PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

3851-97

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA

(22) Přihlášeno: **31. 05. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.06.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/472373**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/08157**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/40801**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:
C 08 F 8/00
B 60 C 1/00
C 08 L 23/22

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(71) Přihlášovatel:
EXXON CHEMICAL PATENTS INC., Baytown, TX, US;

(72) Původce:
Costemalle Bernard Jean, Seignosse, FR;
Fusco James Vincent, Red Bank, NJ, US;
Hous Pierre Therese, Steenokkerzeal, BE;
Wang Hsian Chang, Bellaire, TX, US;

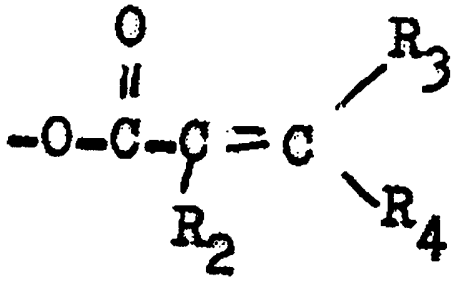
(74) Zástupce:
Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Elastomerní interpolymery isomonoolefinů se 4-7 atomy uhlíku a p-alkylstyrenu s funkčními esterovými skupinami

(57) Anotace:

Vulkanizovatelné kompozice pro vnitřní vložky při výrobě pneumatik, které jsou v podstatě prosté halogenů nebo obsahují snížený obsah halogenů. Vnitřní vložka obsahuje nasycený elastomerní interpolymer z isomononlefinu se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku, např. isobutylenu, a p-alkylstyrenu, například p-methylstyrenu, který obsahuje funkční benzylesterové skupiny vzorce /I/, kde R_2 a R_3 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až šesti atomy uhlíku a R_4 znamená vodík, alkylovou skupinu s jedním až dvacetiosmy atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se dvěma až dvacetiosmy atomy uhlíku. Vnitřní vložky podle tohoto vynálezu se vyznačují vynikající nepropustností pro vzduch, dobrými vlastnostmi při stárnutí teplem a dobrou adhezí na kostrový základ pneumatiky, a jsou rovněž v podstatě prosté halogenů nebo obsahují málo halogenů, čímž se sníží ohrožení životního prostředí při případném spalování takových pneumatik.



CZ 3851-97 A3

PV 3851-97
19.12.97

Elastomerní interpolymery isomonoolefinů se 4-7 atomy uhlíku a p-alkylstyrenu s funkčními esterovými skupinami

Oblast techniky

Vynález se týká vložkových přípravků a vulkanizovaných vložek, vyrobených z nich, použitelných jako nepropustné vrstvy při výrobě pneumatik.

Dosavadní stav techniky

Butylkaučuk, tedy elastomerní kopolymery isobutylenu s až asi do 10% isopremu, se vyznačuje vynikající odolností proti pronikání vzduchu a dobrými vlastnostmi z hlediska stárnutí, a to znamená, že jsou výtečně vhodné k použití jako vnitřky pneumatik nebo jako materiál pro vnitřní vyložení pro bezdušové pneumatiky. Vnitřek pneumatiky je složen z poměrně tenkého listu elastomeru upraveného přidanými přísadami a vytvrzovacím systemem, a uvedený list je laminován na vnitřní povrch vrstvy kostry pneumatiky a to nevytvrzené pneumatiky, jak se tato tvoří válci, kde pneumatika vzniká. Konečné vytvrzení složené struktury vyústí v pneumatiku s vytvrzenou vnitřní vrstvou na kostře, ku které přilne a slouží jako překážka průchodu stlačeného vzduchu pneumatikou.

Ukázalo se, že mnohem účinnějším materiálem pro vnitřky pneumatik jsou halogenované butylkaučuky s obsahem asi 0,5 až 3 % hmotn. halogenu, např.bromu či chloru, protože halogenované polymery se vyznačují zlepšenou adhezí na vnitřní kostru pneumatiky a usnadňují sestavení pneumatiky. Halogenovaný materiál se může upravit vytvrzovacím systemem, například oxidem zinečnatým a sírou, což přispívá k mezipovrchovému zesítění mezi povrchem vnitřní vrstvy a povrchem naléhající vrstvy kostry pneumatiky, jež obvykle obsahuje více nenasycenou pryskyřici, a tím se

zvýší adheze vnitřní vrstvy na kostru pneumatiky. Použití halogenovaného butylkaučuku pro vnitřní vrstvy pneumatik je popsáno v US pat.spise 2 943 664, jakož i v četných dalších pat.spisech.

Nověji byla připravena nová skupina halogenovaných isomonoolefinů se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku a odpovídající elastomery a ty se vyznačují ve srovnání s halogenovanými butylkaučuky lepšími vlastnosti z hlediska stárnutí o ohebných vlastností. Tyto polymery obsahují nahodilé interpolymery isomonoolefinů se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku, jako je isobutylen s až 20% hmotn. p-alkylstyrenu, jako je p-methylstyren, obsahující od asi 0,1 do asi 5 mol% halogenmethylstyrenových skupin, např. brommethylstyrenových. Tyto materiály jsou odolnější při stárnutí teplem, protože jsou prosté olefinického nenasycení ale stále si podržují dobrou resistenci proti pronikání vzduchu, podržují si odolnost při ohybu, prodloužení meze pevnosti v tahu, jakož i adhezní vlastnosti, jak je to žádoucí pro použití vnitřků pneumatik. Tyto polymery lze vytvrzovat snadnými zesíťovacími reakcemi, počítaje v to halogenové atomy benzylových skupin za užití vytvrzovacích systémů oxid zinečnatý a síra, podobně, jako tomu bylo při použití k vytvrzování halogenovaných butylkaučuků. Takové halogenované polymery jsou popsány v US pat.spise 5 162 445 a kompozicr, obsahující takové polymery k použití při výrobě vnitřků pneumatik jsou popsány v PCT přihlášce WO-A-91 04 986.

