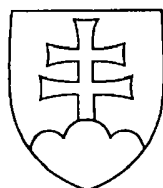


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **9. 4. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **2,304,501**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **10. 4. 2000**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **CA**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **1. 4. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **4/2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenj prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/CA01/00485**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/77185**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1448-2002

(13) Druh dokumentu: **A3**

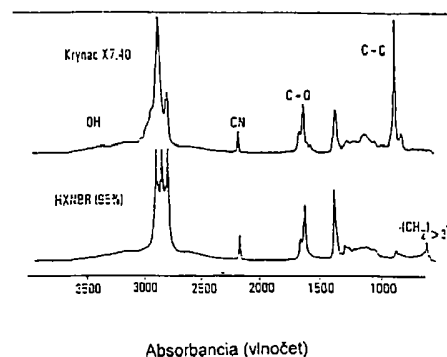
(51) Int. Cl.⁷:

C08C 19/02,
C08L 13/00

- (71) Prihlasovateľ: **BAYER INC., Sarnia, Ontario, CA;**
(72) Pôvodca: **Guo Sharon X., Stratford, Ontario, CA;**
Bender Harald, Pulheim, DE;
(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov **Spôsob hydrogenácie karboxylovaného nitrilového kaučuku, hydrogenovaný kaučuk a jeho použitie**

- (57) Anotácia:
Spôsob selektívnej hydrogenácie polyméru konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej karboxylovej kyseliny zahŕňa odrobenie uvedeného polyméru hydrogenácií v prítomnosti zlúčeniny obsahujúcej ródium, ktorý slúži ako katalyzátor, a kokatalyzátorového ligandu, pričom hmotnostný pomer uvedenej zlúčeniny obsahujúcej ródium a uvedeného kokatalyzátorového ligandu je v rozmedzí od 1 : 3 do 1 : 55. Polymér konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenj karboxylovej kyseliny, ktorého aspoň 80 % dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka v základnom reťazci polyméru je selektívne hydrogenovaných bez toho, aby došlo k súčasnej hydrogenácii nitrilových alebo karboxylových skupín. Polymér sa používa vo vulkanizáte polyméru, v tesnení, v povlaku valca, v remeni, v statore alebo v ložiskovej podložke na pripojenie k pásu pásového vozidla.



SPÔSOB HYDROGENÁCIE KARBOXYLOVANÉHO NITRILOVÉHO KAUČUKU, HYDROGENOVANÝ KAUČUK A JEHO POUŽITIE

Oblasť techniky

Predmetný vynález sa týka nových polymérov, spôsobov ich výroby a ich použitia.

Doterajší stav techniky

Už dlho sú známe polyméry konjugovaných diénov a nenasýtených nitrilov, ktoré sa označujú ako nitrilové kaučuky. Sú rovnako známe spôsoby ich hydrogenácie. Hydrogenácia nitrilových kaučukov sa uskutočňuje za účelom zlepšenia ich vlastností spojených s tepelným starnutím polyméru. Pri hydrogenácii nitrilových kaučukov je však potrebné venovať starostlivosť tomu, aby bolo zaistené, že dôjde len k hydrogenácii dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka. Naopak je potrebné zabrániť hydrogenácii nitrilových skupín, pretože akákoľvek hydrogenácia nitrilových skupín má nežiaduci a škodlivý vplyv na vlastnosti daného nitrilového kaučuku, najmä potom táto redukcia znižuje odolnosť nitrilového kaučuku voči oleju.

V minulosti bolo navrhnuté, aby sa do nitrilových kaučukov pridávali rôzne ďalšie kopolymérovateľné monoméry. Medzi týmito kopolymérovateľnými monomérmi boli rovnako zmienené α,β -nenasýtené mono- a dikarboxylové kyseliny. Tieto zlúčeniny je možné vpraviť do štruktúry základného reťazca polyméru, avšak v prípade hydrogenácie takýchto polymérov sa opäť vyskytli problémy. Najmä v prípadoch, keď je stupeň hydrogenácie vysoký, dochádza k redukcii alebo iným vedľajším reakciám karboxylových skupín, ktoré vedú k vzniku produktu s neuspokojivými vlastnosťami.

Aby bolo zamedzené problémom spojeným s hydrogenáciou karboxylových skupín, bolo navrhnuté, aby bol najprv vyrobený nitrilový kaučuk zložený z konjugovaného diénu a nenasýteného nitrilu, ktorý sa následne

parciálne hydrogenuje a potom sa k nemu pridáva α,β -nenasýtená kyselina, pozri patent Spojených štátov amerických číslo US 5,157,083. Tento prístup sa ukázal ako nie celkom uspokojivý. Pretože sa uvedená kyselina pridáva až po vyrobení nitrilového kaučuku, nedochádza ku štatistickej ani striedavej distribúcii kyselinových skupín pozdĺž základného reťazca polyméru. Terpolymerizácia konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej kyseliny vedie k vzniku polyméru, v ktorom α a β atómy uhlíka danej kyseliny tvoria časť hlavného uhlíkového reťazca daného polyméru. Na druhej strane polymerizácia konjugovaného diénu a nitrilu vedie k vzniku polyméru, ktorý obsahuje niektoré dvojité väzby medzi atómami uhlíka vo vinylovom vedľajšom reťazci, ktoré pochádzajú z 1,2 polymerizácie butadiénu, a niektoré dvojité väzby medzi atómami uhlíka v základnom polymérnom reťazci, ktoré pochádzajú z 1,4. polymerizácie butadiénu. Tieto dvojité väzby obsiahnuté v základnom reťazci polyméru môžu mať konfiguráciu cis alebo trans. Pokiaľ je tento polymér podrobený hydrogenácii, hydrogenujú sa najprv vinylové skupiny a následne dochádza k hydrogenácii dvojitých väzieb v cis konfigurácii. Preto parciálne hydrogenovaný polymér, ku ktorému sa pridáva α,β -nenasýtená kyselina, obsahuje väčšinou alebo iba dvojité väzby v základnom reťazci polyméru a ich konfigurácia je trans. Reakcia s nenasýtenou kyselinou vedie ku vzniku produktu, ktorý v základnom reťazci polyméru neobsahuje α a β atómy uhlíka uvedenej kyseliny. Chemická štruktúra polyméru vyrobeného posledným menovaným spôsobom sa preto líši od chemickej štruktúry štatistických polymérov, ktoré vznikajú pri terpolymerácii konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej kyseliny, v ktorých sú uvedené monoméry štatisticky alebo náhodne distribuované v celom polymérnom reťazci.

Európska patentová prihláška číslo EP 0 933 381 opisuje karboxylovaný, vysoko nasýtený kopolymérový kaučuk, ktorý obsahuje nitrilové skupiny a v kapitole venovanej doterajšiemu stavu techniky diskutuje tri spôsoby pridávania anhydridu kyseliny maleínovej k vysoko nasýtenému kopolymérovému kaučuku, ktorý obsahuje nitrilové skupiny. Uvedená európska patentová prihláška sa síce týka „vysoko nasýteného kopolymérového

kaučuku", ale predpokladá sa, že určitý stupeň nenasýtenosti tohto kaučuku je potrebný na vytvorenie väzbových miest pre anhydrid kyseliny maleínovej. V uvedenej prihláške sú zmienené nevýhody všetkých troch spôsobov pridávania anhydridu kyseliny maleínovej a rovnako je tu uvedené, že až doteraz nebol nájdený žiadny spôsob, ktorý by bolo možné uspokojivo prevádzkovať v priemyselnej mierke. Okrem toho produkt vzniknutý pridaním anhydridu kyseliny maleínovej, t.j. polymér obsahujúci anhydrid kyseliny maleínovej a nitrilové skupiny, je neuspokojivý z hľadiska niektorých vlastností, vrátane „odolnosti proti oteru a pevnosti v ťahu, ktoré sú potrebné pri výrobe remeňov a hadíc“.

Výroba karboxylovaného, hydrogenovaného nitrilového kaučuku, pri ktorej sa najprv pripravuje nitrilový kaučuk, ktorý sa hydrogenuje a k vzniknutému produktu sa pridáva nenasýtená kyselina, je veľmi nákladná. Okrem toho je veľmi ťažké regulovať množstvo kyseliny, ktoré sa pridáva do daného polyméru, takže kvalita výsledného produktu je premenlivá. Produkt vyrábaný týmto spôsobom bol síce v minulosti uvedený na trh, ale z uvedených dôvodov bol neskôr z trhu stiahnutý.

Podstata vynálezu

Teraz bol vyvinutý spôsob, ktorý umožňuje selektívnu hydrogenáciu polyméru, ktorého základný reťazec je zložený z konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej karboxylovej kyseliny, pričom pri tomto spôsobe nedochádza v detekovateľnej miere k hydrogenácii nitrilových alebo karboxylových skupín. Táto skutočnosť umožňuje prípravu nového polymérneho materiálu, ktorým je hydrogenovaný polymér konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej kyseliny. Bolo rovnako zistené, že tento nový polymérny materiál má celkom neočakávané a cenné vlastnosti.

V súlade s tým je jedným aspektom predmetného vynálezu polymér konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej karboxylovej kyseliny, ktorý je selektívne hydrogenovaný tak, že sú redukované dvojité väzby

medzi atómami uhlíka, bez toho aby došlo k hydrogenácii nitrilových skupín a karboxylových skupín.

Ďalším aspektom predmetného vynálezu je spôsob selektívnej hydrogenácie polyméru konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej karboxylovej kyseliny, ktorý zahŕňa podrobenie uvedeného polyméru hydrogenácii v prítomnosti zlúčeniny obsahujúcej ródium, ktorý slúži ako katalyzátor, a kokatalyzátorového ligandu, pričom hmotnostný pomer uvedenej zlúčeniny obsahujúcej ródium a uvedeného kokatalyzátorového ligandu je v rozmedzí od 1:3 do 1:55.

V nitrilových kaučukoch sa používa mnoho rôznych konjugovaných diénov, ktoré sa všetky môžu použiť i podľa predmetného vynálezu. Ako príklad takéhoto diénu je možné uviesť 1,3-pentadién, izoprén, 2,3-dimetyl-1,3-butadién, 1,3-pentadién a piperylén, z ktorých sa výhodne požíva 1,3-butadién.

Uvedeným nitrilom je zvyčajne akrylonitril alebo metakrylonitril alebo α -chlórakrylonitril, pričom z týchto zlúčenín sa výhodne podľa tohto vynálezu používa akrylonitril.

α,β -nenasýtenou kyselinou podľa tohto vynálezu môže byť napríklad kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina etakrylová, kyselina krotónová, kyselina maleínová (ktorá sa môže používať i vo forme anhydridu), kyselina fumárová alebo kyselina itakónová. Z uvedených kyselín sa výhodne používajú kyselina akrylová a kyselina metakrylová.

