytown, TX, US;

(72) Původce:
Jones Glenn E., Kingwood, TX, US;
Tracey Donald S., Kingwood, TX, US;
Waddell Walter H., Pasadena, TX, US;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Elastomerní kompozice

(57) Anotace:

Kompozice pro vzduchovou bariéry obsahuje butylový kaučuk, plnidlo a polybutenový olej pro zpracování, který má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 400 v jednom provedení a číselnou střední molekulovou hmotnost méně než 10000 v jiném provedení, přičemž plnidlo může být uhličitan vápenatý, jí, slída, oxid křemičitý a křemičitany, mastek, oxid titaničitý, škrob, dřevitá moučka, saze a jejich směsi. Kompozice mají zlepšené vlastnosti týkající se stárnutí, jsou vhodné pro použití jako vnitřní vrstva nebo duše pneumatiky.

CZ 2003 - 1354 A3



JUDr. Otakar Švorčík
advokát
Hájkova 2, 120 00 Praha 2

Elastomerní kompozice

Oblast techniky

Předložený vynález se týká kompozic butylového kaučuku a/nebo rozvětveného butylového kaučuku ("butylový kaučuk") s polybutenovým olejem pro zpracování, a konkrétně butylové kaučukové složky smíchané s polybutenovým olejem pro zpracování pro vytvoření vzduchové bariéry jako je vnitřní vrstva nebo duše pneumatiky.

Dosavadní stav techniky

Kaučuky butylového typu (dále nazývané "butylový kaučuk") jsou užívané elastomery pro nejlepší zadržování vzduchu uvnitř duší pneumatik a bezdušových pneumatik pro osobní automobily, nákladní automobily, autobusy a letecké aplikace. Zlepšení zadržování vzduchu ve vzduchových pneumatikách pro zvýšení trvanlivosti a hodnoty pneumatik je žádoucí pro jisté aplikace. Konkrétně v oblastech, kde jsou silniční povrchy ve špatném stavu, vedou k úniku vzduchu okrajovými těsněními pneumatik, což snižuje použitelnost bezdušových pneumatik, používajících nepropustnou vnitřní vrstvu. Kromě toho drsné jízdní podmínky jako je špatný povrch silnic, přetížení vozidel a dlouhotrvající jízda mohou způsobit vytváření tepla ve vnitřní vrstvě nebo duši pneumatiky, čímž se způsobí předčasné zhoršení jejich vlastností. Proto jsou důležité

vzduchové bariéry, které mají zlepšenou tepelnou odolnost a zadržování vzduchu při udržení dobré zpracovatelnosti.

Butylový a rozvětvený ("hvězdicovitě rozvětvený") butylový kaučuk jsou elastomery na bázi isobutylenu, které mohou být použity pro tyto specifické aplikace. Volba složek pro konečné komerční přípravky závisí na vyvážení požadovaných vlastností. Vlastnosti týkající se zpracování surové (nevulkanizované) kompozice v závodě na výrobu pneumatik jsou stejně důležité jako provozní vlastnosti vulkanizovaného kompozitu pneumatiky nebo její vnitřní vrstvy a povaha pneumatiky, jako je diagonální nebo radiální a její zamýšlené konečné použití (například aplikace letecké, motocyklové, bicyklové, komerční nebo automobilní). Přetvárající problém průmyslu výroby pneumatik a jejich duší a vnitřních vrstev je zlepšení zpracovatelnosti duší a vnitřních vrstev aniž by byla nepříznivě ovlivněna žádoucí nízká propustnost vzduchu.

Pryskyřice a oleje (nebo "látky usnadňující zpracování") jsou naftenové, parafínové a alifatické pryskyřice, které mohou být použity pro zlepšení zpracovatelnosti elastomerních sloučenin. Avšak vzrůst zpracovatelnosti v důsledku přítomnosti olejů a pryskyřic se dosahuje za cenu ztráty neprostupnosti pro vzduch, spolu s dalšími nežádoucími účinky na další vlastnosti.

Oleje pro zpracování polybutenového a parafínového typu byly popsány v US 4,279,284, autor Spadone, US 5,964,969, autoři Sandstrom a kol. a EP 0 314 416, autor Mohammed.

Olej pro zpracování parafínového typu je popsán v US 5,631,316, autoři Costemalle a kol. Také WO 94/01295, autoři Gursky a kol., popisuje použití ropných vosků a naftenových olejů a pryskyřic v kaučukové kompozici pro bočnice pneumatik a U.S.S.N. 09/691,764, podaná 18. října 2000 (přihlašovatelem předloženého vynálezu), autoři Waddell a kol., popisuje barvitelné kaučukové kompozice. Další dokumenty týkající se olejů pro zpracování nebo elastomerních nebo adhezivních kompozic obsahujících pryskyřice zahrnují US 5,005,625, 5,013,793, 5,162,409, 5,178,702, 5,234,987, 5,234,987, 5,242,727, 5,397,832, 5,733,621, 5,755,899, EP 0 682 071 A1, EP 0376 558 B1, WO 92/16587 a JP11005874, JP05179068A a J03028244. Žádný z těchto vynálezů neřeší problém zlepšení zpracovatelnosti elastomerních kompozic použitelných pro pneumatiky, vzduchové bariéry a podobně, při současném udržení nebo zlepšení neprostupnosti pro vzduch u těchto kompozic.

Zatímco přidání naftenových nebo parafínových olejů a pryskyřic zlepšuje některé vlastnosti kaučukové kompozice týkající se zpracovatelnosti, neprostupnost pro vzduch je nepříznivě ovlivněna. V oboru není známa vzduchová bariéra, která má vhodné vlastnosti týkající se zpracování a vlastnosti týkající se vulkanizace jako je pevnost před vulkanizováním, modul, pevnost v tahu a tvrdost, při udržení odpovídající neprostupnosti pro vzduch, a byla by vytvořena z halogenovaných butylových kaučuků. Předložený vynález řeší tento a další problémy.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká kompozice vhodné pro výrobu vzduchové bariéry, která může zahrnovat alespoň jeden kaučuk butylového typu, alespoň jedno plnidlo a polybutenový olej pro zpracování, který má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 400 v jednom provedení a číselnou střední molekulovou hmotnost méně než 10000 v jiném provedení. Plnidlo může být takový materiál jako je uhličitán vápenatý, jíl, slída, oxid křemičitý a křemičitany, mastek, oxid titaničitý, škrob, dřevitá moučka, saze a jejich směsi. Viskozita polybutenového oleje pro zpracování je větší než 35 cSt při 100 °C v jednom provedení a naftenový olej (naftenový, alifatický, nebo parafínový) je v zásadě nepřítomen. Propustnost vzduchu vulkanizované kompozice podle předloženého vynálezu je v rozmezí od 1×10^{-8} do $4,5 \times 10^{-8}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ za teploty 65 °C v jednom provedení a má zlepšené vlastnosti týkající se stárnutí vhodné pro použití jako vnitřní vrstva nebo duše pneumatiky.

Detailní popis předloženého vynálezu

Výraz "dílů na 100 dílů kaučuku" znamená počet dílů na sto dílů kaučuku a je mírou, obvyklou v oboru, kterou se měří složky kompozice vzhledem k hlavní elastomerní složce, vztaženo ke 100 hmotnostním dílům elastomeru nebo elastomerů.

Při referencích na „skupiny“ periodické tabulky prvků se používá nové schéma číslování, jako v Hawley's Condensed Chemical Dictionary 852 (13. vydání, 1997).