V poslední době vyvstaly obavy, že odstraňování ojetých pneumatik spalováním by mohlo vést k vzniku jedovatých, halogeny obsahujících plynů jako vedlejších produktů tepelného rozkladu vnitřních složek takových pneumatik. Tato situace, ať již zdůvodněná či bez jakýchkoli podkladů, vedla výrobce pneumatik ke hledání složek kontrukcí pneumatik, jež by byly prosté halogemů, nebo při nejmenším se

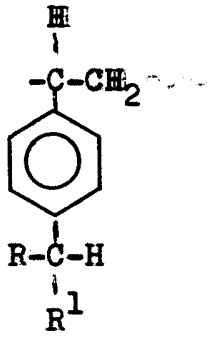
vyznačovaly sníženým obsahem halogenů. V případě materiálů pro vnitřky pneumatik to vyžaduje zajištění elastomerních materiálů, jež by na jedné straně se vyznačovaly dobrou nepropustností pro vzduch, ohybem za tepla, vhodným stárnutím za tepla a adhezními vlastnostmi na kostry pneumatik, a na druhé straně byly v podstatě prosté halogenů, nebo při nejmenším obsahovaly podstatně méně halogenů.

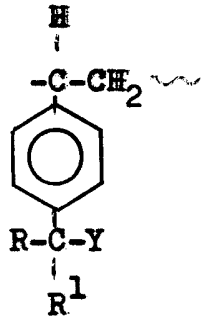
Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu jsou kompozice pro vnitřky pneumatik a vulkanizované vnitřky, připravené z nich, jež jsou v podstatě prosté halogenů nebo mají v podstatě nižší obsah halogenů a současně se vyznačují vynikající nepropustností pro vzduch, vhodným stárnutím za tepla, ohybem za tepla a přilnavými vlastnostmi z hlediska kostry pneumatiky. Tyto kompozice obsahují směs:

i/ od asi 40 do asi 80 % hmotn. elastomerního nahodilého interpolymeru, obsahujícího nejméně asi 80% hmotn. polymerovaného isomonoolefinu se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku a od asi 0,05 do asi 20% hmotn. kopolymerovaných aromatických monomerních jednotek, obsahujících směs dále uvedených, nahodile distribuovaných složek

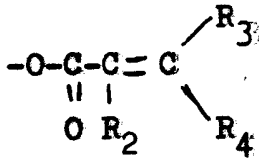
a/ a b/





kde R a R^1 vzájemně nezávisle znamenají vodík a alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a Y znamená este-

rovou skupinu vzorce



kde R_2 a R_3 vzájemně nezávisle znamenají vodík a alkylovou skupinu s jedním až asi šesti atomy uhlíku, a R_4 znamená vodík, alkylovou skupinu s jedním až asi dvacetiosmi atomy uhlíku, arylovou skupinu nebo alkenylovou skupinu se dvěma až asi dvacetiosmi atomy uhlíku,

ii/ od asi 20 do asi 45% hmotn.plniva,

iii/ od 0 do asi 25% hmotn. plastifikačního oleje, a

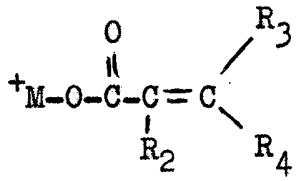
iv/ nejméně 1% hmotn. vytvrzovacího systému pro řečený interpolymer.

Vynález se rovněž týká způsobu výroby pneumatikový obručí,,který zahrnuje zapracování výše popsaného přípravku či kompozice do materiálu, ze kterého se vytváží list vnitřní vrstvy, tento listový materiál se vystaví účinkům záření o vysoké energii dostačující k částečnému vytvrzení listového materiálu, načež se částečně vytvrzený listový materiál uvěde do styku s vnitřkem kostry pneumatiky, obsahující vysoce nenasycený kaučuk za vzniku laminátové struktury, a takto vzniklá složená struktura se zahřívá na teplotu od asi 100 °C do 250 °C po dobu dostačující k vulkanizování struktury.

x x x xx

Interpolymery isomonoolefinů se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku a p-alkylstyrenu s benzylesterovými funkčními skupinami lze připravit reakcí výchozí látky, tedy halogenovaného kopolymeru isoolefinu se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku, viz popis výše, s nukleofilním reakčním činidlem vzorce

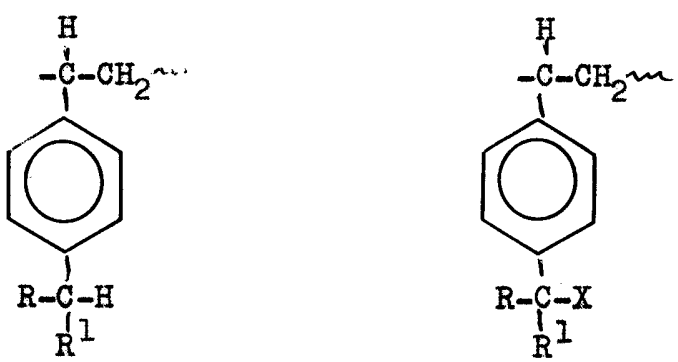
18.12.97



kde M znamená vodík kovový nebo -oniový ion a R_2, R_3 a R_4 mají významy, jak zde již byly právě uvedeny, přičemž reakce se provádí za podmínek, kdy se nejméně část, s výhodou však halogenové atomy benzylové skupiny,, jak jsou přítomné v halogenovaném kopolymeru, nahradí nukleofilní substituční reakcí odpovídající esterovou skupinou. Ve výše uvedeném vzorci znamená R_2 s výhodou vodík nebo methylovou skupinu, R_3 s výhodou vodík, R_4 s výhodou vodík nebo alkenylovou skupinu se třemi až dvanácti atomy uhlíku, ale s výhodou přece jen vodík.