Konjugovaný dién, ktorý sa používa podľa predmetného vynálezu, zvyčajne tvorí od približne 50 hmotnostných percent do približne 85 hmotnostných percent polyméru podľa tohto vynálezu, uvedený nitril zvyčajne tvorí od približne 15 hmotnostných percent do približne 50 hmotnostných percent polyméru podľa tohto vynálezu a uvedená kyselina tvorí zvyčajne od približne 0,1 hmotnostného percenta do približne 10 hmotnostných percent, výhodne od približne 0,5 hmotnostného percenta do približne 7 hmotnostných percent polyméru podľa tohto vynálezu. Polymér podľa predmetného vynálezu môže rovnako obsahovať určité množstvo, zvyčajne nepresahujúce 10

hmotnostných percent, ďalšieho kopolymérovateľného monoméru, ktorý môže byť napríklad ester nenasýtenej kyseliny, ako je napríklad etylakrylát, propylakrylát alebo butylakrylát alebo etylmetakrylát, propylmetakrylát alebo butylmetakrylát, alebo vinylová zlúčenina, ako je napríklad styrén, α -metylstyrén, alebo zodpovedajúca zlúčenina nesúca na fenylovom kruhu alkylový substituent, ako je napríklad p-alkylstyrén, ako je p-metylstyrén. Polymérom podľa predmetného vynálezu je zvyčajne pevná látka, ktorej molekulová hmotnosť je väčšia ako približne 60 000, výhodne väčšia ako približne 100 000.

Polymér, ktorý má byť hydrogenovaný, sa môže vyrábať známym spôsobom, polymerizáciou v emulzii alebo v roztoku, pri ktorom vzniká štatistický polymér. Základný reťazec polyméru podľa tohto vynálezu je zložený iba z atómov uhlíka. Zo základného reťazca uvedeného polyméru vystupujú rovnako vedľajšie reťazce, ktorých vznik je spôsobený 1,2-adíciou konjugovaného diénu, ku ktorej dochádza počas polymerizácie. Základný reťazec polyméru obsahuje rovnako dvojité väzby, ktorých vznik je spôsobený 1,4-adíciou hore opísaného diénu, ku ktorej rovnako dochádza počas polymerizácie. Niektoré z týchto dvojitých väzieb majú konfiguráciu cis, zatiaľ čo iné majú konfiguráciu trans. Tieto dvojité väzby medzi atómami uhlíka sa selektívne hydrogenujú spôsobom podľa predmetného vynálezu, bez toho aby dochádzalo k súbežnej hydrogenácii nitrilových alebo karboxylových skupín, ktoré sú prítomné v štruktúre daného polyméru.

Selektívnu hydrogenáciu podľa predmetného vynálezu je možné dosiahnuť pomocou katalyzátora, ktorý obsahuje ródium. Štruktúru výhodných katalyzátorov je možné opísať nasledujúcim všeobecným vzorcom



kde

R predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu od 1 do 8 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu od 4 do 8 atómov uhlíka, arylovú skupinu obsahujúcu od 6 do 15 atómov uhlíka alebo aralkylovú skupinu

obsahujúcu od 7 do 15 atómov uhlíka,

- B predstavuje atóm fosforu, atóm arzénu, atóm síry alebo sulfonylovú skupinu (S=O),
- X predstavuje atóm vodíka alebo anión, výhodne halogenidový anión, výhodnejšie chloridový anión alebo bromidový anión,
- l je 2, 3 alebo 4,
- m je 2 alebo 3,
- n je 1, 2 alebo 3, výhodne 1 alebo 3.

Skupina výhodných katalyzátorov zahŕňa

tris(trifenylfosfín)ródiumchlorid,

tris(trifenylfosfín)ródiumtrichlorid,

tris(dimetylsulfoxid)ródiumtrichlorid a

tetrakis(trifenylfosfín)ródiumhydrid vzorca $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ a

zodpovedajúce zlúčeniny, v ktorých sú trifenylfosfínové skupiny nahradené tricyklohexylfosfínovými skupinami. Uvedený katalyzátor je možné použiť v malých množstvách. Vhodné množstvo použitého katalyzátora je v rozmedzí od 0,01 hmotnostného percenta do 1,0 hmotnostného percenta, výhodne od 0,03 hmotnostného percenta do 0,5 hmotnostného percenta, výhodnejšie od 0,06 hmotnostného percenta do 0,12 hmotnostného percenta a najvýhodnejšie približne 0,08 hmotnostného percenta, vztiahnuté na celkovú hmotnosť daného polyméru.

Uvedený katalyzátor sa používa spolu s kokatalyzátorom, ktorým je ligand všeobecného vzorca



v ktorom

R, m a B majú vyššie definovaný význam a m je výhodne 3.

Skupinou B je výhodne atóm fosforu, pričom skupiny R môžu byť

rovnaké alebo sa môžu od seba líšiť. Tak je podľa tohto vynálezu možné použiť triarylové, trialkylové, tricykloalkylové, diarylmonoalkylové, dialkylmonoarylové, diarylmonocykloalkylové, dialkylmonocykloalkylové, dicykloalkylmonoarylové alebo dicykloalkylmonoarylové kokatalyzátory. Príklady kokatalyzátorových ligandov sú uvedené v patente Spojených štátov amerických číslo US 4,631,315, ktorého obsah je zahrnutý v tomto texte ako odkazový materiál. Výhodným kokatalyzátorovým ligandom je trifenyľfosfín. Kokatalyzátorový ligand sa výhodne požíva v množstve od 0,3 hmotnostného percenta do 5 hmotnostných percent, výhodnejšie v množstve od 0,5 hmotnostného percenta do 4 hmotnostných percent, vzťahnuté na hmotnosť daného terpolyméru. Rovnako výhodne je hmotnostný pomer katalyzátorovej zlúčeniny obsahujúcej ródium ku kokatalyzátoru od 1:3 do 1:55, výhodnejšie od 1:5 do 1:45. Hmotnosť uvedeného kokatalyzátora, vyjadrená v hmotnostných dieloch na 100 hmotnostných dielov kaučuku, je vhodne v rozmedzí od 0,1 do 33, vhodnejšie v rozmedzí od 0,5 do 20 a výhodne od 1 do 5, výhodnejšie je táto hmotnosť väčšia ako 2 a menšia ako 5.

Použitie kokatalyzátorového ligandu je výhodné z hľadiska selektívnej hydrogenačnej reakcie. Avšak množstvo použitého kokatalyzátorového ligandu by nemalo byť vyššie, ako je množstvo nevyhnutné na dosiahnutie uvedenej výhody, pretože uvedený ligand je obsiahnutý vo vznikajúcom hydrogenovanom produkte. Tak napríklad trifenyľfosfín je ťažké oddeliť od hydrogenovaného produktu a pokiaľ je trifenyľfosfín obsiahnutý v produkte v akejkoľvek významnom množstve, môže byť príčinou určitých ťažkostí pri spracovaní produktu.

Hydrogenačnú reakciu podľa tohto vynálezu je možné uskutočňovať v roztoku. Rozpúšťadlo musí byť zvolené tak, aby došlo k rozpusteniu karboxylovaného nitrilového kaučuku. Toto obmedzenie vylučuje použitie nesubstituovaných alifatických uhľovodíkov. Vhodnými organickými rozpúšťadlami sú aromatické zlúčeniny, ktorých skupina zahŕňa halogénované arylové zlúčeniny obsahujúce od 6 do 12 atómov uhlíka. Výhodným halogénom je chlór a výhodným rozpúšťadlom je chlórbenzén,

najmä monochlórbenzén. Skupina ďalších rozpúšťadiel, ktorú je možné použiť podľa predmetného vynálezu, zahŕňa toluén, halogénované alifatické zlúčeniny, najmä chlórované alifatické zlúčeniny, ketóny, ako je metyletylketón a metylizobutylketón, tetrahydrofurán a dimetylformamid. Koncentrácia polyméru v rozpúšťadle nie je nijako zvlášť rozhodujúca, ale vhodne je v rozmedzí od 1 hmotnostného percenta do 30 hmotnostných percent, výhodne od 2,5 hmotnostného percenta do 20 hmotnostného percent, výhodnejšie od 10 hmotnostných percent do 15 hmotnostných percent. Koncentrácia daného roztoku môže závisieť od molekulovej hmotnosti karboxylovaného nitrilového kaučuku, ktorý má byť hydrogenovaný. Kaučuky s vyššou molekulovou hmotnosťou sa ťažšie rozpúšťajú a preto sa používajú v nižších koncentráciách.

Uvedenú reakciu je možné uskutočňovať v širokom rozmedzí tlaku, konkrétne pri tlaku od 1,01 megapascalu do 25,33 megapascalu (t.j. od 10 atmosfér do 250 atmosfér), výhodne pri tlaku 5,05 megapascalu do 10,13 megapascalu (t.j. od 50 atmosfér do 100 atmosfér). Pri hydrogenačnej reakcii podľa tohto vynálezu je možné použiť i široké rozmedzie teplôt. Vhodná teplota pre uskutočňovanie uvedenej reakcie je od 60 °C do 160 °C, výhodne od 100 °C do 160 °C, výhodnejšie od 110 °C do 140 °C. Za týchto podmienok je doba hydrogenačnej reakcie od približne 3 hodín do 7 hodín. Vo výhodnom uskutočnení tohto vynálezu sa uvedená reakcia uskutočňuje za nepretržitého miešania v autokláve.

Hydrogenáciou dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka dochádza ku zlepšeniu rôznych vlastností, najmä k zlepšeniu jeho odolnosti proti oxidácii. Vo výhodnom uskutočnení tohto vynálezu sa hydrogenuje aspoň 80 percent z prítomných dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka. Pre niektoré účely je žiaduce eliminovať všetky dvojité väzby medzi atómami uhlíka a hydrogenácia sa uskutočňuje až do okamihu, keď sú eliminované všetky, alebo aspoň 99 percent z prítomných dvojitych väzieb. Avšak pre niektoré účely môže byť potrebné zachovať určité zvyškové množstvo dvojitych väzieb a reakcia sa uskutočňuje len do okamihu, keď dôjde k hydrogenácii napríklad 90 percent

alebo 95 percent z prítomných dvojítých väzieb. Stupeň hydrogenácie je možné stanoviť infračervenou spektroskopiou alebo ^1H NMR analýzou daného polyméru.

Za určitých okolností je možné stupeň hydrogenácie stanoviť meraním jódového čísla. Meranie jódového čísla nie je nijako zvlášť presná metóda a túto metódu nie je možné použiť v prítomnosti trifenyľfosfínu, takže použitie merania jódového čísla pre stanovenie stupňa hydrogenácie polyméru nie je výhodné.

Pomocou rutinného experimentu je možné stanoviť aké podmienky a aký reakčný čas sú potrebné na dosiahnutie konkrétneho stupňa hydrogenácie. Hydrogenačnú reakciu je možné zastaviť v ľubovoľnom, vopred zvolenom, stupni hydrogenácie. Stupeň hydrogenácie je možné stanoviť podľa štandardu ASTM D 5670-95. Pozri rovnako publikácie Dieter Brueck, Kautschuk + Gummi Kunststoffe, Vol 42, číslo 2/3 (1989), ktorých obsah je zahrnutý v tomto texte ako odkazový materiál. Spôsob podľa predmetného vynálezu umožňuje určitý stupeň kontroly, ktorý predstavuje veľkú výhodu, pretože umožňuje optimalizáciu vlastností daného hydrogenovaného polyméru podľa toho, ako má byť tento polymér využitý.