Výraz "elastomer", jak je zde používán, se týká libovolného polymeru nebo kompozice polymerů v souladu s definicí ASTM D1566. Výraz "elastomer" může být použit zaměnitelně s výrazem "kaučuk", jak je zde používán.

Butylový kaučuk

Elastomer použitelný podle předloženého vynálezu může být libovolný nenasycený elastomer jako je kaučuk butylového typu nebo rozvětvený kaučuk butylového typu. Použitelné elastomery jsou nenasycené butylové kaučuky jako jsou homopolymery a kopolymery olefinů nebo isoolefinů a multiolefinů nebo homopolymery multiolefinů. Tyto a další typy elastomerů vhodných pro použití podle předloženého vynálezu jsou dobře známy a jsou popsány v Rubber technology 209-581 (Maurice Morton editor, Chapman & Hall 1995), The Vanderbilt Rubber Handbook 105-122 (Robert F. Ohm editor, R. T. Vanderbilt Co., Inc. 1990), a Edward Kresge a H. C. Wung, 8 Kirk Othmer encyklopedia of chemical technology, 934-955 (John Wiley & Sons, Inc. 4. vydání, 1993). Neomezující příklady nenasycených elastomerů použitelný ve způsobech a kompozicích podle předloženého vynálezu jsou kaučuky butylového typu jako je poly(isobutylen-ko-isopren), polyisopren, polybutadien, polyisobutylen, poly(styren-ko-butadien), přírodní kaučuk, hvězdicovitě rozvětvený butylový kaučuk a jejich směsi.

Elastomery použitelné podle předloženého vynálezu mohou být vyrobeny libovolným vhodným způsobem známým za stavu techniky a předložený vynález není omezen žádným způsobem výroby elastomeru.

Butylové kaučuky se připraví reakcí směsi monomerů, kde směs obsahuje alespoň (1) C_4 až C_{12} isoolefinovou monomerní složku jako je isobutylen spolu s (2) multiolefinovou monomerní složkou. Isoolefin je obsažen v množství v rozmezí od 70 do 99,5 % hmotn. hmotn. celkové směsi monomerů v jednom provedení a od 85 do 99,5 % hmotn. v jiném provedení. Multiolefinová složka je přítomna ve směsi monomerů v množství od 30 do 0,5 % hmotn. v jednom provedení a od 15 do 0,5 % hmotn. v jiném provedení. V ještě dalším provedení je od 8 do 0,5 % hmotn. směsi monomerů multiolefin.

Isoolefin je C_4 až C_{12} sloučenina, jejíž neomezující příklady jsou sloučeniny jako je isobutylen, isobuten, 2-methyl-1-buten, 3-methyl-1-buten, 2-methyl-2-buten, 1-buten, 2-buten, methylvinylether, inden, vinyltrimethylsilan, hexen a 4-methyl-1-penten. Multiolefin je C_4 až C_{14} multiolefin jako je isopren, butadien, 2,3-dimethyl-1,3-butadien, myrcen, 6,6-dimethyl-fulven, hexadien, cyklopentadien a piperylen a další monomery, jak jsou popsány v EP 0 279 456 a US 5,506,316 a 5 162, 425. Další polymerizovatelné monomery jako je styren a dichlorstyren jsou také vhodné pro homopolymeraci nebo kopolymeraci butylových kaučuků. Jedno provedení butylového kaučukového polymeru podle předloženého vynálezu se získá

reakcí od 95 do 99,5 % hmotn. isobutylenu s 0,5 až 8 % hmotn. isoprenu, nebo od 0,5 % hmotn. až 5,0 % hmotn. isopren v ještě dalším provedení. Butylové kaučuky a způsoby jejich výroby jsou detailně popsány například v US 2,356,128,3,968,076, 4,474,924,4,068,051 a 5, 532, 312.

Komerční příklad žádoucího butylového kaučuku je řada EXXON™ BUTYL poly(isobutylen-ko-isoprenů), které mají Mooney viskozitu od 32 ± 2 do 51 ± 5 (ML 1 + 8 při 125 °C). Další komerční příklad žádoucího kaučuku butylového typu je polyisobutylenový kaučuk VISTANEX™, který má střední viskozitní molekulovou hmotnost od $0,9 \pm 0,15$ do $2,11 \pm 0,23 \times 10^{-6}$.

Další provedení butylového kaučuku použitelného podle předloženého vynálezu je rozvětvený nebo "hvězdicovitě rozvětvený" butylový kaučuk. Tyto kaučuky jsou popsány například v EP 0 678 529 B1, US 5,182,333 a 5,071,913. V jednom provedení je hvězdicovitě rozvětvený butylový kaučuk ("SBB") kompozice butylového kaučuku, buď halogenovaného nebo nehalogenovaného a polydienový nebo blokový kopolymer, buď halogenovaný nebo nehalogenovaný. Předložený vynález není omezen způsobem vytváření SBB. Polydieny/blokový kopolymer nebo rozvětvuující činidla (dále nazývané "polydieny"), jsou typicky kationitově reaktivní a jsou přítomny během polymerace butylového nebo halogenovaného butylového kaučuku nebo mohou být smíchány s butylovým kaučukem pro vytvoření SBB. Rozvětvuující činidlo nebo polydien může být libovolné vhodné rozvětvuující činidlo a

předložený vynález není omezen na typ polydienu použitého pro přípravu SBB.

V jednom provedení je SBB typicky kompozice butylového nebo halogenovaného butylového kaučuku, jak je popsána výše a kopolymeru polydienu a částečně hydrogenovaného polydienu, zvoleného ze souboru, zahrnujícího styren, polybutadien, polyisopren, polypiperylen, přírodní kaučuk, styren-butadienový kaučuk, ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM), ethylen-propylenový kaučuk (EPM) a blokové kopolymery styren-butadien-styren a styren-isopren-styren.

Tyto polydieny jsou přítomny, vztaheno k % hmotnosti monomeru, v množství větším než 0,3 % hmotn. v jednom provedení a od 0,3 do 3 % hmotn. v jiném provedení a od 0,4 do 2,7 % hmotn. v ještě dalším provedení.

Komerční provedení SBB podle předloženého vynálezu je SB Butyl 4266 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX, USA), který má Mooney viskozitu (ML 1+8 při 125 °C, ASTM D 1646) v rozmezí od 34 do 44. Vlastnosti týkající se vulkanizace SB Butylu 4266 jsou následující: MH je 69±6 dN.m, ML je 11,5±4,5 dN.m (ASTM D2084).

Butylová kaučuková složka je přítomna v kompozici podle předloženého vynálezu v množství od 50 do 100 dílů na 100 dílů kaučuku v jednom provedení, od 70 do 100 dílů na 100 dílů kaučuku v jiném provedení a od 85 do 100 dílů na 100 dílů kaučuku v ještě dalším provedení.

Plnidlo a sekundární kaučuky

Elastomerní kompozice mohou obsahovat jedno nebo více plnidel jako je uhličitán vápenatý, jííl, slída, oxid křemičitý a křemičitany, mastek, oxid titaničitý a saze. V jednom provedení jsou plnidlem saze nebo modifikované saze. Výhodné plnidlo jsou saze polovyztuženého typu přítomné v množství od 10 do 150 dílů na 100 dílů kaučuku v kompozici, výhodněji od 30 do 120 dílů na 100 dílů kaučuku. Použitelné druhy sazí, jak jsou popsány v Rubber technology 5985 (1995), jsou v rozmezí od N110 do N990. Vhodnější provedení sazí pro použití například v běhounech pneumatik jsou N229, N351, N339, N220, N234 a N110 podle ASTM (D3037, D1510 a D3765). Provedení sazí pro použití například v bočnicích pneumatik jsou N330, N351, N550, N650, N660 a N762. Provedení sazí pro použití například v duších nebo vnitřních vrstvách pneumatik jsou N550, N650, N660, N762 a N990 a Regal 85 (Cabot Corporation Alpharetta, GA, USA) a podobně.