Halogenované výchozí interpolymery isoolefinů se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku a p-alkylstyrenu jsou halogenovanými produkty nahodilých kopolymerů isoolefinů se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku,,jako je isobutylen, s p-alkylstyrenovým kopolymerem, s výhodou p-methylstyrenem, obsahující nejméně asi 80%, výhodněji nejméně asi 90% hmotn. isomeru para, přičemž nejméně část alkylových substituentů ve styrenovém monomeru obsahuje halogen. Za výhodné látky lze označit isobutylenové interpolymery, obsahující dále uvedené monomerní jednotky, nahodile uspořádané podél polymerního řetězce:

1. a 2.



kde R a R^1 znamenají vzájemně nezávisle vodík, nižší alkylovou skupinu, s výhodou a jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a X znamená brom či chlor s tím, že interpolymer je jinak v podstatě prost halogenů na cyklech nebo v polymerním základním řetězci. S výhodou znamenají R a R v obou případech vodík. Až asi do 60% mol p-alkylstyrenu ve výše uvedené interpolymerové struktuře může odpovídat halogenované struktuře 2) zde výše.

Nejvýhodnějšími takovými materiály jsou elastomerní kopolymery isobutylenu a p-methylstyrenu, obsahující od asi 0,5 do asi 20 % mol. p-methylstyrenu, kdeže asi 60 % mol methylových substituujících skupin na benzylovém kruhu obsahuje chlorový nebo bromový atom, s výhodou pak brom. Takové kopolymery se vyznačují v podstatě homogenním distribuováním, takže asi 95% hmotn. polymeru obsahuje p-alkylstyrenové jednotky s průměrně 10% p-alkylstyrenu, obsaženého v polymeru. Jsou rovněž charakterizovány velmi úzkým distribuováním mol.hmotnosti (Mw/Mn) méně než 7, výhodněji méně než 5 a s výhodou viskozitním průměrem mol.hmotnosti v rozmezí od asi 300 000 do asi 2 000 000 a s výhodou průměrným číslem mol.hmotnosti v rozmezí od asi 25 000 do asi 1 000 000 dle stanovení gelovou permeační chromatografií.

Kopolymery lze připravovat suspenzním polymerováním monomerní směsi za použití Lewis-ových katalyzátorů s následným halogenováním, s výhodou bromováním, to v roztoku za přítomnosti halogenu a radikálového iniciátoru, jako je teplo a/nebo světlo a/nebo chemický iniciátor.

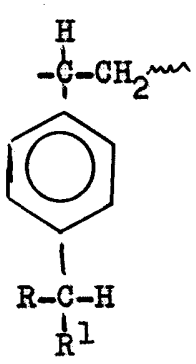
Výhodné bromované kopolymery zpravidla obsahují od asi 0,1 do asi 5 % mol. brommethylových skupin, z nich většinu tvoří monobrommethylové skupiny s méně než 0,05 % mol dibrommethylových substituentů v kopolymeru. Tyto kopolymery, způsoby jejich přípravy, postupy vytvrzování a roubování, nebo jejich funkčně upravené polymery jsou podrobněji rozebrány v US pat.spise 5 162 445, na kzerý se zde odkazuje. Funkční deriváty těchto kopolymeru s esterifikovanými kyselinami akrylovou a methakrylovou jsou popsány v příkladech 112 F-1 a 112 F-2 tohoto spisu.

Výše zmiňovaná nukleofilní substituční reakce se s výhodou provádí v roztoku za použití soustavy rozpouštědel, kde se rozpustí předchozí výchozí látka, tedy halogenovaný kopolymer isoolefinu a p-alkylstyrenu a získá se tak roztok či disperze jak polymeru, jak nukleofilního činidla, aby tak bylo dosaženo dokonalého styku mezi halogenem benzylové skupiny výchozího polymeru a nukleofilem. Mezi vhodná rozpouštědla patří benzen, toluen, alkany, jako je heptan, hexan a cyklohexan, dále rozpouštědla, obsahující kyslík nebo jejich směsi, jako je tetrahydrofuran a směsi uvedených s nižšími alkoholy.

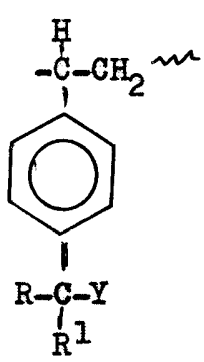
Reakce se s výhodou provádí za mírných podmínek, aby se předešlo vzniku zesítěných nebo gelovatých produktů s minimem nežádoucích vedlejších reakcí. Výhodným teplotním rozmezím je rozsah od asi 20 do 100 °C. Vznik očekávaného reakčního produktu je snazší za mírných reakčních podmínek z$_a$ užití oniové soli nukleofilního činidla jako reagující látky, např. tetrabutylamoniové soli.

Mezi kyseliny, jichž lze použít jako nukleofil, patří ty, které obsahují ethylenické nenasycení v konjugaci s karbonylovou skupinou, jako je tedy například kyselina akrylová, methakrylová, sorbová, skořicová a pod., jakož i jejich směsi. Vznikající reakční produkt lze charakterizovat jako nahodile konstruovaný interpolymer, obsahující nejméně asi 80 % hmotn. polymerovaného isoolefinu s čtyřmi až sedmi atomy uhlíku a od asi 0,05 do asi 20 % hmotn. aromatických monomerních jednotek, obsahujících směs dále uvedených struktur, nahodile rozložených tamže:

(a)



(b)



kde R a R^1 znamenají vzájemně nezávisle vodík či alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku a Y má výše zde již uvedené významy. S výhodou znamenají R i R^1 vždy vodík.