Ako už bolo uvedené skôr, hydrogenácia dvojítých väzieb medzi atómami uhlíka podľa tohto vynálezu nie je sprevádzaná redukciou karboxylových skupín. Ako ilustrujú nižšie uvedené príklady, 95 percent dvojítých väzieb medzi atómami uhlíka karboxylovaného nitrilového kaučuku bolo zredukované, bez toho aby došlo k redukcii karboxylových a nitrilových skupín, čo bolo možné dokázať infračervenou analýzou. Avšak existuje možnosť že v nevýznamnej miere môže dochádzať i k redukcii karboxylových a nitrilových skupín a akýkoľvek proces alebo spôsob výroby, pri ktorom dochádza v nevýznamnej miere k redukcii karboxylových skupín sa považuje za spadajúci do rozsahu predmetného vynálezu. Výrazom v „nevýznamnej miere“ sa rozumie, že sa redukuje menej ako 0,5 percent, výhodne menej ako 0,1 percent z karboxylových alebo nitrilových skupín, ktoré sú pôvodne obsiahnuté v nitrilovom kaučuku.

Za účelom extrakcie polyméru z hydrogenačnej zmesi je možné zmes spracovávať akýmkoľvek vhodným spôsobom. Jedným z týchto spôsobov je oddestilovanie rozpúšťadla. Ďalším spôsobom je pridanie alkoholu do reakčnej zmesi, ktorý spôsobí koaguláciu polyméru.

Použitý katalyzátor je možné odstrániť pomocou kolóny naplnenej živicom, ktorá absorbuje ródium, ako je opísané v patente Spojených štátov amerických US 4,985,540, ktorého obsah je zahrnutý v tomto texte ako odkazový materiál.

Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (ktorý je v ďalšom texte označovaný tiež skratkou HXNBR) podľa predmetného vynálezu je možné sieťovať. Tak je možné kaučuk podľa tohto vynálezu vulkanizovať známym postupom pomocou síry alebo vulkanizačných činidiel obsahujúcich síru. Pri vulkanizácii pomocou síry je potrebné, aby polymér obsahoval určité množstvo nenasýtených dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka, ktoré slúžia ako reakčné miesta pre adíciu atómov síry, ktoré tvoria sieťovacie väzby. Preto je v prípade, že má byť polymér vulkanizovaný pomocou síry, treba regulovať stupeň hydrogenácie tak, aby bol získaný produkt obsahujúci požadovaný počet zvyškových dvojitych väzieb. Pre mnoho účelov je vhodný taký stupeň hydrogenácie, ktorý vedie k vzniku produktu, ktorý obsahuje približne 3 alebo 4 percenta zvyškových dvojitych väzieb (RDB), vzťahnuté na počet dvojitych väzieb pôvodne prítomných v štruktúre polyméru. Ako už bolo uvedené vyššie, spôsob podľa predmetného vynálezu umožňuje takúto presnú reguláciu stupňa hydrogenácie.

Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) je možné sieťovať peroxidovými sieťovacími činidlami, a to opäť s využitím známych postupov. Peroxidové sieťovacie činidlá nevyžadujú prítomnosť dvojitych väzieb v štruktúre polyméru a ich použitie vedie k vzniku sieťovacích väzieb obsahujúcich skôr atómy uhlíka ako atómy síry. Ako príklad peroxidovaného sieťovacieho činidla je možné uviesť dikumylperoxid, diterc-butylperoxid, benzoylperoxid, 2,5-dimetyl-2,5-di-(terc-butylperoxy)-3-hexín a 2,5-dimetyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexán a podobne. Tieto činidlá sa vhodne používajú

v množstvách od približne 0,2 hmotnostného dielu do 20 hmotnostných dielov, výhodne od približne 1 hmotnostného dielu do 10 hmotnostných dielov na 100 dielov kaučuku.

Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) je rovnako možné sieťovať prostredníctvom karboxylových skupín, prostredníctvom viacsýtného iónu, najmä kovového iónu, ktorý sa iónovo viaže ku karboxylovým skupinám na dvoch rôznych polymerizačných reťazcoch. Tento spôsob sieťovania je možné uskutočňovať napríklad so soľami zinku, horčíka, vápnika alebo hliníka. Karboxylové skupiny je rovnako možné sieťovať prostredníctvom amínov, najmä diamínov, ktoré reagujú s danou karboxylovou skupinou. Ako príklad vhodných amínov je možné uviesť

α,ω -alkyléndiamíny, ako je 1,2-etyléndiamín, 1,3-propyléndiamín a 1,4-propyléndiamín a rovnako 1,2-propyléndiamín.

Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) podľa predmetného vynálezu je možné miešať s akýmikoľvek bežnými prísadami, ako sú napríklad plnivá, ako sú sadze alebo oxid kremičitý, tepelné stabilizačné činidlá, antioxidačné činidlá, aktivačné činidlá, ako je oxid zinočnatý alebo peroxid zinku, vytvrdzovacie činidlá, pomocné činidlá, oleje na zlepšenie spracovateľnosti a extendery. Takéto činidlá a pomocné činidlá sú odborníkovi v danej oblasti techniky známe.

Hydrogenované karboxylované nitrilové kaučuky podľa tohto vynálezu vykazujú vynikajúce adhézne vlastnosti a najmä potom vynikajúcu odolnosť proti pretrhnutiu za horúca, ktorá je oveľa lepšia ako v prípade nekarboxylovaného nitrilového kaučuku. Kaučuky podľa predmetného vynálezu rovnako vykazujú lepšiu odolnosť proti tepelnému starnutiu a lepšiu ohybnosť pri nízkej teplote, ako nekarboxylovaný nitrilový kaučuk. Uvedené kaučuky rovnako vykazujú vynikajúcu odolnosť proti oteru a dobrú priľnavosť ako pri nízkej, tak pri vysokej teplote. Tieto vlastnosti umožňujú využitie kaučukov podľa predmetného vynálezu pri mnohých špecializovaných aplikáciách, avšak konkrétne je potrebné zmieniť sa o možnosť ich využitia pri výrobe tesnení, ktoré sú vystavené veľkému namáhaniu, pri výrobe automobilových remeňov

s veľkou tuhosťou, pri výrobe povlakov valcov a pri výrobe hadíc.

Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) podľa tohto vynálezu vykazuje dobrú priľnavosť k rôznym materiálom, vrátane látok, či už tkaných alebo netkaných, kovov a plastov, najmä potom k plastom obsahujúcim polárne skupiny. Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) podľa tohto vynálezu je priľnavý k látkam z prírodných vlákien, ako je napríklad vlna, bavlna, konope, hodváb, s syntetickým vláknami, ako sú napríklad polyamidové vlákna, polyesterové vlákna, k polyolefinovým vláknami, ako sú polyetylénové vlákna a polypropylénové vlákna, k poly(met)akrylonitrilovým vláknami a k aramidovým vláknami. Uvedené kaučuky sú rovnako priľnavé ku skleneným vláknami a k oceľovým kordom. Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) podľa predmetného vynálezu vykazuje zvlášť dobrú priľnavosť v prípade, pokiaľ podkladový materiál, na ktorý je tento kaučuk nanesený, rovnako obsahuje polárne skupiny. Zvlášť neočakáateľným a cenným rysom HXNBR podľa tohto vynálezu je, že uvedená dobrá priľnavosť je zachovaná i pri zvýšenej teplote, zatiaľ čo hydrogenovaný nitrilový kaučuk (HNBR), tak karboxylovaný nitrilový kaučuk (XNBR) vykazujú dobrú priľnavosť pri teplote miestnosti, avšak už menej dobrú priľnavosť pri zvýšenej teplote. Vďaka týmto vlastnostiam je hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) podľa tohto vynálezu zvlášť vhodný na použitie v takých výrobkoch, ako sú napríklad remene, ktoré obsahujú polymérny potahový materiál ako impregnant a vrstvu tvorenú vlákňitým materiálom, najmä však pre akúkoľvek aplikáciu, pri ktorej uvedený remeň môže byť vystavený teplu.

Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk sa používa v mnohých špecializovaných výrobkoch, ktoré sú vystavené ťažkým podmienkam. Hydrogenované karboxylované nitrilové kaučuky podľa predmetného vynálezu majú také fyzikálne vlastnosti, ktoré v niektorých ohľadoch prevyšujú fyzikálne vlastnosti komerčne dostupných hydrogenovaných karboxylovaných nitrilových kaučukov a preto je možné ich použiť v mnohých výrobkoch, v ktorých sa osvedčilo použitie hydrogenovaných karboxylovaných nitrilových kaučukov. Ako príklad výrobku, na výrobu ktorého je možné použiť hydrogenovaný

karboxylovaný nitrilový kaučuk podľa tohto vynálezu, je možno uviesť tesnenie, najmä na použitie v automobilových systémoch a ťažkých zariadeniach a na použitie v prostredí, kde môže dochádzať k vystaveniu tesnenia pôsobeniu vysokých alebo nízkych teplôt, oleja a mazacieho tuku. Ako príklad takéhoto tesnenia je možné uviesť tesnenie ložiska kolesa, tesnenie tlmičov, tesnenie vačkového hriadeľa, tesnenie posilňovača riadenia, O-krúžky, tesnenia vodného čerpadla, tesnenia prevodovej skrine a tesnenia klimatizačných systémov. Ďalej je možné uviesť špeciálne tesnenie na použitie pri ťažbe ropy, ako sú tesniace manžety, protektor vrtacích rúrok a kaučukové statory vo výrobkoch používaných vo vrtoch naklonených zvisle dole. Rôzne remene, hadice a podpery zaisťujúce pracovné prostredie, pričom vlastnosti HXNBR podľa tohto vynálezu robia tento kaučuk vhodným na použitie na výrobu hadíc klimatizačného zariadenia, remeňov pre pohon vačkového hriadeľa, hadíc olejového chladiča, polyklínových remeňov, torzných vibračných tlmičov, membrán a mečov, zariadenia na napínanie reťazí, prepádových uzáverov a hadíc pre posilňovače riadenia. Vysoký modul pružnosti a vysoká odolnosť proti oteru hydrogenovaného karboxylovaného nitrilového kaučuku (HXNBR) robí tento kaučuk vhodným na výrobu valcov s vysokou tvrdosťou, ktoré sa používajú napríklad ako valce pri spracovaní železa, v papierenskom priemysle, ako tlačiarenské valce, ako súčasti tkáčskych stavov a ako textilné valce. Dobrá odolnosť proti oteru a dobrá priľnavosť hydrogenovaného karboxylovaného nitrilového kaučuku podľa tohto vynálezu ku kovu robí tento kaučuk vhodným na použitie v ložiskových podložkách pripojených k pásom ťažných vozidiel, ako sú buldozéry a iné veľké prostriedky na premiestňovanie zeminy, vojenské tanky a podobne.

Materiál, ku ktorému má priľnúť polymér podľa predmetného vynálezu, môže byť pred kontaktovaním s uvedeným polymérom ošetrený za účelom zvýšenia pevnosti väzby medzi týmto materiálom a polymérom. Tak napríklad bavlna, umelý hodváb alebo nylón je možné namáčať do zmesi, ktorá je zložená z vodného roztoku produktu kondenzácie rezorcinalu a formaldehydu (ktorý sa ďalej označuje skratkou RF) a kaučukového latexu, pričom táto zmes sa v ďalšom texte označuje skratkou RFL. Druh kaučukového latexu nie je

nijako zvlášť obmedzený, avšak môže ísť o latex na báze kopolyméru akrylonitrilu a butadiénu, o latex na báze kopolyméru akrylonitrilu, butadiénu a kyseliny metakrylovej, o latex na báze akrylonitrilu, butadiénu a kyseliny akrylovej alebo o latex na báze kopolyméru akrylonitrilu, butadiénu a vinylpyridínu. Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) podľa tohto vynálezu je možné použiť v latexe, ktorý následne slúži ako latex pre hore uvedený účel.