V kompozici podle předloženého vynálezu může také být přítomna sekundární kaučuková složka. Provedení přítomné sekundární kaučukové složky je přírodní kaučuk. Přírodní kaučuky jsou detailně popsány v Subramaniam, Rubber technology, 179-208 (1995). Žádoucí provedení přírodních kaučuků podle předloženého vynálezu jsou zvolena ze souboru, zahrnujícího malajsijský kaučuk jako je SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20 a SMR 50 a jejich směsi, s tím, že přírodní kaučuky mají Mooney viskozitu při 100 °C (ML 1+4)

od 30 do 120, výhodněji od 40 do 65. Zde používaný test Mooney viskozity je prováděn podle ASTM D-1646.

V kompozicích podle předloženého vynálezu mohou být také použity další sekundární kaučuky. Sekundární kaučukové složky kompozice podle vynálezu jsou zvoleny ze souboru, zahrnujícího přírodní kaučuky, polyisoprenový kaučuk, styren-butadienový kaučuk (SBR), polybutadienový kaučuk, isopren-butadienový kaučuk (IBR), styren-isopren-butadienový kaučuk (SIBR), ethylen-propylenový kaučuk, ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM) a jejich směsi. Pokud je přítomna, sekundární kaučuková složka elastomerní kompozice může být přítomna v rozmezí do 50 dílů na 100 dílů kaučuku v jednom provedení, do 40 dílů na 100 dílů kaučuku v jiném provedení a do 30 dílů na 100 dílů kaučuku v ještě dalším provedení.

V jednom provedení předloženého vynálezu je jako sekundární kaučuk přítomen tak zvaný semi-krystalický kopolymer (SCC). Semi-krystalické kopolymery jsou popsány v U.S.S.N. 09/569,363, podané 11. května 2000 (přihlašovatelem předloženého vynálezu). Obecně je SCC kopolymer jednotek odvozených od ethylenu nebo propylenu a jednotek odvozených od α -olefinu, kde α -olefin má od 4 do 16 atomů uhlíku v jednom provedení a v jiném provedení je SCC kopolymer jednotek odvozených od ethylenu a jednotek odvozených od α -olefinu, kde α -olefin má od 4 do 10 atomů uhlíku, přičemž SCC má jistý stupeň krystalické struktury. V dalším provedení je SCC kopolymer jednotek odvozených od 1-butenu

a dalších jednotek odvozených od α -olefinu, kde další α -olefin má od 5 do 16 atomů uhlíku, kde SCC má také jistý stupeň krystalické struktury. SCC může také být kopolymer ethylenu a styrenu.

Polybutenový olej pro zpracování

V kompozice podle předloženého vynálezu je přítomen polybutenový olej pro zpracování. V jednom provedení předloženého vynálezu je polybutenový olej pro zpracování homopolymer nebo kopolymer jednotek odvozených od olefinu s nízkou molekulovou hmotností (méně než 15000 Mn), který má od 3 do 8 atomů uhlíku v jednom provedení, výhodně od 4 do 6 atomů uhlíku v jiném provedení. V ještě dalším provedení je polybuten homopolymer nebo kopolymer C4 rafinátu. Provedení takových polymerů s nízkou molekulovou hmotností, označovaná jako "polybutenové" polymery, jsou popsána například v Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, 357-392 (Leslie R. Rudnick a Ronald L. Shubkin, editoři, Marcel Dekker 1999) (dále "polybutenový olej pro zpracování" nebo "polybuten").

V jednom provedení předloženého vynálezu je polybutenový olej pro zpracování kopolymer alespoň jednotek odvozených od isobutylenu, jednotek odvozených od 1-butenu a jednotek odvozených od 2-butenu. V jednom provedení je polybuten homopolymer, kopolymer nebo terpolymer tří jednotek, kde jednotky odvozené od isobutylenu představují od 40 do 100 % hmotn. kopolymeru, jednotky odvozené od 1-butenu představují od 0 do 40 % hmotn. kopolymeru a jednotky

odvozené od 2-butenu představují od 0 do 40 % hmotn. kopolymeru. V jiném provedení je polybuten kopolymer nebo terpolymer tří jednotek, kde jednotky odvozené od isobutylenu představují od 40 do 99 % hmotn. kopolymeru, jednotky odvozené od 1-butenu představují od 2 do 40 % hmotn. kopolymeru a jednotky odvozené od 2-butenu představují od 2 do 30 % hmotn. kopolymeru. V ještě dalším provedení je polybuten terpolymer tří jednotek, kde jednotky odvozené od isobutylenu představují od 40 do 96 % hmotn. kopolymeru, jednotky odvozené od 1-butenu představují od 2 do 40 % hmotn. kopolymeru a jednotky odvozené od 2-butenu představují od 2 do 20 % hmotn. kopolymeru. V ještě dalším provedení je polybuten homopolymer nebo kopolymer isobutylenu a 1-butenu, kde jednotky odvozené od isobutylenu představují od 65 do 100 % hmotn. homopolymeru nebo kopolymeru a jednotky odvozené od 1-butenu představují od 0 do 35 % hmotn. kopolymeru.

Polybutenové oleje pro zpracování použitelné podle předloženého vynálezu mají typicky číselnou střední molekulovou hmotnost (M_n) méně než 10000 v jednom provedení, méně než 8000 v jiném provedení a méně než 6000 v ještě dalším provedení. V jednom provedení má polybutenový olej číselnou střední molekulovou hmotnost větší než 400 a větší než 700 v jiném provedení a větší než 900 v ještě dalším provedení. Výhodné provedení může být kombinace libovolné výše uvedené dolní meze a libovolné uvedené horní meze. Například v jednom provedení polybutenu podle předloženého vynálezu má polybuten číselnou střední molekulovou hmotnost od 400 do 10000 a od 700 do 8000 v

jiném provedení. Použitelné viskozity polybutenového oleje pro zpracování jsou v rozmezí od 10 do 6000 cSt (centiStokes) při 100 °C v jednom provedení a od 35 do 5000 cSt při 100 °C v jiném provedení a je větší než 35 cSt při 100 °C v ještě dalším provedení a větší než 100 cSt při 100 °C v ještě dalším provedení.

Komerční příklady takových olejů pro zpracování je řada PARAPOLTM olejů pro zpracování (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX, USA), jako je PARAPOLTM 450, 700, 950, 1300, 2400 a 2500. Komerčně dostupná řada PARAPOL polybutenových olejů pro zpracování představuje syntetické kapalně polybuteny, každý jednotlivý přípravek má jistou molekulovou hmotnost a všechny tyto přípravky mohou být použity v kompozici podle předloženého vynálezu. Molekulové hmotnosti olejů PARAPOLTM jsou od 420 Mn (PARAPOLTM 450) do 2700 Mn (PARAPOLTM 2500), jak bylo určeno gelovou permeační chromatografií. MWD (Mw/Mn) olejů PARAPOLTMs je v rozmezí od 1,8 do 3 v jednom provedení a od 2 do 2,8 v jiném provedení.

Dále je uvedena Tabulka 1, která ukazuje některé vlastnosti olejů PARAPOLTM, použitelných v provedeních předloženého vynálezu, kde viskozita byla určena pomocí ASTM D445-97 a molekulová hmotnost gelovou permeační chromatografií.