Výhodnější interpolymerní produkty s funkčními esterovými skupinami dle tohoto vynálezu obvykle obsahují od asi 0,05 do 10 % mol. monomerních jednotek ve smyslu definice ad (b) zde výše a s výhodou od asi 0,1 do 5 mol % takových jednotek. Nukleofilní substituční reakce se může provádět za podmínek, kdy v podstatě veškerý podíl, tj. nad 99% atomů halogenů v benzylových skupinách ve výchozím polymeru se nahradí nukleofilem. Takto získané funkčně vybavené interpolymerové deriváty lze pak charakterizovat jako v podstatě prosté halogenů nebo se silně zmenšeným obsahem halogenů.

Je-li veškerý podíl halogenů v polymeru dokonale nahrazen, pak je takto získaným produktem terpolymer. Výhodnějšími materiály jsou terpolymery, obsahující nejméně asi 95% mol. polymerovaného isobutylenu s tím, že rozdíl ve směsi padá převážně na vrub p-methylstyrenu, méně pak 4-(akryloyloxymethyl)-styrenu, 4-(methykryloyloxymethyl)-styrenu, 4-(2-fenylvinylkarbonyloxymethyl)-styrenu a 4-(2,4-hexandienoyloxymethyl)-styrenu.

Jako reaktivní složks v nukleofilním reakčním prostředí mohou být malá množství stabilizačního nukleofilního činidla, jako je 4-hydroxybenzofenon. Tato činidla také nahradí určité množství halogenu za reakčních podmínek, to za vzniku benzylbentofenonových etherových vazeb podél polymerního řetězce, které se projeví zvýšenou stálostí polymeru proti oxidační degradaci. Množství zreagovaného benzofenonu představuje obvykle od asi 0,05 do 0,25 % mol. polymeru.

Přípravek pro vnitřní vrstvy pneumatik dle tohoto vynálezu může rovněž obsahovat další složky, používané v tomto směru, jako jsou plniva, plastifikační oleje a vytvrzovací činidla. Přípravek může také případně obsahovat jeden z výše nenasycených kaučuků, nebo jejich směs, což dále přispívá ke zvýšení

vazby mezi vnitřní vrstvou pneumatiky a kostrou pneumatiky.

Jako vhodné materiály co plniva lze uvést karborafiny všech možných druhů s tím, že nejvýhodnějším druhem je karborafin zesilujícího stupně. Plnivem může být rovněž neposilující materiál, jako je oxid křemičitý, hlinky, uhličitan vápenatý, talek, oxid titaničitý a pod. Plnivo je obvykle obsaženo ve vnitřní vrstvě v množství od asi 20 do asi 45% hmotn, přepočteno na celkovou kompozici, s výhodou pak v množství od asi 25 do 40% hmotn.

Vhodné plastifikační oleje zahrnují estery alifatických kyselin nebo plastifikátory povahy uhlovodíků, jako jsou parafinické nebo naftenové frakce z ropy. Za výhodné lze označit parafinické oleje z ropy. Také sem patří oleje s těmito obecnými charakteristickými vlastnostmi.

Vlastnost	výhodná	minimální	maximální
APP tíže (15,5°C)	15-30	10	35
Bod vzplanutí °C	165-232	148	371
Bod tuhnutí °C	-34 až -1	-37	15
SSU, 38 °C	100-7000	50	20 000

Olej je případnou složkou a je potom v kompozici v množství od 0 do asi 25% hmotn, výhodnější od asi 5 do 20% hmotn, přepočteno na celkovou kompozici.

Vytvrzovací soustavy, kterých lze využít při vytvrzování kompozic pro vnitřní vrstvu, zahrnují vhodné organické peroxidy, oxid zinečnatý a urychlovače vulkanizačních reakcí, obsahující síru.

Jako příklady vhodných peroxidů lze uvést: dialkylperoxidy, peroxidy ketalů, aralkylperoxidy, peroxyethery a peroxyestery. Za výhodné peroxidy lze označit: dikumylperoxid, di-terc.-butylperoxid, benzoylperoxid, terc.butyl-perbezoát, dimethyl-di-terc.-butylperoxyhexan a podobné látky, jak jsou unámy jako zdroje radikálů. Množství peroxidu obvykle kolísá v rozmezí od asi 1 do asi 10% hmotn, s výhodou od asi 1,5 do

6 % hmotn na 100 dílů hmotn. vytvrzovaného polymeru, obsaženého v kompozici.

Vulkanizační soustavy se sírou, urychlující proces, které se mohou použít jako vytvrzovací přísady dle tohoto vynálezu, zahrnují síru a směsi síry s akcelerátory s obsahem síry a/nebo fenolformaldehydovými pryskyřicemi. Vhodnými akcelerátory jsou; benzothiazoldisulfidy, N-oxydiethylenbenzothiazol-2-sulfonamid, 2-merkaptobenzothiazol, alkylfenoldisulfidy, alkylthiuramsulfidy, m-fenylenbismaleiimin, N,N^1-diarylguanidiny, dialkyl- a diaryldithiokarbamáty a podobné látky.

Mezi vhodné soli kyselin dialkylthiokarbamových patří soli zinku, bismutu, kadmia, mědi, olova, selenu a teluru, kdeže alkylová skupina obsahuje 1 až 5 atomů uhlíku, dále piperidiniumpentamethylendithiokarbamát a jejich směsi.