Polyesterové vlákna a vlákna z aromatického polyamidu je možné ošetrovať v kúpeli obsahujúcom izokyanát, etyléntiomočovinu alebo epoxid, tepelne ošetriť a následne podrobiť ošetrenie RFL.

Ako už bolo uvedené vyššie, hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR) podľa predmetného vynálezu môže byť použitý vo forme latexu. Vytvorenie latexu je možné uskutočňovať mletím HXNBR kaučuku v prítomnosti vody, ktorá obsahuje príslušné emulgačné činidlá, až do okamihu vzniku požadovaného latexu. Skupina vhodných emulgačných činidiel, ktoré sa používajú pre tento účel, zahŕňa aminoemulgačné činidlá, ako sú mydlá na báze mastných kyselín, t.j. sodné a draselné soli mastných kyselín, soli kyseliny obsiahnutej v živici, soli alkylsulfónovej kyseliny a arylsulfónovej kyseliny a podobne. Ako príklad je v tejto súvislosti možné uviesť oleátové soli. Kaučukový latex podľa predmetného vynálezu môže mať formu roztoku v organickom rozpúšťadle, alebo formu zmesi s organickým rozpúšťadlom, ktorý po pridaní do vody tvorí emulziu oleja vo vode. Zo vzniknutej emulzie sa následne odstraňuje organické rozpúšťadlo za vzniku požadovaného latexu. Skupina organických rozpúšťadiel, ktoré je možné použiť pri tomto postupe, zahŕňa rozpúšťadlá, ktoré možno použiť pri hydrogenačnej reakcii podľa predmetného vynálezu.

Opis obrázkov na výkresoch

Na obrázku 1 sú infračervené spektra polyméru pred a po hydrogenácii.

Na obrázku 2 je graf závislosti stupňa hydrogenácie, ktorý sa dosiahol pri

použití rôzneho množstva ligandového kokatalyzátora, od času.

Na obrázku 3 je graf závislosti stupňa hydrogenácie polyméru, ktorý bol dosiahnutý pri použití rôzneho množstva katalyzátora, od času.

Na obrázku 4 je stĺpcový graf zobrazujúci odolnosť proti pretrhnutiu rôznych zmesí HNBR, XNBR a HXNBR pri použití štrbiny B a pri rôznych teplotách.

Na obrázku 5 je stĺpcový graf zobrazujúci odolnosť proti pretrhnutiu rôznych zmesí HNBR, XNBR a HXNBR pri použití štrbiny C a pri rôznych teplotách.

Na obrázku 6 je stĺpcový graf zobrazujúci pevnosť priľnutia zmesí HNBR, XNBR a HXNBR k nylónu pri teplote miestnosti a pri teplote 125 °C.

Na obrázku 7 je stĺpcový graf zobrazujúci výsledky testov HNBR, XNBR a HXNBR získané pri teste oteru Pico.

Na obrázku 8 je graf závislosti akumuláčného modulu pevnosti v ťahu E' od teploty pre HNBR, XNBR a HXNBR.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález je ďalej opísaný pomocou nižšie uvedených príkladov a priložených obrázkov. Uvedené príklady slúžia len na ilustráciu a nijako neobmedzujú rozsah tohto vynálezu.

Selektívna hydrogenácia XNBR

Príklad 1

Pri laboratórnom experimente s roztokom polyméru s koncentráciou 6 percent bolo 184 gramov štatistického terpolyméru kyseliny metakrylovej, akrylonitrilu a butadiénu, ktorý obsahoval 28 hmotnostných percent akrylonitrilu, 7 hmotnostných percent kyseliny metakrylovej, 65 hmotnostných percent butadiénu, ML 1+4/100 °C=40 (pričom týmto polymérom bol produkt Krynac X

7.40, komerčne dostupný od spoločnosti Bayer) v 2,7 kilogramu chlórbenzénu privedené do vysokotlakového reaktora Parr s objemom 7,58 litra (t.j. 2 US galóny). Reaktor bol za plného miešania trikrát odplyný čistým vodíkom (s tlakom 689,5 kilopascalov až 1,38 megapascalu, (t.j. 100-200 psi). Teplota reaktora bola zvýšená na 130 °C a vo vodíkovej atmosfére bol do reaktora pridaný roztok 0,139 gramu (0,076 hmotnostného dielu na 100 hmotnostných dielov polyméru, ďalej len phr) tris(trifenylfosfín)ródiumchloridu a 2,32 gramu trifenylfosfínového (TPP) kokatalyzátora v 60 mililitroch monochlórbenzénu, ktorý obsahoval menej ako 5 ppm kyslíka. Teplota bola zvýšená na 138 °C a tlak v reaktore bol nastavený na 8,27 megapascalu (t.j. 1200 psi, 83 atmosfér). Reakčná teplota a tlak vodíka boli udržiavané na konštantných hodnotách až do skončenia reakcie. Stupeň hydrogenácie bol monitorovaný odoberaním vzoriek po uplynutí určitej reakčnej doby s následnou analýzou vzorky infračervenou spektroskopiou s Fourierovou transformáciou (FTIR). Reakcia prebiehala počas 140 minút pri teplote 138 °C a tlaku vodíka 8,27 megapascalu (t.j. 83 atmosfér, 1200 psi). Po uplynutí tejto doby bol z reaktora pomocou prúdu pary odstránený chlórbenzén a polymér bol sušený v peci pri teplote 80 °C. Stupeň hydrogenácie bol podľa stanovenia pomocou infračervenej spektroskopie a ^1H NMR 95 percent. Z výsledkov FTIR analýzy (pozri priložený obrázok 1) vyplynulo, že nitrilové skupiny a karboxylové skupiny obsiahnuté v polyméri zostali po hydrogenácii nedotknuté, z čoho vyplývalo, že uvedeným postupom došlo k selektívnej hydrogenácii iba dvojítých väzieb medzi atómami uhlíka ($\text{C}=\text{C}$).

Ako je zrejmé z obrázku 1, pík zodpovedajúci dvojitém väzbám medzi atómami uhlíka po skončení hydrogenácie takmer úplne vymizol, čo zodpovedalo skutočnosti, že hydrogenovaný polymér obsahoval 5 percent zvyškových dvojítých väzieb. Naopak piky zodpovedajúce nitrilovým skupinám a karboxylovým skupinám karboxylových skupín zostali i v spektre hydrogenovaného polyméru, z čoho vyplýva, že pri hore opísanej hydrogenácii nedochádzalo v detekovateľnej miere k redukcii nitrilových a karboxylových skupín.

Výsledky hydrogenácie spolu s výsledkami z príkladu 2 sú zhrnuté nižšie v tabuľke 1.

Príklad 2

S použitím produktu Krynac X 7.40 ako polyméru a koncentrácie katalyzátora v roztoku polyméru 0,076 hmotnostného percenta, vzťahnuté na hmotnosť terpolyméru, boli rovnakým spôsobom ako v príklade 1 uskutočnené hydrogenačné reakcie, a to v prítomnosti rôzneho množstva trifenyľfosfínového (TPP) kokatalyzátora, ktoré bolo 0 až 4 hmotnostné percenta, vzťahnuté na hmotnosť pevného kaučuku, alebo pri pomere kokatalyzátor ku katalyzátoru 0 až 53. Výsledky hydrogenácie sú graficky zobrazené na priloženom obrázku 2 a v tabuľke 1. Z týchto výsledkov je zrejmé, že hydrogenácii uvedeného polyméru výrazne napomáhala prítomnosť kokatalyzátora. Šarže uskutočnené bez použitia kokatalyzátora slúžia len na porovnanie a nemožno ich považovať za príklad uskutočnenia spôsobu podľa tohto vynálezu.

Tabuľka 1 - Hydrogenácia XNBR (7,0 % kyseliny) pri rôznych pomeroch trifenyľfosfinu (TPP) ku katalyzátoru

Kat: 0,076 phr*, 6 % polymér, TPP:Kat. = 0:1			Kat: 0,076 phr, 6 % polymér, TPP:Kat. = 4:1		
Čas (min)	% hyd	% RDB	Čas (min)	% hyd	% RDB
0	0	100	0	0	100
30	38,2	61,8	30	64,1	35,9
60	42,6	57,4	60	78,4	21,6
120	43,6	56,4	120	86,5	13,5
180	43,1	56,9	180	87,9	12,1
			240	88,6	11,4
Kat: 0,076 phr, 6 % polymér, TPP:Kat. = 16,7:1			Kat: 0,076 phr, 6 % polymér, TPP:Kat. = 16,7:1		
0	0	100	0	0	100
60	87,4	12,6	60	81,7	18,3
120	94,6	5,4	120	92,9	7,1
140	95,9	4,1	140	95	5
Kat: 0,076 phr, 6 % polymér, TPP:Kat. = 53:1			Kat: 0,076 phr, 6 % polymér, TPP:Kat. = 53:1		
Čas (min)	% hyd	% RDB	Čas (min)	% hyd	% RDB
0	0	100	0	0	100
30	71,4	28,6	30	68,6	31,4
60	83,9	16,1	60	86,2	13,8
120	94	6	120	93,8	6,2
180	96,7	3,3	180	96,6	3,4
240	97,8	2,2	240	97,3	2,7
			300	98	2

* diely na 100 dielov kaučuku

Príklad 3

Ďalšie kopolyméry kyseliny metakrylovej, akrylonitrilu a butadiénu (7 % kyseliny, 28 % akrylonitrilu (ACN), 65 % butadiénu) boli hydrogenované v súlade s postupom podľa príkladu 1, avšak pri použití iného množstva katalyzátora. Bol dosiahnutý stupeň hydrogenácie v rozmedzí od 93 percent do 99,5 percent. Výsledky týchto experimentov sú zhrnuté v tabuľke 2 a v grafickej podobe sú znázornené na priloženom obrázku 3.

Tabuľka 2 - Hydrogenácia XNBR (7,0 % kyseliny)

0,06 hmotn. % Rh, 12 % polymér TPP:Kat. = 16,7 :1			0,096 hmotn. % Rh, 12 % polymér, TPP:Kat. = 16,7:1		
Čas (min)	% hyd	% RDB	Čas (min)	% hyd	% RDB
0	0	100	0	0	100
60	84,4	15,6	60	92,4	7,6
80	87,6	12,6	80	95,5	4,5
120	90	10	120	97,6	2,8
180	92,3	7,7	180	98,7	1,3
240	93,1	6,9	240	99,3	0,7
			300	99,7	0,3
0,06 hmotn. % Rh, 12 % polymér TPP:Kat. = 16,7 :1			0,076 hmotn. % Rh, 12 % polymér, TPP:Kat. = 16,7:1		
Čas (min)	% hyd	% RDB	Čas (min)	% hyd	% RDB
0	0	100	šarža 1		
60	82,9	17,1	0	0	100
80	87,5	12,5	60	81,7	8,3
120	90,6	9,4	120	92,9	7,1
180	93	6	140	95	5
240	94	6			
			šarža 2		
			0	0	100
			60	87,4	12,6
			120	94,6	5,4
			140	95,9	4,1

Príklad 4

Postupom podľa príkladu 1 boli hydrogenované terpolyméry kyseliny metakrylovej, butadiénu a nitrilu, ktoré obsahovali 3 percentá, respektíve 3,5

percent kyselinového monoméru. Z výsledkov uvedených v tabuľke 3 je zrejmé, že v prípade 12 % roztoku polyméru bola pri použití 0,076 phr katalyzátora a pomeru katalyzátora ku kokatalyzátoru 1:16,7 počas menej ako 2 hodín dosiahnutá viac ako 99 percentná hydrogenácia.