Tabulka 1. Vlastnosti jednotlivých olejů řady PARAPOL™

Stupeň	Mn	Viskozita při 100 °C, cSt
450	420	10,6
700	700	78
950	950	230
1300	1300	630
2400	2350	3200
2500	2700	4400

Další vlastnosti olejů pro zpracování PARAPOL™ jsou následující: hustota (g/ml) olejů pro zpracování PARAPOL™ se mění od přibližně 0,85 (PARAPOL 450) do 0,91 (PARAPOL™ 2500). Bromové číslo (CG/G) pro oleje PARAPOL™ je v rozmezí od 40 pro 450 Mn olej pro zpracování do 8 pro 2700 Mn olej pro zpracování.

Elastomerní kompozice podle předloženého vynálezu mohou zahrnovat jeden nebo více typů polybutenů ve formě směsi, smíchané buď před přidáním elastomeru nebo s elastomerem. Množství a povaha (například viskozita, Mn a podobně.) směsi polybutenových olejů pro zpracování se může měnit. PARAPOL™ 450 proto může být použit, pokud je požadována nízká viskozita kompozice podle předloženého vynálezu, zatímco PARAPOL™ 2500 může být použit, pokud je požadována vyšší viskozita, nebo mohou být použity jejich kompozice pro dosažení některé další viskozity nebo molekulové hmotnosti. Tímto způsobem mohou být řízeny fyzikální

vlastnosti kompozice. Konkrétně výraz "polybutenový olej pro zpracování" zahrnuje jednotlivý olej nebo kompozice dvou nebo více olejů, použitých pro získání libovolné požadované viskozity nebo molekulová hmotnosti (nebo další vlastnosti), jak jsou uvedeny v rozmezích, která jsou popsána dále.

Polybutenový olej nebo oleje pro zpracování jsou přítomny v elastomerní kompozici podle předloženého vynálezu v množství od 1 do 60 dílů na 100 dílů kaučuku v jednom provedení a od 2-40 dílů na 100 dílů kaučuku v jiném provedení, od 4-35 dílů na 100 dílů kaučuku v jiném provedení a od 5-30 dílů na 100 dílů kaučuku v ještě dalším provedení. Výhodně polybutenový olej pro zpracování neobsahuje aromatické skupiny nebo nenasycení.

Činidla pro vulkanizace a urychlovače

Kompozice vytvořené podle předloženého vynálezu typicky obsahují další složky a aditiva obvykle používané ve směsích kaučuků, jako jsou pigmenty, urychlovače, zesítující a vulkanizační materiály, antioxidanty, antiozonanty a plnidla. V jednom provedení látky usnadňující zpracování (pryskyřice), jako jsou naftenové, aromatické nebo parafínové extenderové oleje, mohou být přítomny v množství od 1 do 30 dílů na 100 dílů kaučuku. V jiném provedení jsou naftenové, alifatické, parafínové a další aromatické pryskyřice a oleje v zásadě nepřítomny v kompozici. Výrazem "v zásadě nepřítomny" se rozumí, že naftenové, alifatické, parafínové a další aromatické

pryskyřice jsou přítomny, pokud vůbec, v rozsahu ne větším než 2 díly na 100 dílů kaučuku v kompozici.

Polymerní kompozice, například kompozice použité pro výrobu pneumatik, jsou obecně zesítovány. Je známo, že fyzikální vlastnosti, charakteristiky chování a trvanlivost vulkanizovaných kaučukových kompozic se přímo vztahují k počtu (hustota zesítování) a typu zesítování, vytvořených v průběhu vulkanizační reakce. (Viz například Helt a kol., The Post Vulkanization Stabilization for NR, Rubber World, 18-23 (1991)). Zesítující činidla a činidla pro vulkanizace zahrnují síru, oxid zinečnatý a mastné kyseliny. Peroxidové vulkanizační systémy mohou také být použity. Obecně polymerní kompozice mohou být zesítovány přidáním vulkanizačních molekul, například síry, oxidů kovů (např. oxid zinečnatý), organokovových sloučenin, radikálových iniciátorů a podobně, s následným zahříváním. Konkrétně je možno uvést následující obvyklé látky, které jsou používány podle předloženého vynálezu: ZnO, CaO, MgO, Al₂O₃, CrO₃, FeO, Fe₂O₃ a NiO. Tyto oxidy kovů mohou být použity společně s odpovídajícím kovovým komplexem stearátu (například Zn(stearát)₂, Ca(stearát)₂, Mg(stearát)₂ a Al(stearát)₃) nebo s kyselinou stearovou a buď sloučeninou síry nebo alkylperoxidovou sloučeninou. (Viz také Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals, Rubber World 25-30 (1993)). Tento způsob může být urychlen a je často použit pro vulkanizaci elastomerních kompozic.

Urychlovače zahrnují aminy, guanidiny, thiomocoviny, thiazoly, thiuramy, sulfenamidy, sulfenimidy, thiokarbamáty, xantháty a podobně. Urychlování procesu vulkanizace může být dosaženo tím, že se do kompozice přidá jisté množství urychlovače. Mechanismus urychlení vulkanizace přírodního kaučuku zahrnuje komplexní interakce mezi vulkanizační látkou, urychlovačem, aktivátory a polymery. Ideálně se veškerá dostupná vulkanizační látka spotřebuje při vytváření účinného zesíťování, které spojuje dohromady dva polymerní řetězce a zlepšuje celkovou pevnost polymerní matrice. V oboru je známa řada urychlovačů, které zahrnují neomezujícím způsobem následující látky: kyselina stearová, difenylguanidin (DPG), tetramethylthiuram disulfid (TMTD), 4,4'-dithiodimorfolin (DTDM), tetrabutylthiuram disulfid (TBTD), 2,2'-benzothiazyl disulfid (MBTS), dihydrát disodné sole hexamethylen-1,6-bisthiosulfátu, 2-(morfolinothio)benzothiazol (MBS nebo MOR), kompozice 90% MOR a 10% MBTS (MOR 90), N-terc.-butyl-2-benzothiazol sulfenamid (TBBS), a N-oxydiethylen thiokarbamyl-N-oxydiethylen sulfonamid (OTOS), 2-ethylhexanoát zinečnatý (ZEH), N, N'-diethylthiomocovinu.

V jednom provedení předloženého vynálezu je alespoň jedno činidlo pro vulkanizace přítomno v množství od 0,2 do 15 dílů na 100 dílů kaučuku a v množství od 0,5 do 10 dílů na 100 dílů kaučuku v jiném provedení. Činidla pro vulkanizaci zahrnují ty složky, které byly popsány výše, které usnadňují nebo ovlivňují vulkanizace elastomerů, jako jsou kovy, urychlovače, síra, peroxidy a další činidla obvyklá v oboru, jak byla popsána výše.

Zpracování

Elastomerní kompozice podle předloženého vynálezu jsou použitelné v řadě výrobků jako jsou vzduchové bariéry a konkrétně takové výrobky jako jsou duše a vnitřní vrstvy pneumatik, pytle, vaky a obaly. Materiály pro vytvoření kompozice se smíchávají obvyklými způsoby známými odborníkům v oboru, v jednom kroku nebo v etapách. V jednom provedení se saze přidávají v jiné etapě než oxid zinečnatý a další aktivátory vulkanizace a urychlovače. V jiném provedení se antioxidanty, antiozonanty a materiály pro zpracování přidávají v etapě po zpracování sazí s elastomerní kompozicí a oxid zinečnatý se přidá v závěrečné etapě pro maximalizaci modulu sloučeniny. Proto jsou výhodné dvě až tři (nebo více) etap zpracování. Další etapy mohou zahrnovat postupné přidávání plnidla a olejů pro zpracování.