Mezi vhodné soli kyselin diaryldithiokarbamových patří rovněž soli zinku, bismutu, kadmia, mědi, olova, selenu a a teluru.

Vhodné alkylthiuramsulfidy zahrnují: dipentamethylenthiuramtetrasulfid, tetrabutylthiuramdisulfid, tetraethylthiuramdisulfid, tetramethylthiurammonosulfid, tetrabenzylthiuramdisulfid, a jejich směsi.

Síra a urychlovače vulkanizování se normálně přidávají do kompozic v rozsahu od asi 0,5 do asi 8 % hmotn., přepočteno na hmotnost elastomeru, obsaženého v kompozici.

Soustava s obsahem síry pro urychlení vytvrzování se s výhodou používá jako pomocná ve vytvrzovací soustavě, obsahující také oxid zinečnatý nebo jemu odpovídající ekvivalent, a to jako pomocné vytvrzovací činidlo. Oxid zinečnatý se obvykle používá v takových soustavách v množství od asi 0,2 do asi 7 částí hmotn. na 100 části hmotn.elastomeru. Z tohoto vynálezu lze vyčíst, že zvláště dobrá reverze pomalého vytvrzení se dosáhne za přítomnosti oxidu zinečnatého v množství od asi 0,5 do asi 5,0 částí hmotn. na 100 částí hmotn.elastomeru.

Zvláště výhodný system pro vytvrzování obsahuje jeden organický peroxid nebo směs takových peroxidů spolu s oxidem zinečnatým, nebo směs oxidu zinečnatého, síry a 2,2´-merkaptobenzothiazyldisulfid, který je urychlovačem vytvrzení.

Vytvrzovací látky se obvykle přidávají do kompozic v množstvích od asi 1 do asi 10 % hmotn., přepočteno na obsah elastomeru v kompozici.

Kompozice lze také vytvrzovat, nebo částečně vytvrzovat použitím zdroje záření s vysokou energií, jak to zde bude ještě dále popsáno.

Mezi vhodné podstatně nenasycenější kaučuky či pryskyřice, které lze mísit s interpolymery s funkčními skupinami, patří přírozený kaučuk, butylkaučuk, halogenované butylkaučuky, synthetické polyisopreny, polybutadien, kopolymery butadienu s až asi 35 % hmotn. styrenu či nitrilu kyseliny akrylové nebo jejich směsi. Takové elastomery, jsou-li použity, mohou představovat až 50 % hmotn., s výhodou od asi 5 do 50 % hmotn., vztaženo na obsah kaučuku v kompozici.

Elastomerní interpolymer s funkčními skupinami, nebo odpovídající jeho směs s jedním či více nenasycenými kaučuky představuje normálně od asi 40 do 80 % hmotn, s výhodou od asi 40 do 70 % hmotn. a nejvýhodněji od asi 45 do 65 % hmotn. z celkové kompozice pro vnitřní vyložení.

Kompozice může také obsahovat další přísady používané při úpravě kaučuku, jak jsou v tomto oboru známé, totiž klížidla, antioxidační prostředky, stabilizátory, přísady pro zpracování kaučuku, pigmenty i jejich směsi. Vhodnými antioxidačními činidly jsou stericky bráněné fenoly, aminofenoly, hydrochinon, některé kondenzační produkty aminů apod. Výhodnými přísadami při zpracovávání jsou alifatické kyseliny, polyethyleny s nízkou mol.hmotností, vosky a jejich směsi. Z alifatických kyselin lze označitmza výhodnou kyselinu stearovou. Mohou se použít s kyselinou stearovou i jiné kyseliny ve směsi. Vhodnými kléžidly jsou ropné zbytky a pryskyřice, pryskyřice na podkladu kumaronu a indenu, terpen-fenolické a xylen-formaldehydové.

Kompozice pro vnitřní vyložení pneumatik lze připravovat běžnými technickými postupy, jako je hnětení, semílání na válci, semílání vytlačováním, vnitřním promícháváním, třeba na míchačce typu Banbury. Pořadí při mísení a používané teploty jsou dobře známé obeznámeným s technologií kaučuku, patří sem i dispergování plniv, aktivátorů a vytvrzovacích přísad na polymerní matrici bez nadměrného vývoje tepla. Vhodným postupem při mísení je použití míchadla Banbury, ve kterém se pryskyřičný kopolymer, aktivní uhlí a plastifikátor promíchají v kompozici po potřebnou dobu za patřičné teploty, aby se dosáhlo odpovídajícího dispergování složek. Jinak lze smísit kaučuk a část aktivního uhlí, například třetinu až dvě třetiny po krátkou dobu, například asi minutu až tři s tím, že se pak přidá zbytek uhlí a olej. Míchání potom pokračuje 5 až 10 minut za vysoké rychlosti protáčení; během té doby teplota míchaných složek dosáhne hodnoty asi 140 °C.

Po následném ochlazení se složky promíchávají ve druhém stupni na kaučukovém mlýnu nebo v míchačce Banbury a během tohoto postupu se vytvrzovací činidlo a případně urychlovače pečlivě a jednotně dispergují za poměrně nízké teploty, např. asi 80 až asi 105 °C, aby se předešlo předčasnému vytvrzení kompozice. Obměny v míchání jsou obeznámeným jasné a rozsah tohoto vynálezu není jakkoli omezován a ovlivňován specifickými provedeními míchání. Míchání se provádí tak, aby se všechny složky dispergovaly pečlivě a jednotně v kompozici.

List vnitřní vrstvy se potom připraví kalandrováním připravené kaučukové kompozice do formy listového materiálu o tloušťce zhruba 0,8 až 1,6 mm, z listu se vyříznou pruhy odpovídající šířky a délky pro použití jako vnitřní vyložení.