Tabuľka 3 - Výsledky hydrogenácie XNBR A a XNBR B, ktorý obsahoval 32 percent akrylonitrilu (ACN) a 3, respektíve 3,5 percent kyseliny

A 12 % polymér, 0,076 phr katalyzátora			A 6 % polymér, 0,05 phr katalyzátora		
Čas (min)	% hyd	% RDB	Čas (min)	% hyd	% RDB
0	0	100	0	0	100
30	83,5	16,5	34	69,9	30,1
60	94,4	5,6	60	81,6	18,4
120	98,9	1,1	90	88,9	11,1
180	99,5	0,5	120	92,4	7,6
			135	94	6
			150	95,1	4,9
B 12 % polymér, 0,076 phr katalyzátora			B 6 % polymér, 0,05 phr katalyzátora		
Čas (min)	% hyd	% RDB	Čas (min)	% hyd	% RDB
0	0	100	0	0	100
30	82,7	17,3	35	67,6	32,4
66	95,4	4,6	60	82,9	17,2
120	99,6	0,4	90	89,9	10,1
			120	94,2	5,8
			140	95,1	4,9

Príklad 5

Postupom podľa príkladu 1 boli hydrogenované terpolyméry kyseliny fumárovej, butadiénu a akrylonitrilu, ktoré obsahovali menej ako 1 percento

kyseliny. Bez použitia kokatalyzátora došlo počas 4 hodín k hydrogenácii polyméru z 86 percent. Pri použití zmesi kokatalyzátora a katalyzátora v pomere 4:1 došlo počas 3 hodín k hydrogenácii polyméru z 99 percent. Zistené výsledky sú zhrnuté v tabuľke 4.

Tabuľka 4

0 TPP			0,3 phr TPP		
Čas (min)	% hyd	% RDB	Čas (min)	% hyd	% RDB
0	0	100	0	0	100
30	60,0	40,0	30	72,1	27,9
60	71,5	28,5	60	90,9	9,1
120	82,0	18,0	120	98,5	1,5
180	84,6	15,4	180	99,5	0,5
240	86,0	14,0			

Fyzikálne vlastnosti HXNBR

Vlastnosti HXNBR podľa predmetného vynálezu boli skúmané v nižšie opísaných príkladoch. Všetky nepolymérne suroviny, ktoré boli v týchto príkladoch použité, sú komerčne dostupné. Zhora opísané preparatívne príklady 1 až 5 boli uskutočnené v laboratóriu. Celý proces bol následne prenesený do poloprevádzkovej mierky. Hydrogenovaný karboxylovaný nitrilový kaučuk (HXNBR), ktorý bol podrobený testovaniu fyzikálnych vlastností, bol vyrobený v poloprevádzkovej mierke, avšak v súlade s podmienkami použitými v laboratóriu. Konkrétne bolo použité 0,076 phr katalyzátora, hmotnostný pomer trifenyfosfínového kokatalyzátora ku katalyzátoru obsahujúcemu ródium bol 16,7:1, XNBR, ktorý bol podrobený hydrogenácii, bol produkt Krynac X 7.40, ako rozpúšťadlo sa používal monochlórbenzén a koncentrácia roztoku polyméru bola buď 6 percent alebo 12 percent.

Viskozita Mooney získaného HXNBR bola 114 (ML 1+4 100 °C).

Komerčne dostupným XNBR bol produkt Krynac X 7.40. Na porovnanie bol rovnako použitý komerčne dostupný hydrogenovaný nitrilový kaučuk (HNBR), ktorým bol produkt spoločnosti Bayer s označením Therban C 3446, ktorý sa skladal z 34 percent akrylonitrilu a 66 percent butadiénu, ktorý bol hydrogenovaný tak, že obsahoval približne 3,5 až 4,5 percent zvyškových dvojitych väzieb (RDB). Viskozita Mooney produktu Therban C 3446 je 58 (ML 1+4 100 °C).

Miešacie postupy

HXNBR, HNBR a XNBR zmesi boli miešané v miešači Farrel Banbury, model BR 82 s objemom 1,6 litra a pri rýchlosti 53 otáčok za minútu. Pre lepšie premiešanie bol pri stanovovaní veľkosti šarže použitý plniaci faktor 80 percent. Do miešača bol najprv pridaný polymér spolu so sadzami a po približne 1 minútovom premiešaní boli k vzniknutej zmesi pridané ostatné suché plnivá, kyselina steárová, antioxidačné činidlá neobsahujúce zinok a zmäkčovadlo. Každá zmes bola 6 minút miešaná a vyklopená z miešača, pričom boli zaznamenávané teploty, pri ktorých dochádzalo k vyklápaniu jednotlivých zmesí. Teplota vyklápania zmesí na báze HXNBR bola zvyčajne v rozmedzí od 140 °C do 155 °C. V prípade zmesí na báze ostatných dvoch polymérov bola teplota pri vyklápaní nižšia ako 140 °C. V oddelenom miešacom stupni boli pre vpravenie vytvrdzovacích činidiel a zložiek obsahujúcich zinok do uvedených zmesí použité štandardné laboratórne mlyny.

Príklad 6

V tomto príklade boli hore opísané zmesi podrobené vytvrdzovaniu pomocou peroxidov. Zloženie jednotlivých zmesí na báze HXNBR, HNBR a XNBR je uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5

Sarža	A	B	C	D	E	F
Sadze, N660	50	50	50	50	50	50
HXNBR (5% RDB)					100	100
Krynac X 7.40			100	100		
Therban C 3446	100	100				
Naugard 445 antioxidačné činidlo	1	1	1	1	1	1
Plasthall TOTM zmäkčovací olej	5	5	5	5	5	5
Kyselina steárová aktivačné činidlo	1	1	1	1	1	1
DIAK #7 pomocné činidlo	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Struktol ZP 1014 peroxid zinka		7		7		7
Vulcup 40KE organický peroxid	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Vulkanox ZMB-2/C5 (ZMMBI) antioxidačné činidlo	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Oxid zinočnatý (KADOX 920) aktivačné činidlo	3		3		3	
Celkom	169,4	173,4	169,4	173,4	169,4	173,4

Pevnosť v ťahu, ťažnosť pri pretrhnutí a modul pružnosti pri rôznych záťažoch hore opísaných troch zmesí boli testované pri teplote 23 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C a 170 °C. V tabuľke 6 sú uvedené hodnoty pevnosti v ťahu a ťažnosti pri pretrhnutí pre zmesi na báze HNBR, XNBR a HXNBR, v ktorých bol ako aktivačné činidlo použitý oxid zinočnatý. Z hodnôt v tejto tabuľke je zrejmé,

že zmes na báze HXNBR vykazovala v porovnaní so zmesami na báze XNBR a HNBR veľmi rozdielny profil fyzikálnych vlastností.

Pri testovaní vzoriek pri teplote miestnosti vykázala ako zmes na báze XNBR, tak zmes na báze HXNBR vyšší modul pružnosti a vyššiu pevnosť v ťahu ako zmes na báze HNBR. Avšak zmes na báze HXNBR mala oveľa lepšiu ťažnosť pri pretrhnutí ako zmes na báze XNBR. Zmes na báze HXNBR vykázala rovnako najlepšiu pevnosť v ťahu a medznú ťažnosť pri vysokej testovacej teplote.

Tabuľka 6 - Výsledky merania pevnosti v ťahu a ťažnosti pri pretrhnutí

Zmes	A (HNBR)	C (XNBR)	E (HXNBR)
Testovacia teplota (°C)	23	23	23
Tvrdosť Shore A2 Inst. (bod)	67	84	81
Medzná pevnosť v ťahu (MPa)	23,63	25,66	29,3
Medzná ťažnosť (%)	223	138	231
Testovacia teplota (°C)	100	100	100
Tvrdosť Shore A2 Inst. (bod)	65	74	67
Medzná pevnosť v ťahu (MPa)	8,47	15,32	17,96
Medzná ťažnosť (%)	109	116	329
Testovacia teplota (°C)	125	125	125
Tvrdosť Shore A2 Inst. (bod)	65	76	66
Medzná pevnosť v ťahu (MPa)	6,73	11,36	15,32
Medzná ťažnosť (%)	95	100	288
Testovacia teplota (°C)	150	150	150
Tvrdosť Shore A2 Inst. (bod)	65	66	67
Medzná pevnosť v ťahu (MPa)	6,46	10,03	13,21
Medzná ťažnosť (%)	87	89	257
Testovacia teplota (°C)	170	170	170
Tvrdosť Shore A2 Inst. (bod)	67	72	72
Medzná pevnosť v ťahu (MPa)	4,64	7,54	10,51
Medzná ťažnosť (%)	71	74	228

Odolnosť proti pretrhnutiu za horúca

V tabuľke 7 a na priložených obrázkoch 4 a 5 je znázornené porovnanie odolnosti proti pretrhnutiu HXNBR s odolnosťami proti pretrhnutiu XNBR a HNBR pri rôznych testovacích teplotách. HXNBR vykazuje vynikajúcu odolnosť proti pretrhnutiu pri všetkých teplotách, a to ako pri teste odolnosti proti pretrhnutiu s použitím štrbiny B, tak pri teste odolnosti proti pretrhnutiu s použitím štrbiny C. Tak napríklad pri testoch v rozmedzí teplôt od 100 °C do 170 °C zostáva odolnosť proti pretrhnutiu HXNBR pri použití štrbiny B v rozmedzí od 30 kN/m do 40 kN/m, zatiaľ čo odolnosť proti pretrhnutiu XNBR a HNBR pri použití štrbiny B je iba v rozmedzí od 10 kN/m do 20 kN/m (pozri priložený obrázok 4 a tabuľka 7). V prípade testu s použitím štrbiny C síce HXNBR vykazuje pri teplote miestnosti rovnakú odolnosť proti pretrhnutiu ako HNBR, avšak odolnosť proti pretrhnutiu HXNBR pri vyšších testovacích teplotách je dvakrát alebo trikrát vyššia ako odolnosť proti pretrhnutiu HNBR. Odolnosť zmesi na báze HXNBR proti pretrhnutiu pri použití štrbiny C je v rozmedzí teplôt od 23 °C do 170 °C rovnako oveľa vyššia ako odolnosť proti pretrhnutiu zmesi na báze XNBR.