Kompozice mohou být vulkanizovány jejich vystavením teple nebo záření libovolným obvyklým způsobem vulkanizace. Jisté množství tepla nebo záření ("teplo") je nutné pro ovlivnění vulkanizace kompozice a předložený vynález není omezen způsobem a množstvím tepla, nutného pro vulkanizování kompozice při výrobě materiálu nebo výrobku. Typicky se vulkanizace provádí za teploty v rozmezí od přibližně 100 °C do přibližně 250 °C v jednom provedení a od 150 °C do 200 °C v jiném provedení, po dobu přibližně od 1 do 150 minut.

Vhodné elastomerní kompozice pro výrobky jako jsou duše nebo dušové vrstvy pneumatik mohou být připraveny použitím obvyklých způsobů míchání, které zahrnují například hnětání, válcové mletí, vytlačovací míchání, vnitřní míchání (jako pomocí míchačů BanburyTM nebo BrabenderTM) a podobně. Použitá posloupnost míchání a použité teploty jsou dobře známy odborníkům v oboru kaučukových sloučenin, cílem je dosažení disperze plnidel, aktivátorů a látek pro ošetření v polymerní matici bez nadměrného vývinu tepla. Použitelné způsoby míchání zahrnují míchač BanburyTM, do kterého se přidají kaučukový kopolymer, saze a plastifikátor a kompozice se míchá po požadovanou dobu nebo za konkrétní teploty pro dosažení odpovídající disperze složek. Alternativně se kaučuk a část sazí (například jedna třetina až dvě třetiny) míchají po krátkou dobu (například přibližně 1 až 3 minuty) s následným přidáním zbytku sazí a oleje. Míchání pokračuje po přibližně 5 až 10 minut za vysoké rychlosti otáčení rotoru a během této doby míchané složky dosáhnou teploty přibližně 140 °C. Po ochlazení se složky míchají v druhém kroku v mlýnu na kaučuk nebo v BanburyTM míchači a během této doby se přidají činidla pro vulkanizace a případné urychlovače, které jsou důkladně a stejnoměrně dispergovány za relativně nízké teploty, například přibližně 80 °C až přibližně 105 °C, pro vyloučení předčasné vulkanizace kompozice. Obměny způsobu míchání jsou zřejmě odborníkům v oboru a předložený vynález není omezen na žádnou specifickou proceduru míchání. Míchání se provádí pro dosažení stejnoměrné a důkladné disperze všech složek kompozice.

Materiál pro vnitřní vrstvy pneumatik se potom připraví kalenderováním nebo vytlačováním kaučukové kompozice na plochý materiál, který má tloušťku přibližně 40 až 80 tisícín palce (1 až 2 mm) a nastříháním plochého materiálu na pásy odpovídající šířky a délky pro aplikace jako jsou duše nebo dušové vrstvy pneumatik. Materiál může potom být vulkanizován, zatímco je v kontaktu s mezivrstvou a/nebo bočnicí pneumatiky, do které je vložen.

Materiál pro pneumatiky se připraví z kaučukové kompozice do trubkovitého tvaru o tloušťce od 50 do 150 tisícín palce (1,27 až 3,81 mm) a nastříháním vytlačeného materiálu na odpovídající délky. Trubice vytlačeného materiálu se potom znovu stříhají a konce se slepí pro vytvoření nevulkanizované duše, která se potom vulkanizuje pro vytvoření dokončené duše buď zahříváním na teplotu 25 °C až 250 °C nebo vystavením záření nebo dalšími způsoby, známými odborníkům v oboru.

Provedení vzduchových bariér podle předloženého vynálezu zahrnuje kompozice polybutenového oleje pro zpracování s butylovými kaučuky jako je poly(isobutylene-ko-isopren) nebo hvězdicovitě rozvětvený butylový kaučuk. Další složky jako jsou vulkanizační činidla a urychlovače mohou také být přítomny, stejně tak jako plnidla. Jedno provedení předloženého vynálezu je vzduchová bariéra jako je duše, zahrnující v zásadě alespoň jeden butylový kaučuk, alespoň jedno plnidlo, polybutenový olej pro zpracování přítomný v množství od 2 do 40 dílů na 100 dílů kaučuku a alespoň jedno vulkanizační činidlo jako je síra, kyselina stearová,

TMTD a další činidla, která ovlivňují vulkanizaci. Příklad kompozice podle předloženého vynálezu vhodné pro vzduchové bariéry jako jsou duše je kompozice poly(isobutylen-kopropylen) ("butyl" v následujících Tabulkách) v množství 100 dílů na 100 dílů kaučuku, polybutenového oleje pro zpracování v množství od 20 do 30 dílů na 100 dílů kaučuku a různých vulkanizačních činidel přítomných v množství od 1 do 5 dílů na 100 dílů kaučuku, jako je oxid zinečnatý, síra, TMTD a kyselina stearová. Další příklad kompozice vhodné pro vzduchovou bariéru zahrnuje hvězdovitě rozvětvený butylový kaučuk v množství 100 dílů na 100 dílů kaučuku, polybutenový olej pro zpracování v množství od 20 do 30 dílů na 100 dílů kaučuku, alespoň jedno plnidlo a vulkanizační činidla.

V jednom provedení se vzduchová bariéra vyrobí kombinací alespoň jednoho butylového kaučuku, plnidla, polybutenového oleje pro zpracování, který má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 400 a vulkanizačního činidla; a vulkanizační složek popsaných výše.

Kompozice vzduchové bariéry podle předloženého vynálezu může být použita pro vnitřních vrstev pro pneumatiky motorových vozidel jako jsou pneumatiky nákladních vozidel, pneumatiky autobusů, pneumatiky osobních automobilů, pneumatiky motocyklů, pneumatiky terénních vozidel a podobně. Propustnost vzduchu vulkanizovaných kompozic podle předloženého vynálezu je v rozmezí od 1×10^{-8} do $4,5 \times 10^{-8}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ za teploty 65°C v jednom provedení a od $1,25 \times 10^{-8}$ do 4×10^{-8} $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ za teploty 65°C v

jiném provedení a od $1,5 \times 10^{-8}$ do 3×10^{-8} $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ za teploty $65 \text{ }^\circ\text{C}$ v ještě dalším provedení.

Způsoby testování

Vlastnosti týkající se vulkanizace byly měřeny použitím ODR 2000 za určené teploty a oblouku 3 stupňů. Testované vzorky byly vulkanizovány za uvedené teploty, typicky od $150 \text{ }^\circ\text{C}$ do $160 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu odpovídající T90 + odpovídající setrvání ve formě. Pokud je to možné, byly pro určení fyzikálních vlastností vulkanizované kompozice použity standardní testy ASTM. Vlastnosti týkající se namáhání (pevnost v tahu, prodloužení při přetržení, hodnoty modulů, energie nutná pro přetržení) byly měřeny za teploty okolí použitím přístroje Instron 4202. Tvrdost Shore A byla měřena za teploty okolí použitím přístroje Zwick Duromatic. Chyba (2σ) při měření 100% modulu je $\pm 0,11 \text{ MPa}$; chyba (2σ) při měření prodloužení je $\pm 13 \%$.

Hodnoty "MH" a "ML" použité zde a v dalších částech popisu označují "maximální kroutivý moment" a "minimální kroutivý moment". Hodnota "MS" je Mooney vulkanizační hodnota, "ML (1+4)" je hodnota Mooney viskozity. Hodnoty "Tc" jsou doby vulkanizace (cure time) v minutách a "Ts" je vulkanizační doba.