Listová složka v tomto stupni výroby je lepivá, nevytvrzená hmota, náchylná k deformacím, jakož i natržení v důsledku zaobcházení a řezání v souvislosti s konstrukcí pneumatiky.

Zvláště výhodným rysem v souvislosti s interpolymery s funkčními esterovými skupinami dle tohoto vynálezu je to, že kompotice, které je obsahují, lze částečně vytvrzovat vystavením nateriálu účinkům záření o vysoké energii.

Jinak tedy podle dalšího provedení tohoto vynálezu se listová složka, jak se vynoří z kalandrovacích válců, vystaví účinkům zdroje záření o vysoké energii po dobu dostačující k částečnému vytvrzení listového materiálu a to tak, že se vyznačuje zlepšenou pružností a zvýšenou odolností proti trvalému deformování a roztržení. Za vhodná záření lze považovat ultrafialové, paprsky elektronů a záření -γ. Jako zdroje lze uvést resonanční transformační urychlovač, elektronový urychlovač Van de Graaf-a, betatron, synchrotron, cyklotron a pod. Radiací z těchto zdrojů se vytvoří záření, jako jsou elektrony, protony, neutrony, deuterony, γ-paprsky, X-paprsky, α-částice i β-částice. Vhodné dávkování záření elektronových paorsků může být v rozsahu asi 0,2 megarad až asi 20 megared, s výhodou od asi 1 do 10 megarad. Vhodné dávkování ultrafialového záření může kolísat od asi 0,03 do asi 2 J/cm^2, s výhodou od asi 0,1 do asi 1 J/cm^2.

Množství záření, potřebného k částečnému vytvrzení, bude pochopitelně kolísat ve funkci tloušťky listové složky a jejího složení. Je však skutečně důležité, aby doba trvání záření a jeho intenzita při vystavení účinkům dostačovala jen k částečnému vytvrzení listové vložky do stavu, kdy se zlepší vlastnosti při zaobcházení, ale dávka nedostačuje k převytvrzení či vulkanizování listové vložky, že by již bylo třeba jen malého zesítění, případně žádného při laminování vnitřní vrstvy na kostrovou část pneumatiky; získaný laminát je třeba vystavit vlastním vulkanizačním podmínkám.

Vnitřní vrstva je tedy takto připravená k použití při sestavování pneumatiky. Ta je složena z vrstveného laminátu, obsahujícího zevní povrch, který zahrnuje vlastní běhoun a postranice, prostřední kostrovou vrstvu, jež zahrnuje větší počet vrstev, obsahujících zesilující vlákna (např. rajon, polyester, nylon nebo kovová vlákna) zakotvená do kaučukové matrice, jakož i vnitřní vrstvu, jež je laminována

na vnitřní vrstvu či povrch kostry pneumatiky. Pneumatiky se obvykle vyrábějí na bubnu pro výrobu pneumatik, to za použití výše popsaných vrstev. Poté, co nevytvrzená pneumatika byla vytvořena na bubnu, se nevytvrzená pneumatika umístí ve vyhřívané tavící formě, jež má odpovídající vnitřní uspořádání k jejímu tvarování a vyhřeje se na vulkanizační teplotu použitím postupů, jinak známých. Teplota při vulkanizování obvykle sahá od asi 100 °C do asi 250 °C, s výhodou od asi 150 °C do 200 °C, rozsah potřebné doby kolísá od asi 1 minuty do doby několika minut, s výhodou jde o dobu asi 5 až asi 30 minut. Vulkanizování sestavené celé pneumatiky je pak spojeno s vulkanizováním všech částí soustavy pneumatiky, tedy vnitřního vyložení, kostry a vnější styčné vrstvy s provozem a podporuje tak adhezi mezi těmito složkami s výsledkem vytvrzené, zcela jedinečné pneumatiky, složené z většího množství vrstev.

Vnitřní vrstva, tedy její složení dle tohoto vynálezu, se může použít u výrobců vnitřních vrstev pneumatik motorových vozidel, jako jsou nákladní auta, tedy jejich obruče či pneumatiky, pneumatiky autobusů, osobních aut, motocyklů, pneumatik pro provoz mimo silnice a pod. Zvýšená odolnost proti opotřebení teplem za odpovídajícího stárnutí kompozic dle tohoto vynálezu je činí zvláště způsobilými pro použití jako pneumatiky nákladních aut, to s přihlédnutím ke zvýšené schopnosti regenerování pneumatiky.

Další příklady popisují blíže postup dle tohoto vynálezu. V příkladech byly použity tyto materiály:

MA-IPMS : Interpolymer, připravený jako v příkladu A a obsahující asi 97,5% mol isobutylenu, 1,8 % mol nesubstituovaného p-methylstyrenu, asi 0,33 % mol 4-(methylesterem kyseliny methakrylové)-substituovaného styrenu a 0,05 % mol benzofenonu ve funkci vnitřního stabilizátoru.