Tabuľka 7 - Odolnosť proti pretrhnutiu (kN/m) HXNBR, XNBR a HNBR pri rôznych teplotách

Štrbina B	HNBR + ZnO	HNBR + ZnO ₂	XNBR + ZnO	XNBR + ZnO ₂	HXNBR + ZnO	HXNBR + ZnO ₂
23 °C	46,95	40,69	50,73	43,74	85,45	62,18
100 °C	16,26	15,09	23,51	21,41	39,76	31,65
125 °C	18,08	12,2	20,18	18,3	31,63	25,01
150 °C	9,25	17,49	19,25	18,1	38,56	27,52
170 °C	11,02	10,54	16,43	14,44	30,61	27,34
Štrbina C	HNBR + ZnO	HNBR + ZnO ₂	XNBR + ZnO	XNBR + ZnO ₂	HXNBR + ZnO	HXNBR + ZnO ₂
23 °C	32,46	34,45	23,51	20,42	32,28	28,09
100 °C	11,25	11,03	10,77	7,23	21,74	20,37
125 °C	8,85	7,9	9,18	6,44	19,77	16,86
150 °C	4,57	5,5	6,79	5,12	16,22	14,11
170 °C	4,23	4,56	6,69	4,62	12,97	13,04

Priľnavosť HXNBR k nylónovým látkam

Jednou zo zvláštnych vlastností HXNBR je zlepšená priľnavosť (adhézia) k látkam, ktoré sa používajú pri výrobe remeňov. Tento polymér vykazuje vynikajúcu odolnosť proti pretrhnutiu v rozmedzí vysokých teplôt a zároveň lepšiu priľnavosť pri vysokej teplote. Priľnavosť zmesí na báze HXNBR, XNBR a HNBR k nylónovej látke (t.j. k nylónovej látke, ktorá sa bežne používa pri výrobe časovacích remeňov na použitie v automobiloch) bola testovaná ako pri teplote 23 °C, tak pri teplote 125 °C. Výsledky tohto testu pre tri zmesi, v ktorých bol ako aktivačné činidlo použitý oxid zinočnatý, sú zhrnuté v tabuľke 8 a na priloženom obrázku 6.

Je zrejmé, že priľnavosť XNBR a HXNBR pri teplote miestnosti je lepšia ako priľnavosť HNBR. Avšak pri teplote 125 °C vykazuje iba HXNBR priľnavosť,

ktorá je rovnako dobrá ako pri teplote miestnosti. Ako zmes na báze XNBR, tak zmes na báze HNBR vykázala pri zmene testovacej teploty z 23 °C na 125 °C výrazný pokles v pevnosti priľnutia (adhézie).

Tabuľka 8

Zmes	A (HNBR)	C (XNBR)	E (HXNBR)
Čas vytvrdzovania (min)	40	40	40
Teplota vytvrdzovania (°C)	160	160	160
Testovacia teplota (°C)	23	23	23
Priľnavosť k	nylónu	nylónu	nylónu
Pevnosť priľnutia (kNm)	2,92	3,62	4,97
Čas vytvrdzovania (min)	40	40	40
Teplota vytvrdzovania (°C)	160	160	160
Testovacia teplota (°C)	125	125	125
Priľnavosť k	nylónu	nylónu	nylónu
Pevnosť priľnutia (kNm)	1,15	0,74	4,91

Odolnosť proti oteru

Je známe, že odolnosť proti oteru nitrilového kaučuku (NBR) je možné zlepšiť zavedením karboxylových skupín do štruktúry polyméru. Tento efekt je graficky znázornený vo forme výsledkov oterového testu Pico na priloženom obrázku 7. Hoci ako HXNBR, tak XNBR vykazuje lepšiu odolnosť proti oteru ako zmes na báze HNBR, je odolnosť proti oteru zmesi na báze HXNBR oveľa lepšia ako odolnosť proti oteru XNBR. Táto jedinečná vlastnosť HXNBR demonštruje, že tento polymér má veľmi dôležitý potenciál v takých výrobkoch, ako sú pogumované valce a hriadeľové upchávky.

Ako vyplýva z tabuľky 9, lepšia odolnosť proti oteru HXNBR sa neprejavuje pri oterovom teste DIN. Tento fakt je pravdepodobne spôsobený tým, že pri tomto teste sa používa iný oterový mechanizmus ako pri oterovom teste Pico. Pri tomto teste ako HNBR, tak HXNBR vykazuje lepšiu odolnosť

proti oteru ako zmes na báze XNBR.

Tabuľka 9 - Výsledky oterového testu DIN

	A	B	C	D	E	F
	HNBR	HNBR	XNBR	XNBR	HXNBR	HXNBR
Čas vytvrdzovania (min)	25	25	25	25	25	25
Teplota vytvrdzovania (°C)	170	170	170	170	170	170
Hustota	1,16	1,165	1,2	1,21	1,165	1,165
Strata objemu oterom (mm ³)	93	104	160	181	92	96

Ohybnosť pri nízkej teplote

Ohybnosť pri nízkej teplote zmesi na báze HXNBR bola porovnávaná s ohybnosťou pri nízkej teplote zmesí na báze HNBR a XNBR, a to pri teste Gehman a pri TR teste. Výsledky týchto testov sú zhrnuté tabuľkách 10 a 11. Vďaka prítomnosti 7 percent karboxylových skupín nebola ohybnosť pri nízkej teplote HXNBR polyméru tak dobrá ako ohybnosť pri nízkej teplote HNBR, čo sa prejavilo ako pri teste Gehman, tak pri TR teste. Vlastnosti zmesí na báze HXNBR pri nižších teplotách sú však lepšie ako obdobné vlastnosti zmesí na báze XNBR.

Tabuľka 10

	A	B	C	D	E	F
	HNBR	HNBR	XNBR	XNBR	HXNBR	HXNBR
Čas vytvrdzovania (min)	20	20	20	20	20	20
Teplota vytvrdzovania (°C)	170	170	170	170	170	170
Počiatková teplota (°C)	-70	-70	-70	-70	-70	-70
Teplota v T2 (°C)	-19	-19	-2	-2	-3	-3
Teplota v T5 (°C)	-24	-25	-11	-9	-15	-15
Teplota v T10 (°C)	-26	-26	-14	-13	-18	-19
Teplota v T100 (°C)	-30	-31	-24	-25	-28	-28

Tabuľka 11 - Porovnanie teplotnej retrakcie

	A	B	C	D	E	F
	HNBR	HNBR	XNBR	XNBR	HXNBR	HXNBR
Čas vytvrdzovania (min)	20	20	20	20	20	20
Teplota vytvrdzovania (°C)	170	170	170	170	170	170
Počiatková ťažnosť (%)	50	50	50	50	50	50
TR 10 (°C)	-22	-22	-16	-14	-14	-14
TR 30 (°C)	-19	-19	-9	-8	-7	-8
TR 50 (°C)	-16	-16	-3	-1	-2	-2
TR 70 (°C)	-13	-13	3	5	3	3
Teplotná retrakcia TR10-TR70	9	9	19	19	17	17

Příklad 7

Z HXNBR, XNBR a pravidelného HNBR boli vyrobené tri zmesi vytvrdzované peroxidom, pričom zloženie jednotlivých zmesí je uvedené v tabuľke 12

Tabuľka 12

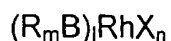
Zmes	4	5	6
Sadzea, N 660	50	50	50
HXNBRC (J-11341)			100
Krynac X 7.40		100	
Therban C 3446	100		
Naugard 445	1	1	1
Plasthall TOTM	5	5	5
Kyselina steárová	1	1	1
DIAC # 7	1,5	1,5	1,5
Struktol ZP 1014	7	7	7
Vulcup 40 KE	7,5	7,5	7,5
Vulkanox ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0,4	0,4	0,4

Ohybnosť týchto troch zmesí pri nízkej teplote bola stanovená analyzátorom RSA-II (Rheometrics Solid). Pri tomto teste je vzorka vystavená malej sínusoidnej ťahovej deformácii s danou frekvenciou. Pri rôznych teplotách sa potom meria výsledná sila a fázový rozdiel medzi pôsobiacou deformáciou a odozvou. Na základe teórie lineárnej viskoelasticity je následne možné vypočítať akumulčný modul pevnosti v ťahu (E'), stratový modul pevnosti v ťahu (E'') a $\tan \delta$. Všeobecne sa kaučuky s klesajúcou teplotou stávajú viac rigidné a hodnota E' sa zvyšuje. V blízkosti teploty skleného prechodu dochádza k rýchlemu vzrastu hodnoty E' . Na priloženom obrázku 8 sú znázornené teplotné závislosti hodnoty E' pre hore uvedené tri zmesi. HXNBR vykázal vyššiu teplotu skleného prechodu ako HNBR. Celkom neočakávane bolo zistené, že teplota skleného prechodu HXNBR je nižšia ako teplota skleného prechodu XNBR.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob selektívnej hydrogenácie polyméru konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej karboxylovej kyseliny, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje podrobenie uvedeného polyméru hydrogenácii v prítomnosti zlúčeniny obsahujúcej ródium, ktorý slúži ako katalyzátor, a kokatalyzátorového ligandu, pričom hmotnostný pomer uvedenej zlúčeniny obsahujúcej ródium a uvedeného kokatalyzátorového ligandu je v rozmedzí od 1:3 do 1:55.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou zlúčeninou obsahujúcou ródium je zlúčenina všeobecného vzorca



kde

R predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu od 1 do 6 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu od 4 do 8 atómov uhlíka, arylovú skupinu obsahujúcu od 6 do 15 atómov uhlíka alebo aralkylovú skupinu obsahujúcu od 7 do 15 atómov uhlíka,

B predstavuje atóm fosforu, atóm arzénu, atóm síry alebo sulfonylovú skupinu (S=O),

X predstavuje atóm vodíka alebo anión,

l je 2, 3 alebo 4,

m je 2 alebo 3,

n je 1, 2 alebo 3, výhodne 1 alebo 3.

3. Spôsob podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že uvedeným kokatalyzátorovým ligandom je zlúčenina všeobecného vzorca



kde

R, m a B majú rovnaký význam definovaný v nároku 2.

4. Spôsob podľa nároku 2 alebo 3, **vyznačujúci sa tým**, že skupina B predstavuje atóm fosforu.

5. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená zlúčenina obsahujúca ródium je vybraná zo skupiny zahrňujúcej tris(trifenylfosfín)ródiumchlorid, tris(trifenylfosfín)ródiumtrichlorid, tris(dimetylsulfoxid)ródiumtrichlorid a tetrakis(trifenylfosfín)ródiumhydrid.

6. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, **vyznačujúci sa tým**, že množstvo uvedenej zlúčeniny obsahujúcej ródium je v rozmedzí od 0,03 hmotnostného percenta do 0,5 hmotnostného percenta, vzťahnuté na celkovú hmotnosť polyméru, ktorý má byť hydrogenovaný.

7. Spôsob podľa nároku 4, 5 alebo 6, **vyznačujúci sa tým**, že uvedeným kokatalyzátorovým ligandom je trifenylfosfín.

8. Spôsob podľa nároku 4, 5, 6 alebo 7, **vyznačujúci sa tým**, že hmotnostný pomer kokatalyzátorovej zlúčeniny obsahujúcej ródium ku kokatalyzátorovému ligandu je v rozmedzí od 1:3 do 45.

9. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 4 až 7, **vyznačujúci sa tým**, že množstvo uvedeného kokatalyzátora je v rozmedzí od 0,1 do 33 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov kaučuku.

10. Spôsob podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že množstvo uvedeného kokatalyzátora je v rozmedzí od 0,5 do 20 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov kaučuku.

11. Spôsob podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že množstvo uvedeného kokatalyzátora je v rozmedzí od 1 do menej ako 5 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov kaučuku.

12. Spôsob podľa nároku 9, 10 alebo 11 **vyznačujúci sa tým**, že

množstvo uvedeného kokatalyzátora je viac ako 2 hmotnostné diely na 100 hmotnostných dielov kaučuku.

13. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 12, **vyznačujúci sa tým**, že molekulová hmotnosť polyméru, ktorý je podrobený selektívnej hydrogenácii, je väčšia ako približne 60 000.

14. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 12, **vyznačujúci sa tým**, že molekulová hmotnosť polyméru, ktorý je podrobený selektívnej hydrogenácii, je väčšia ako približne 100 000.

15. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 14, **vyznačujúci sa tým**, že sa uskutočňuje pri teplote v rozmedzí od 60 °C do 160 °C a tlaku v rozmedzí od 1,01 megapascalu do 25,33 megapascalu (t.j. od 10 atmosfér do 250 atmosfér).

16. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 15, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená selektívna hydrogenácia sa uskutočňuje až do okamihu, keď je hydrogenovaných aspoň 80 percent dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka.

17. Spôsob podľa nároku 16, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená selektívna hydrogenácia sa uskutočňuje až do okamihu, keď je hydrogenovaných aspoň 90 percent dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka.

18. Spôsob podľa nároku 16, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená selektívna hydrogenácia sa uskutočňuje až do okamihu, keď je hydrogenovaných aspoň 95 percent dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka.

19. Spôsob podľa nároku 16, **vyznačujúci sa tým**, že uvedená selektívna hydrogenácia sa uskutočňuje až do okamihu, keď je hydrogenovaných aspoň 99 percent dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka.

20. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 19, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený polymér zahŕňa od 50 hmotnostných percent do 85 hmotnostných percent konjugovaného diénu, od 0,1 hmotnostného percenta do 10 hmotnostných percent α,β -nenasýtenej karboxylovej kyseliny a od 15 hmotnostných percent do 50 hmotnostných percent akrylonitrilu alebo

metakrylonitrilu.

21. Štatistický polymér konjugovaného diénu, nenasýteného nitrilu a nenasýtenej karboxylovej kyseliny, **vyznačujúci sa tým**, že aspoň 80 percent dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka v základnom reťazci polyméru je selektívne hydrogenovaných, bez toho aby došlo k súčasnej hydrogenácii nitrilových alebo karboxylových skupín.

22. Polymér podľa nároku 21, **vyznačujúci sa tým**, že z uvedených dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka je selektívne hydrogenovaných aspoň 95 percent.

23. Polymér podľa nároku 21, **vyznačujúci sa tým**, že z uvedených dvojitych väzieb medzi atómami uhlíka je selektívne hydrogenovaných aspoň 99 percent.

24. Polymér podľa nároku 21, 22 alebo 23, **vyznačujúci sa tým**, že jeho molekulová hmotnosť je väčšia ako 60 000.

25. Polymér podľa nároku 21, 22 alebo 23, **vyznačujúci sa tým**, že jeho molekulová hmotnosť je väčšia ako 100 000.

26. Výrobok, **vyznačujúci sa tým**, že zahŕňa podkladový materiál a polymér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 21 až 25, ktorý je prilepený k uvedenému podkladovému materiálu.

27. Výrobok, podľa nároku 26, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený podkladový materiál je zložený z polyamidu.

28. Výrobok, podľa nároku 27, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený polyamid má formu vlákna a tieto polyamidové vlákna spolu s prilepeným hydrogenovaným karboxylovaným nitrilovým kaučukom majú formu remeňa.

29. Polymér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 21 až 25, **vyznačujúci sa tým**, že má formu tesnenia.

30. Polymér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 21 až 25, **vyznačujúci sa tým**, že má formu povlaku valca.

31. Polymér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 21 až 25, **vyznačujúci sa tým**, že má formu ložiskovej podložky na pripojenie k pásu pásového vozidla.

32. Polymér podľa ktoréhokoľvek z nárokov 21 až 25, **vyznačujúci sa tým**, že má formu vodného latexu.

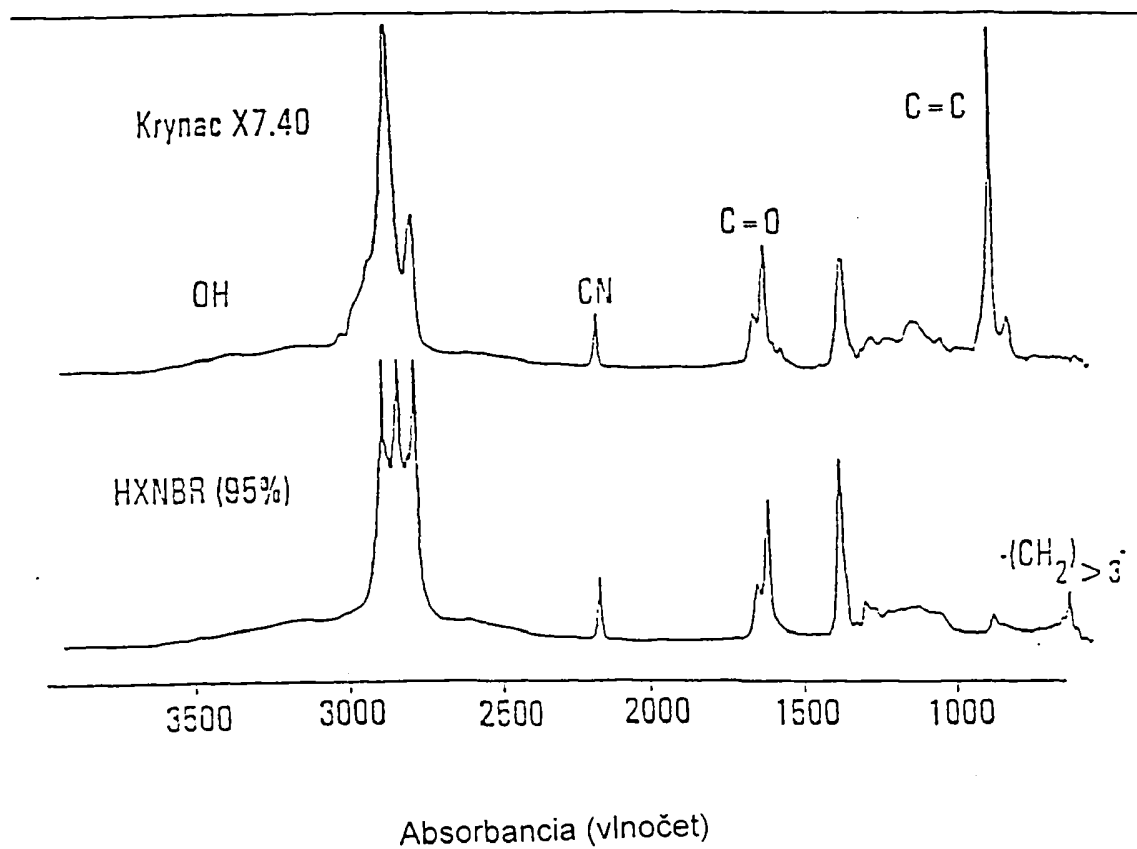
33. Použitie polyméru podľa ktoréhokoľvek z nárokov 21 až 25 vo vulkanizáte polyméru, v tesnení, v povlaku valca, v remeni, v statore alebo v ložiskovej podložke na pripojenie k pásu pásového vozidla.

PP 1448-2002

PP 1448-2002

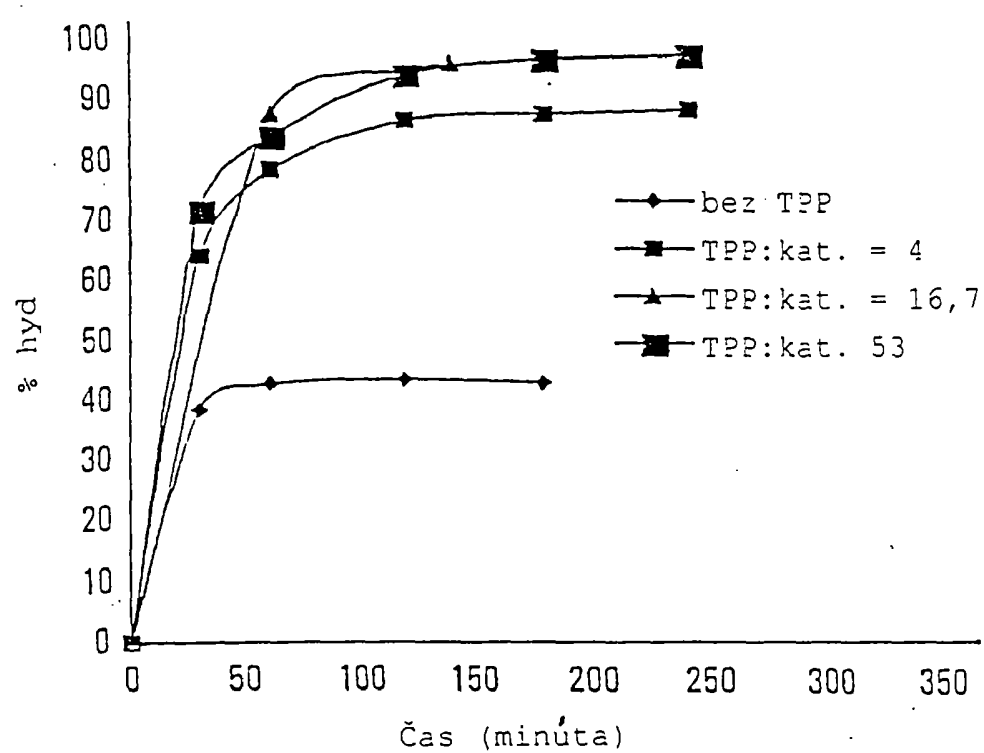
obr. 1

~~FTIR spektrum pre polymér Krynac X 7.40 a produkt jeho hydrogenácie (95 percent)~~