Molekulová hmotnost polybutenového oleje pro zpracování PARAPOL™ byla určena gelovou permeační chromatografií a

získané hodnoty číselné střední molekulové hmotnosti (M_n) měly chybu 20%. Způsoby určování molekulové hmotnosti (M_n a M_w) a rozložení molekulové hmotnosti (MWD) jsou obecně popsány v US 4,540,753, autoři Cozewith a kol. a v tam citovaných referencích, a v Verstrate a kol., 21 Macromolecules 3360 (1988). Při typickém měření se tříkolonový soubor používá za teploty 30 °C. Použité vymývací rozpouštědlo může být stabilizovaný tetrahydrofuran (THF) nebo 1,2,4-trichlorbenzen (TCB). Kolony byly kalibrovány použitím polystyrenových standardů s přesně známou molekulovou hmotností. Korelace retenčního objemu polystyrenu získaného pro standardy k retenčnímu objemu testovaného polymeru dává molekulovou hmotnost polymeru. Viskozita polybutenového oleje pro zpracování PARAPOLTM byla určena podle standardu ASTM D445-97.

Měření pevnosti v tahu byla prováděna za teploty okolí na testovacím systému Instron Series IX Automated Materials 6.03.08. Byly použity mikrovzorky pro testy pevnosti v tahu (ve tvaru psí kosti) o šířce 0,08 palců (0,20 cm) a délce 0,2 palců (0,5 cm) (mezi značkami). Tloušťka vzorků se měnila a byla měřena ručně na přístroji Mitutoyo Digimatic Indicator připojeném na systémový počítač. Vzorky byly taženy rychlostí 20 palců/min (51 cm/min) a byla zaznamenávána data o namáhání. Je uváděna střední hodnota namáhání alespoň tří vzorků. Chyba (2σ) měření pevnosti v tahu je $\pm 0,47$ MPa.

Propustnost kyslíku byla měřena použitím přístroje MOCON OxTran Model 2/61 pracujícím na principu dynamického měření přenosu kyslíku tenkou vrstvou způsobem, publikovaným v R. A. Pasternak a kol. v 8 Journal of polymer science: část A-2, 467 (1970). Jednotky měření jsou cc.mil/m.day.mmHg. Obecně se měření provádí následovně: tenká vrstva nebo kaučukové vzorky se připnou na difuzní buňky, které se zbaví kyslíku propláchnutím nosným plynem prostým kyslíku. Nosný plyn se vede na senzor dokud se neustaví stabilní hodnota nuly. Potom se vně difuzních buněk přivede čistý kyslík nebo vzduch. Kyslík difundující vrstvou do vnitřní části komory se převádí na senzor, který měří rychlost difuze kyslíku.

Propustnost vzduchu byla testována následujícím způsobem. Tenké vulkanizované testovací vzorky zkoumané kompozice byly vloženy do difuzních buněk a temperovány v olejové lázni při teplotě 65 °C. Doba potřebná pro prostup vzduchu daným vzorkem se zaznamenává pro určení jeho propustnosti vzduchu. Testované vzorky byly kruhového tvaru s průměrem 12,7 cm a tloušťkou 0,38 mm. Chyba (2σ) měření propustnosti vzduchu je $\sim 0,245 (x10^8)$ jednotek. Další způsoby testování jsou popsány v Tabulce 2.

Příklady provedení vynálezu

Předložený vynález může být lépe pochopen s odvoláním na následující příklady Kompozic a Tabulek, aniž by tím byl jakkoli omezen. Použité složky kompozic a jejich komerční

zdroje jsou uvedeny v Tabulce 3, skutečné kompozice z Příkladů jsou v Tabulce 4 s množstvím uvedeným v počtech dílů na 100 dílů kaučuku, a experimentálně určené vlastnosti těchto kompozic jsou přehledně uvedeny v Tabulkách 5 a 6.

Kompozice z příkladů byly míchány způsoby obvyklými v oboru, složky a jejich relativní množství jsou uvedeny v Tabulce 4. Konkrétně byly složky použité v prvním kroku míchány při 80 ot./min. v míchači BANBURYTM velikosti BR za tlaku 40 psi s teplotní řídicí jednotkou nastavenou na přibližně 66 °C. Elastomer byl přidán v okamžiku nula. Saze a pryskyřice byly přidány po 30 sekundách míchání a olej a zbývající složky byly přidány, když kaučuková směs dosáhla teploty přibližně 110 °C. Po další jedné minutě byl míchač vyprázdněn. Vzorky byly upraveny do konečné podoby v mlýnu přidáním látky pro ošetření do základní dávky z prvního kroku míchání.

Data v Tabulkách 5 a 6 ukazují, že použití polybutenového oleje pro zpracování zlepšuje kvalitu vzduchové bariéry z butylových kaučuků, stejně tak jako vlastnosti týkající se stárnutí za udržení zpracovatelnosti, jak bylo určeno na základě hodnot Mooney viskozity a vulkanizovatelnosti. Například butylový kaučukový kontrolní vzorek měl hodnotu prodloužení 553 % (bez stárnutí) a butylový kaučuk s 1300 Mn PARAPOLTM měl hodnotu prodloužení 678 % (bez stárnutí), jak je ukázáno v Tabulce 5. Odpovídající hodnoty po stárnutí v Tabulce 6 ukazují 71% a 94% uchování hodnot prodloužení po stárnutí, jak bylo určeno dělením hodnot

prodloužení po stárnutí odpovídajícími hodnotami bez stárnutí. Hodnoty prodloužení pro butylové kompozice s polybutenovým olejem pro zpracování obecně ukazují 90-95% uchování hodnot po stárnutí.

Kromě toho hodnoty modulů kaučuku u vzorků po stárnutí vykazují zlepšení po stárnutí, což je indikátorem měkkosti kaučuku. Například kompozice butylového kaučuku s 950 Mn PARAPOL™ má 300% Modul (bez stárnutí) velikosti 4,60 MPa a 3,94 MPa po stárnutí.

Hodnoty zadržování vzduchu pro kompozice vykazují zlepšení, když je v kompozici přítomen polybutenový olej pro zpracování. Například propustnost vzduchu a MOCON hodnoty pro vzorek butylového kaučuku jsou $3,94 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ a 40,11 jak je ukázáno v Tabulce 6; zatímco hodnoty pro butylovou kaučukovou kompozici s PARAPOL 2400 jsou $1,96 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ a 20,76. Dochází tedy ke zlepšení kvalit jako vzduchová bariéra u butylových kaučuků s použitím polybutenu v kompozici. Data pro SBB kaučuky v CALSOL™/PARAPOL™ kompozici naznačují podobný trend u butylových kompozic s CALSOL™/PARAPOL™, takže je patrné, že kompozice SBB a polybutenu vykazují zlepšení při stárnutí a jako vzduchová bariéra.