FLEXON^{TM}876	Parafinický olej při zpracovávání, Exxon Chem.Co.,
Struktol^{TM}40 MS	Živicová mastná kyselina pro úpravu
ESCOREZ^{TM} 1102	pryskyřičné klížidlo na podkladu uhlovodíků
MBTS	2,2´-merkaptobenzothiazoldisulfid
HVA-2	N,N´-m-fenylenmaleimidový urychlovač
SBR	kopolymer butadienu a styrenu, polymerovaný v roztoku,
BROMOBUTYL 2255	bromovaný kopolymer isobutylenu a isoprenu s obsahem 2% mol isoprenu a 2% hmotn. bromu,
CHLOROBUTYL 1068	chlorovaný kopolymer isobutylenu a isoprenu s obsahem 1,7 % mol isoprenu a 1,2 % hmotn. chloru
FEF-N 550	aktivní uhlí k zesílení
GPF-N 660	" "
DDBPH	dimethyl-di-terc.-butylperoxyhexan

Příklad A

Použije se skleněná reakční nádoby objemu 5000 ml vybavená míchadlem a spojeními hadicemi, volný prostor se naplní dusíkem. Za teploty místnosti a pod dusíkem se vnese 3100 ml toluenu a 475 g terpolymeru na podkladu isobutylen/p-methylstyren/p-brommethylstyren, obsahující celkem 2,4 % mol p-methylstyrenu se zahrnutím 1,05 % mol p-brommethylstyrenu, to s viskozitou (Mooney) 65 (1+8 min, 125°C. Terpolymer jako základ reakce se míchá za teploty místnosti po dobu noci. Odděleně se v druhé nádobě připraví tetrabutylamoniová sůl kyseliny methakrylové z 123,6 ml tetrabutylamoniumhydroxidu (1,0 M roztok v methanolu) a 110 mmol jyseliny methakrylové, 5,15 mmol 4-hydroxybenzo-

fenonu a 100 ml isopropylalkoholu a odděleně se tato reakční směs připustí za míchání a za teploty místnosti do hlavní nádoby, čímž vznikne čirý roztok, bílý jako voda. Tdnto rozok se připustí do nádoby, obsahující rozpuštěný základ perpolymeru, to v lázni teploty 83°C. Za 45 minut se teplota zvýší na 95°C, reakce se nechá probíhat 7,5 hodin. Potom se teplota lázně sníží na 70°C a za 2,5 hodin se reakce přeruší ochlazením. Viskozní žlutá kapalina se rozloží vodou, promyje se roztokem 10 ml kyseliny chlorovodíkové v 1000 ml destilované vody a potom pětkrát či šestkrát směsí vody a isopropylalkoholu (70:30). Polymer se izoluje vysrážením isopropylalkoholem a suší se ve vakuu 48 hodin při 80°C (1 mm Hg). Viskozita roztoku získaného materiálu byla totožná s materiálem výchozím a ^{1}H NMR spektrum (ZOO MHz, $CDCl_3$) analyza funkčně upraveného polymeru naznačila kvantitativní konverzi benzylbromidu. S přihlédnutím k výsledkům analyzy NMR asi 0,33 až 0,35 % mol methakrylátu a 0,05 % mol benzofenonu se podíly na funkčnosti polymeru.

Příklady 1 až 8

Připraví se kompozice pro vnitřní vrstvu se složením, jak je uvedeno v tabulce I s to ve formě velmi jemné směsi všech složek s vyloučením vytvrzovacích přísad, a to v míchadle Banbury. Složená kompozice byla vyjmuta z míchačky Banbury při 150 °C, a po přidání vytvrzovacích přísad se pokračovalo v míchání asi 10 minut při asi 100°C na dvouválcovém mlýnu Tímto způsobem byly připraveny také 2 kontrolní vzorky, A s obsahem brombutylkaučuku a B s obsahem chlorbutylkaučuku.

Fyzikální vlastnosti tlakově vytvrzených kompozic v případě každého vzorku, jakož i kontrolních formulací jsoú v tabulce I. Tyto vlastnosti jsou v souladu s normou

18.12.97

ASTM-D-412.

Rovněž byla změřena adheze lepivé vrstvy za použití běžné kaučukové kostry, a to obsahovala směsí 50 dílů přírodního kaučuku, 25 dílů polybutadienu a 25 dílů kopolymeru butadienu a styrenu, dále 50 dílů aktivního uhlí a běžný vytvrzovací system s urychlením sírou. Adheze listu byla vyhodnocena laminováním pruhu každého sledovaného typu na pruh základu kostry, vytvrzením laminátu za tlaku a pak změřením adhezní síly za užití zařízení Instron. Adhezní výsledky kompozic z příkladů 1 až 8 lze s úspěchem srovnat s výsledky dosaženými s chlor- anebo brombutylkaučukem.

Tabulka

Složka	Příklad 1	2	3	4	5	6	7	8	Kontr.A	B
MA-IPMS, Interpolymer, viz str.14	100	100	100	80	80	80	80	80	-	-
Kopolymer butadienu a styrenu	--	--	--	20	20	20	20	20	-	-
Brombutyl 2255 (str.15)	--	--	--	--	--	--	--	--	100	-
Chlorbutyl 1068 "	--	--	--	--	--	--	--	--	-	100
Flexon 876	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Escorez 1102	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Struktol 40 MS	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
FEF-N550	50	50	50	50	50	50	50	50	-	-
GPF-N660	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2
kys.stearová	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
Vytvrzování										
DDBPH	4	4	-	4	4	-	1	1	-	-
Di-kumylperoxid	-	-	2	-	-	2	-	-	-	-
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
MBTS	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	1,5
HVA-2	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-

-18-

Příklad	1	2	3	4	5	6	7	8	Kontr.1	2
Fyz.vlast./tlak Vytvr.180°C min	8	8	8	8	8	8	8	8	10	15
Tvrdost, Shore A	35	31	40	52	46	47	39	36	35	34
100% Mod., MPa	0,8	0,7	1,0	2,7	1,5	1,9	1,1	0,9	0,8	0,8
300% Mod., MPa	3,1	2,4	4,2	-	6,1	7,4	4,6	3,4	2,8	2,6
Pevnost v tahu MPa	9,0	9,3	9,01	8,2	P,3	8,0	10,8	11,5	10,6	9,9
Tažnost %	710	825	605	240	420	320	565	730	820	860
Pevnost adheze vytvr. 180°C min.	12	12	12	12	12	12	12	14	14	20
Průměr dvou měření (KN(m)	4	3,7	2,5	5,5	5,85	4,2	5,5	6,0	6,7	7,3
Typ vady I = na povrchu P = potrhávání	I	I	I	I	I	I	P	P	I	I