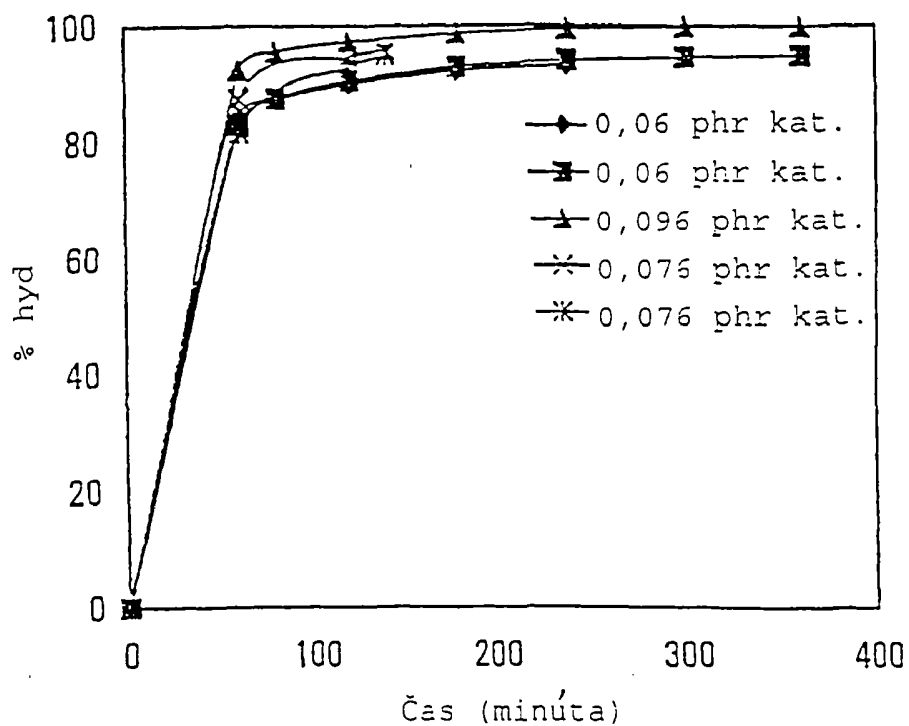
obr. 2

~~Hydrogenácia XNBR (7 % kyseliny) s použitím 0,076 phr $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ pri rôznych pomeroch TPP:katalyzátor~~



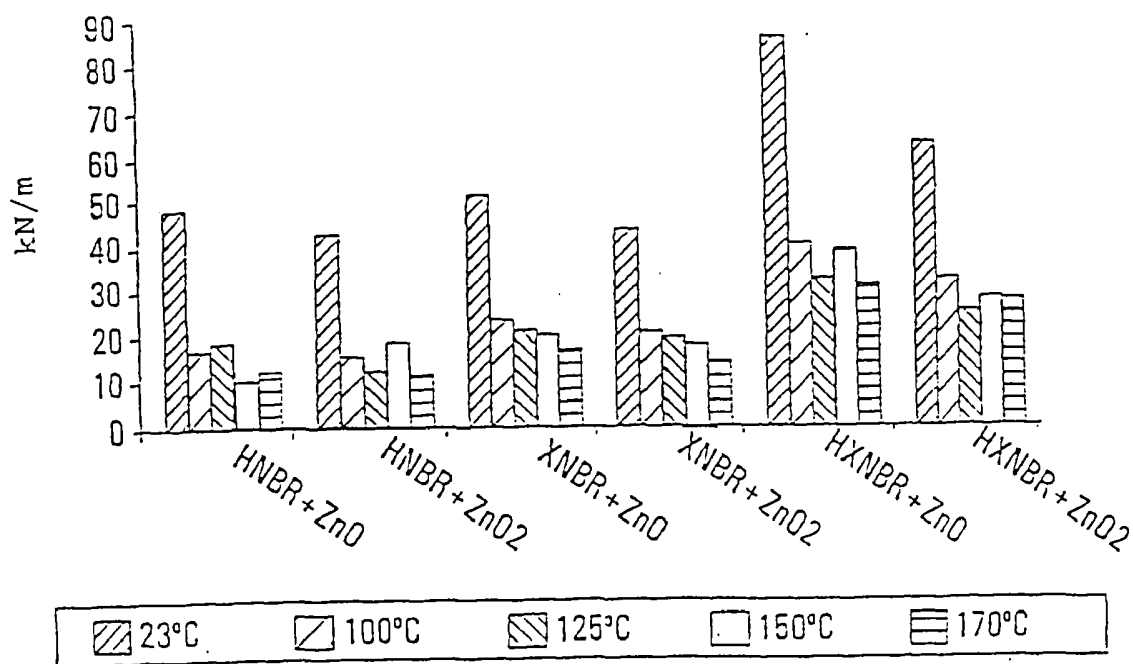
obr. 3

~~Hydrogenácia terpolyméru kyseliny metakrylovej, butadiénu a nitrilu (7 % kyseliny) s použitím rôzneho množstva katalyzátora pri pomere TPP:katalyzátor = 16,7~~



obr. 4

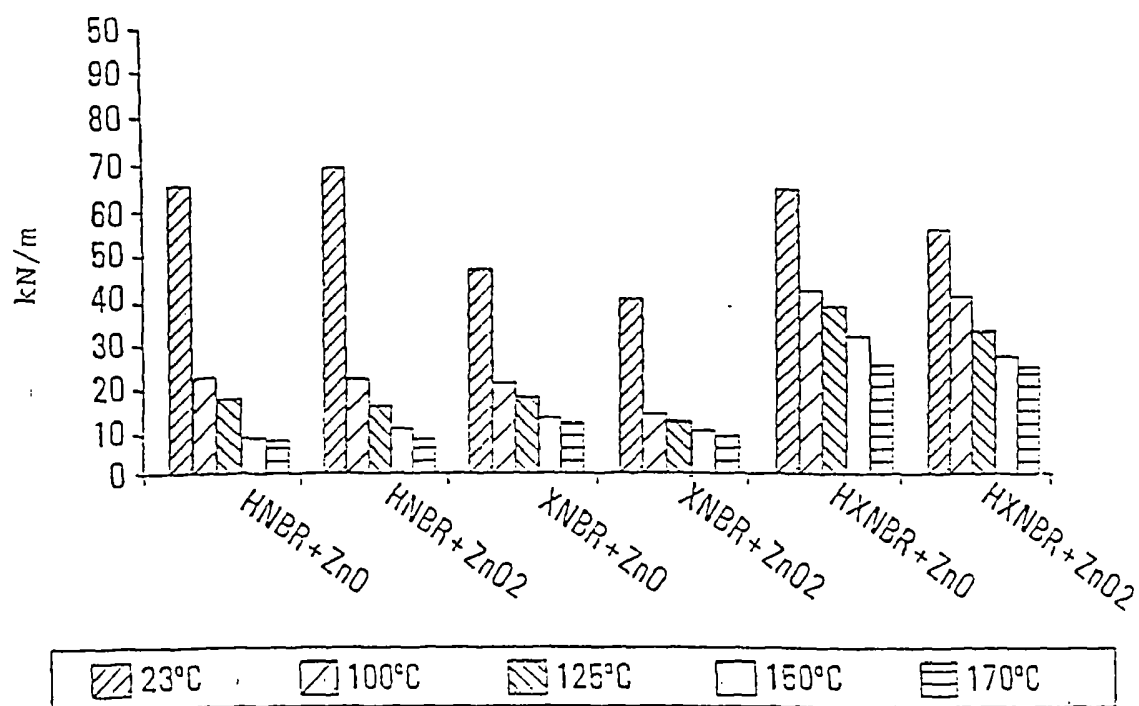
~~Porovnanie odolnosti proti pretrhnutiu pri použití štrbiny B~~



obr. 5

PP 1448-2002

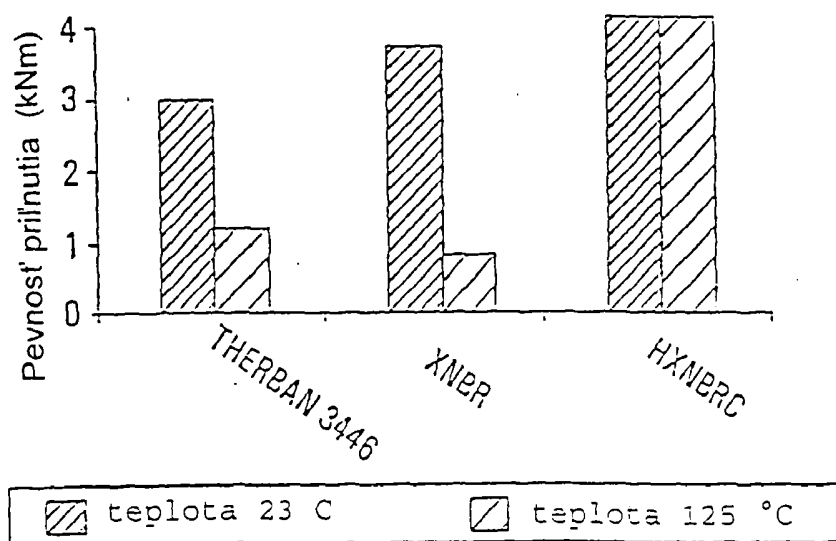
Porovnanie odolnosti proti pretrhnutiu pri použití štrbiny C



PP 1448-2002

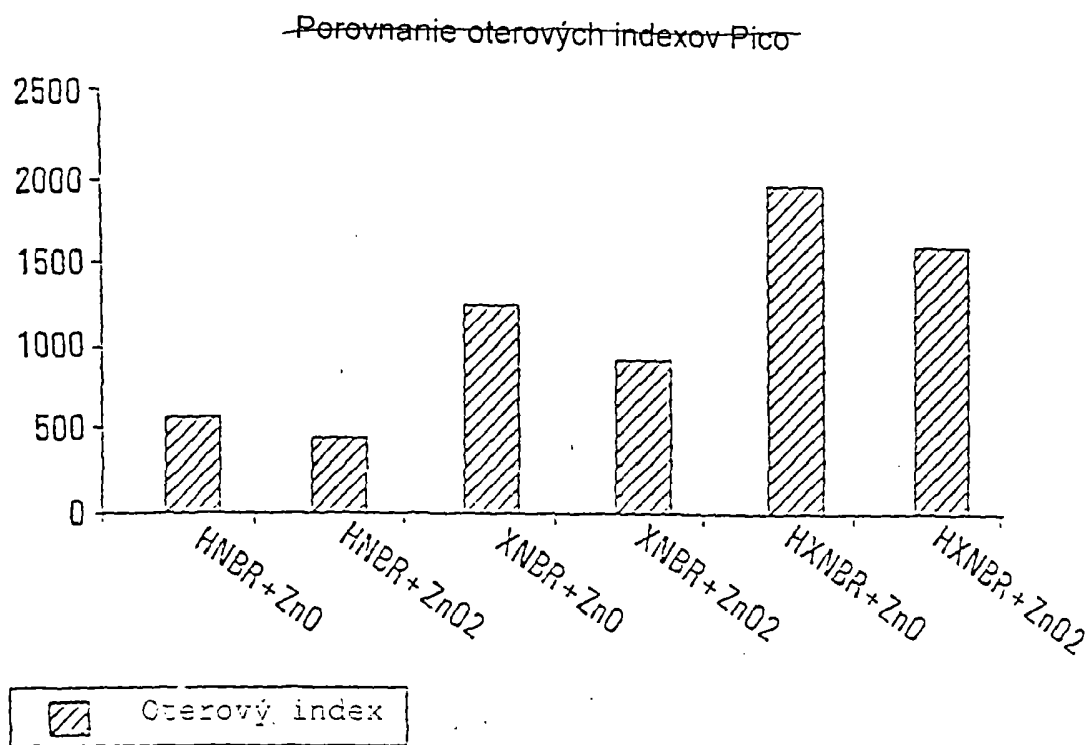
obr. 6

~~Prilnavosť kaučuku, prilnavosť Pirelli (k nylónovej látke)~~



PP 1448-2002

obr. 7



obr. 8

Závislost akumuláčního modulu pevnosti v tahu (E') na teplotě (RSA II)