Polybutenový olej pro zpracování může být použit namísto jiných látek usnadňujících zpracování při výrobě duší pneumatik podle předloženého vynálezu. Látky usnadňující zpracování, jako je naftenový olej, jsou potřebné při výrobě duše pro umožnění účinného a bezprašného zpracování

nevulkanizované elastomerní sloučeniny v závodě na výrobu kaučukových produktů. Například Mooney viskozita kompozice má omezený rozsah hodnot, které umožňují účinné kalenderování, vytlačování a tvarování. Příliš nízká hodnota Mooney viskozity způsobuje prohýbání a ztrátu tvaru kompozice, zatímco příliš vysoká hodnota způsobuje špatné vytlačování a vtékání do formy a potenciálně špatně tvarovaný produkt. Nicméně po vulkanizaci použití těchto naftenových látek usnadňujících zpracování zvyšuje prostup vzduchu stěnami duše pneumatiky tvorbou mikrokanálů, čímž se snižuje zadržování vzduchu produktem. Použití polybutenového oleje pro zpracování podle předloženého vynálezu v kompozicích elastomerů buď udržuje nebo zlepšuje zpracování a vlastnosti týkající se vulkanizace elastomeru. Kromě toho použití polybutenového oleje pro zpracování snižuje propustnost vzduchu o 50% v závislosti na molekulové hmotnosti oleje a použitém elastomeru.

I když předložený vynález byl popsán a ilustrován s odvoláním na konkrétní provedení, je odborníkům v oboru zřejmé, že předložený vynález může mít mnoho provedení, která zde nebyla uvedena. Z tohoto důvodu by měly být pro stanovení skutečného rozsahu předloženého vynálezu uváděny reference pouze na připojené patentové nároky.

Všechny prioritní dokumenty jsou zde plně zahrnuty jako reference pro všechny účely, pro které je taková reference přípustná. Kromě toho všechny zde uvedené dokumenty, včetně způsobů provádění testů, jsou zde plně zahrnuty jako

reference pro všechny účely, pro které je taková reference přípustná.

Tabulka 2. Způsoby testování

Parametr	Jednotky	Test
Mooney viskozita (polymer)	ML 1+8, 125 °C, MU	ASTM D 1646 (modifikováno)
Propustnost pro vzduch	cm ³ .cm/cm ² .sek.atm	Viz text
Křehkost	°C	ASTM D 746
Tg (tangens delta max)	°C	Viz text
Pevnost v nevulkanizovaném stavu (100% Modul)	PSI	ASTM D 412
Mooney viskozita (kompozice)	ML1+4, 100 °C, MU	ASTM D 1646
Mooney doba vulkanizace	T _{s5} , 125 °C, minuty	ASTM D 1646
Oscilační diskový rheometr (ODR) při 160 °C, ± 3° oblouk ML MH T _{s2} T _{c90} Rychlost vulkanizace	deciNewton. m dNewton. m minuta minuta dN.m/minuta	ASTM D 2084
Fyzikální vlastnosti tlakově vulkanizováno T _c 90+2min při 160 °C		ASTM D 2240 ASTM D 412 forma C

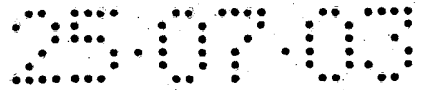
Tvrdost	Shore A	
Modul	MPa	
Pevnost v tahu	MPa	
Prodloužení do přetržení	%	
Stárnutí v horkém vzduchu 72 hodin při 125 °C		ASTM D 573
Změna tvrdosti	%	
Změna pevnosti v tahu	%	
Změna prodloužení	%	
Změna hmotnosti	%	
Pevnost pro přetržení forma B & forma C	N/mm	ASTM D 624

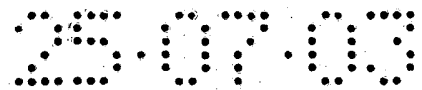
Tabulka 3. Složky a jejich komerční zdroje

Složka	Stručný popis	Komerční zdroj
butyl 268	Poly(isobutýlen-ko-isopren)	ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX, USA)
CALSOL 810	Naftenový olej ASTM typ 103	R. E. Carroll, Inc. (Trenton, NJ, USA)
CAPTAX TM	2-merkaptobenzothiazol	R. T. Vanderbilt
KADOX TM 930	Vysoce čistý franc. oxid zinečnatý	Corp. of America (Monaca, PA, USA)
PARAPOL TM	C4 rafinát	ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX, USA)
SBB	Hvězdicovitě rozvětvený butylový kaučuk 4266	ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX, USA)
Kyselina stearová	Vulkanizační činidlo	například C. K. Witco Corp. (Taft, LA, USA)
Síra	vulkanizační činidlo	například R. E. Carroll (Trenton, NJ, USA)
TMTD	tetramethylthiuram disulfid	například R. T. Vanderbilt (Norwalk, CT, USA)

Tabulka 5. Vlastnosti kompozic

Složky na 100 dílů kačučuku)	Kontrolní butyl	Kontrolní SBB	butyl CALSOL/PARAPOL	butyl CALSOL/PARAPOL	SBB CALSOL/PARAPOL	SBB CALSOL/PARAPOL	butyl/PA RAPOL	butyl/P ARAPOL	butyl/P ARAPOL	butyl/P ARAPOL	butyl/P ARAPOL
Monney při 100	44,90	40,30	1300 50/50	2400 50/50	46,90	48,40	49,00	55,10	60,90	56,80	59,10
°C ML(1+4)			55,40	54,30							
Vulkanizace při 125. °C											
Ts3	20,30	21,8	20,06	20,27	20,03	20,60	21,73	20,73	24,27	23,33	22,85
Ts5	23,37	223,98	30,50	30,27	22,87	22,67	24,98	23,32	28,55	26,83	25,87
Ts10	26,53	26,50	34,80	34,18	26,30	25,42	28,48	26,05	32,60	30,43	29,00
ODR 30min, oblouk 3° při 170 °C											
MH-ML	54,00	45,11	48,33	51,69	397,47	48,77	23,58	31,96	40,47	39,70	47,22
MH	61,54	50,28	57,39	60,50	45,75	55,24	31,09	40,71	50,38	49,28	57,40
ML	7,54	5,17	9,06	8,81	6,28	6,47	7,51	8,75	9,91	9,58	10,18
Ts2	2,17	2,20	2,16	2,23	2,25	2,12	2,14	2,22	2,19	2,2	2,27
Tc25	3,25	3,05	3,19	3,35	3,21	3,09	2,77	3,07	3,20	3,23	3,42
Tc50	4,17	4,27	4,15	4,43	5,05	4,58	4,18	4,55	4,61	4,66	4,78
Tc90	13,27	13,40	11,34	14,29	13,95	13,31	9,64	11,33	12,51	12,82	14,01
Poměr	18,34	15,27	15,4	15,61	9,42	13,6	6,57	8,04	10,11	10,04	12,1
Pevnost v tahu, vytvrzeno-8 minut při 170 °C											
Tvrđost při 25 °C	52,30	48,10	47,90	49,50	49,50	50,30	36,50	42,70	45,90	45,50	47,90
100% mod, MPa	1,82	1,79	1,61	1,98	1,70	1,66	0,95	1,15	1,41	1,30	1,65
200% mod, MPa	3,72	3,73	3,39	4,26	3,54	3,59	1,88	2,26	2,94	2,65	3,47
300% mod, MPa	5,57	5,96	5,19	6,53	5,66	5,87	3,12	3,71	4,60	4,19	5,38
Pevnost v tahu, MPa	11,70	12,28	12,72	9,20	11,27	11,82	11,19	11,85	13,13	12,32	13,77
Prodĺoužení %	553	586	631	437	582	581	754	714	695	768	646