JUDr. Petr KALENSKÝ
SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ SVOBODÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hálkova 2
Česká republika

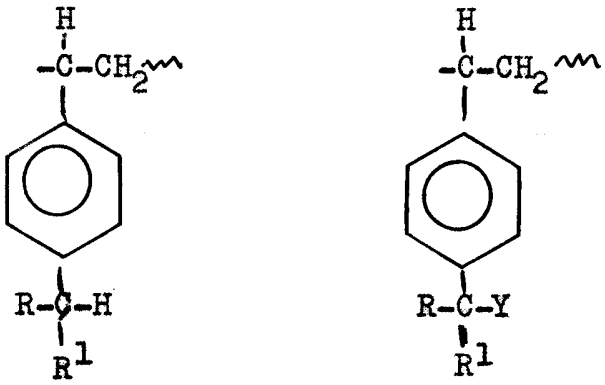
PV 3851-97
18.12.97

P A T E N T O V É N Á R O K Y

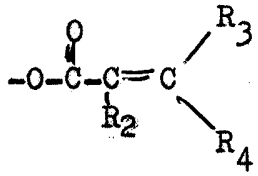
1. Kompozice pro vulkanizovatelnou vnitřní vložku do pneumatik, obsahující směs

i) od asi 40 do 80 % hmotn. elastomerního nahodilého interpolymeru, obsahujícího nejméně asi 80 % hmotn. polymerovaného isomonoolefinu se čtyřmi až sedmi atomy uhlíku a od asi 0,05 do asi 20 % hmotn. kopolymerovaného atometického monomeru, obsahujícího tamže nahodile rozptýlené struktury vzorců

(a) a (b)



kde R a R^1 znamenají vzájemně nezávisle vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku a Y znamená esterový zbytek vzorce



kde R_2 a R_3 vzájemně nezávisle znamenají vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až šesti atomy uhlíku a R_4 znamená vodík alkylovou skupinu až asi s dvacetiocmi atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu se dvěma až asi dvacetiosmi atomy uhlíku,

(ii) od asi 20 do asi 45 % hmotn. plniva
(iii) od asi 0 do asi 25% hmotn. plastifikačního oleje, a
(iv) nejméně 1 % hmotn. vytvrzovasího systemu pro řečený interpolymer.

2. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že R_2 znamená vodík nebo methylovou skupinu,

3. Kompozice podle nároku 2, vyznačující se tím, že R_3 znamená vodík.

4. Kompozice podle nároku 3, vyznačující se tím, že R_4 znamená vodík nebo alkenylovou skupinu se třemi nebo dvanácti atomy uhlíku.

5. Kompozice podle nároku 4, vyznačující se tím, že R_4 znamená vodík.

6. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že řečený interpolymer obsahuje od asi 0,1 do asi 5 % mol. uvedené monomerní jednotky ad (b)

7. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že R i R^1 znamenají v obou případech po vodíku.

8. Kompozice podle nároku 7, vyznačující se tím, že polymerovaným isomonoolefinem je isobutylen.

9. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že řečeným plnivem je ksrborafin zesilujícího stupně.

10. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje nejméně asi 5% hmotn. řečeného plastifikačního oleje.

11. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že řečený vytvrzovací system obsahuje urychlující vytvrzovací system se sírou.

12. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že řečený vytvrzovací system obsahuje nejméně jeden organický peroxid.

13. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že vytvrzovací system obsahuje oxid zinečnatý.

14. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že řečený interpolymer je v podstatě prostý halogenů.

15. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje dále až do 50% hmotn., přepočteno na obsah kaučuku v řečené kompozici, jeden nebo směs výše nenasycených kaučuků ze skupiny, kterou tvoří přírodní kaučuk, polyisopren, polybutadien, butylkaučuk, halogenovaný butylkaučuk a kopolymery butadienu až s 35% hmotn. styrenu nebo nitrilu kyseliny akrylové.

16. Pneumatika, obsahující vnější běhoun a postranní část, vnitřní kostrovou část s adhezí na běhoun a postranní část a vnitřní listovou část s adhezí na vnitřní povrch řečené kostrové části s tím, že vnitřní listovou částí je kompozice podle nároku 1.

17. Vulkanizovaná kompozice, připravená zahříváním kompozice podle nároku 1 na teplotu od asi 100 °C do asi 250 °C po dobu dodtačující k vulkanizování řečené kompozice.

18. Vulkanizovaná pneumatika, připravená zahříváním pneumatikové struktury podle nároku 16 na teplotu od asi 100 °C do asi 250 °C po dobu dostačující k vulkanizování řečené pneumatiky.

19. Způsob výroby pneumatiky složené z kostrového základu obsahujícího nenasycený kaučuk a vnitřního listu s adhezí na řečený kostrový základ, vyznačující se tím, že se

a) vytvoří z kompozice podle nároku 1 vnitřní listový materiál,

b) ten se vystaví účinkům zdroje záření o vysoké anergii, dostačující k částečnému vytvrzení řečeného listového materiálu,

c) řečený částečně vytvrzený listový materiál se uvede do styku s konstrovým podkladem za tvorby laminované struktury, a

d) tato celá struktura se zahřívá na teplotu od asi 100 °C do asi 250 °C po dobu dostačující k vulkanizování řečené struktury.

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hálkova 2
Česká republika