Tabulka 6. Vlastnosti kompozic

Složky (dílu na 100 dílu kaučuku)	Kontrolní butyl	Kontrolní SBB	butyl CALSOL/ PARAPOL	butyl CALSOL/ PARAPOL	butyl CALSOL/ PARAPOL	SBB CALSOL/ PARAPOL	SBB CALSOL/ PARAPOL	butyl/PA RAPOL	butyl/P ARAPOL	butyl/P ARAPOL	butyl/P ARAPOL	butyl/P ARAPOL
Pevnost v tahu se stárnutím 72 hod. při 125 °C												
Tvrdost při 25 °C	49,50	63,30	47,70	44,70	57,50	43,10	38,70	44,50	42,30	40,30		
100% mod, MPa	3,17	3,17	1,82	2,29	2,31	1,26	0,99	1,36	1,16	1,50		
200% mod, MPa	6,40	6,06	3,67	4,81	4,36	2,08	1,70	2,65	2,15	3,22		
300% mod, MPa	8,99	8,74	5,35	7,03	6,53	3,04	2,57	3,94	3,32	4,95		
Pevnost v tahu, MPa	10,54	10,16	7,92	9,59	8,71	5,43	5,53	7,00	6,89	9,01		
Prodloužení %	392	383	497	467	413	512	659	578	639	590		
Forma Roztržení-- N/mm	62,89	54,66	63,59	63,15	60,41	57,46	60,69	67,86	66,91	66,32		
Roztržení se stárnutím 72 hod. při 125 °C	62,65	58,89	50,22	58,92	53,66	31,78	37,87	42,00	39,57	53,98		
Pevnost v ne vulkanizovaném stavu												
100% mod PSI	30,45	32,05	31,03	32,19	36,98	28,28	34,80	36,98	35,24	34,08		
100% mod Mpa	0,21	0,22	0,21	0,22	0,26	0,20	0,24	0,26	0,24	0,24		
Doba rozpadu 75% teplotě okolí, min,	2,00	1,93	2,08	1,89	2,20	1,51	2,48	2,81	2,87	2,52		
300% při 10,20% napětí	11,70%	11,70%	10,00%	8,40%	11,07%	7,70%	8,87%	9,80%	9,87%	9,27%		
50% napětí při 105 °C, 300 min												
Po 1440 mm, relax	22,67%	32,07%	31,13%	27,83%	34,03%	32,17%	27,47%	36,87%	28,30%	23,67%		

Propustnost vzduchu Q při 65 °C 65 °C cm ³ .cm/cm ² .sek .atm (x 10 ⁻⁹)	3,94	4,00	2,78	2,64	2,73	2,94	3,36	2,41	2,30	1,96	1,96
Mocnost při 60 °C	40,11	40,93	30,03	29,15	31,12	29,80	37,76	27,67	25,92	23,00	20,76

Zastupuje:

dr. Otakar Švorčík

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vzduchová bariéra, **vyznačující se tím**, že je vytvořena zkombinováním alespoň jednoho butylového kaučuku, plnidla, polybutenového oleje pro zpracování, který má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 400, a alespoň jednoho vulkanizačního činidla; a vulkanizací zkombinovaných složek.
2. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 700.
3. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost od 700 do 6000.
4. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost méně než 10000.
5. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování je přítomen v kompozici v množství od 2 do 40 dílů na 100 dílů kaučuku.
6. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že plnidlo je zvoleno ze souboru, zahrnujícího uhličitan vápenatý, jílu, slídu, oxid křemičitý a křemičitany, mastek,

oxid titaničitý, škrob, dřevitou moučku, saze a jejich směsi.

7. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že plnidlo je saze.

8. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že viskozita polybutenového oleje pro zpracování je od 10 do 6000 cSt při 100 °C.

9. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že propustnost vzduchu je od 1×10^{-8} do $4,5 \times 10^{-8}$ cm³.cm/cm².sek.atm za teploty 65 °C.

10. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že naftenový olej je v zásadě nepřítomen.

11. Vzduchová bariéra podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vytváří duši pneumatiky.

12. Vzduchová bariéra, **vyznačující se tím**, že je vytvořena zkombinováním alespoň jednoho butylového kaučuku, alespoň jednoho plnidla, polybutenového oleje pro zpracování, který má viskozitu větší než 35 cSt při 100 °C a alespoň jednoho vulkanizačního činidla; a vulkanizací zkombinovaných složek.

13. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 700.

14. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost od 700 do 6000.
15. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost méně než 10000.
16. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování je přítomen v kompozici v množství od 2 do 40 dílů na 100 dílů kaučuku.
17. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že alespoň jedno plnidlo je zvoleno ze souboru, zahrnujícího uhličitan vápenatý, jílu, slídu, oxid křemičitý a křemičitany, mastek, oxid titaničitý, škrob, dřevitou moučku, saze a jejich směsi.
18. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že plnidlo je saze.
19. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má viskozitu od 10 do 6000 cSt při 100 °C.
20. Vzduchová bariéra podle nároku 12 **vyznačující se tím**, že propustnost vzduchu je od 1×10^{-8} do $4,5 \times 10^{-8}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ za teploty 65 °C.

21. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že naftenový olej je v zásadě nepřítomen.

22. Vzduchová bariéra podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že vytváří duši pneumatiky.

23. Kompozice, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň jeden butylový kaučuk, alespoň jedno plnidlo a polybutenový olej pro zpracování, který má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 400.

24. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost alespoň 700.

25. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost od 700 do 6000.

26. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování má číselnou střední molekulovou hmotnost méně než 8000.

27. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování je přítomen v kompozici v množství od 2 do 40 dílů na 100 dílů kaučuku.

28. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že alespoň jedno plnidlo je zvoleno ze souboru, zahrnujícího uhličitan vápenatý, jílu, slídu, oxid křemičitý a

křemičitany, mastek, oxid titaničitý, škrob, dřevitou moučku, saze a jejich směsi.

29. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že plnidlo je saze.

30. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že viskozita polybutenového oleje pro zpracování je větší než 35 cSt při 100 °C.

31. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že naftenový olej je v zásadě nepřítomen.

32. Kompozice podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že také zahrnuje vulkanizační činidlo.

33. Kompozice podle nároku 32, **vyznačující se tím**, že kompozice se zahřívá na teplotu potřebnou k vytvrzení.

34. Kompozice podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že vytváří duši pneumatiky.

35. Kompozice podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že vytváří výrobek zvolený ze souboru, zahrnujícího duši pneumatiky, vnitřní vrstvu pneumatiky, vak nebo obal.

36. Kompozice podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že propustnost vzduchu je od 1×10^{-8} do $4,5 \times 10^{-8}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}$ za teploty 65 °C.

37. Elastomerní kompozice, **vyznačující se tím**, že zahrnuje alespoň jeden elastomer, alespoň jedno plnidlo a polybutenový olej pro zpracování, který má číselnou střední molekulovou hmotnost od 400 do 10000.

38. Kompozice podle nároku 37, **vyznačující se tím**, že polybuten má viskozitu od 10 do 6000 cSt při 100 °C.

39. Kompozice podle nároku 37, **vyznačující se tím**, že polybuten je přítomen v množství od 2 do 30 dílů na 100 dílů kaučuku.

40. Kompozice podle nároku 37, **vyznačující se tím**, že naftenový olej je v zásadě nepřítomen.

41. Kompozice podle nároku 37, **vyznačující se tím**, že elastomer je butylový kaučuk.

42. Kompozice podle nároku 37, **vyznačující se tím**, že elastomer je zvolen ze souboru, zahrnujícího poly(isobutylen-ko-isopren), polyisopren, polybutadien, polyisobutylen, poly(styren-ko-butadien), přírodní kaučuk, hvězdovitě rozvětvený butylový kaučuk a jejich směsi.

43. Kompozice podle nároku 37, **vyznačující se tím**, že polybutenový olej pro zpracování je kopolymer jednotek odvozených od isobutylenu a jednotek odvozených od 1-butenu.