

ÖZET**KAUÇUK BİLEŞİMLERİ**

Mevcut buluş, kauçuk bileşimleri ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Bir kauçuk bileşim olup, katı bir kauçuğun (A) kütlesine göre 100 parça, modifiye edilmemiş bir sıvı dien kauçuğuna (B') bir modifiye edici madde eklenmesi ile elde edilen ve modifiye edici maddeden türetilmiş olan fonksiyonel gruplara sahip olan bir modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) kütlesine göre 0.1 ila 10 parça, ve bir dolgu malzemesi (C) kütlesine göre 20 ila 150 parça içermekte olup, **özelliği**; modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğun (B) aşağıda (i) ila (iv) arasında olanları sağlamasıdır:
 - (i) tüm monomer birimlerinin toplamına göre izopren birimlerinin içeriği kütlece % 50'den az değildir
 - (ii) ağırlık olarak ortalama molekül ağırlığı (Mw) 25.000 ila 120.000 arasındadır,
 - (iii) eklenen modifiye edici maddenin miktarı, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B') kütlesinin 100 parçası başına kütlece 3 ila 40 parçadır, ve
 - (iv) modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) molekülü başına ortalama fonksiyonel grup sayısı 15 ila 80 arasındadır.
2. İstem 1'e göre kauçuk bileşimi olup, **özelliği**; içerisinde modifiye edilmiş olan sıvı dien kauçuk (B) tarafından sahip olunan fonksiyonel grupların, karboksilik anhidrit grupları, dikarboksilik asit monoester grupları ve dikarboksilik asit monoamit gruplarından en az bir tanesinden seçilmiş olmasıdır.
3. İstem 2'ye göre kauçuk bileşim olup, **özelliği**; içerisinde modifiye edilmiş dien kauçuğu (B) tarafından sahip olunan fonksiyonel grupların, maleik anhidrit grupları, süksinik anhidrit grupları, maleik asit monoester grupları, süksinik asit monoester grupları, maleik asit monoamit grupları ve süksinik asit monoamit gruplarından en az bir tanesinden seçilmiş olmasıdır.
4. İstemler 1 ila 3 arasındakilerden herhangi birine göre kauçuk bileşimi olup, **özelliği**; içerisinde modifiye edilmiş olan dien kauçuğun (B), eş değer ağırlığı 200 ila 5.500 g/eşd. arasında olan bir fonksiyonel gruba sahip olmasıdır.
5. İstemle 1 ila 4 arasındakilerden herhangi birine göre kauçuk bileşimi olup, **özelliği**; içerisinde dolgu malzemesinin (C), karbon siyahları ve silikalardan seçilen en az bir dolgu malzemesi olmasıdır.

6. Bir apraz bağlanmış olan ürün olup, **zelliėi**; istemler 1 ila 5 arasındakilerden herhangi birinde tarif edilen kauçuk bileşimin çapraz bağlanması ile elde edilmiş olmasıdır.
7. Bir araba lastiği olup, **zelliėi**; araba lastiğinin en azından bir kısmında istemler 1 ila 5 arasındakilerden herhangi birinde tarif edilen kauçuk bileşimini ya da istem 6'da tarif edilen çapraz bağlanmış olan ürünü içermesidir.

TARİFNAME

KAUÇUK BİLEŞİMLERİ

BULUŞUN TEKNİK ALANI

5 Mevcut buluş, kauçuk bileşimleri ile ilgilidir.

ARKA PLAN TEKNİK

10 Silikalar ve karbon siyahları gibi dolgu malzemeleri, geleneksel olarak, mekanik mukavemeti arttırmak için geleneksel kauçuklar ve stiren bütadien kauçukları gibi kauçuk bileşenlere eklenir. Bu tür kauçuk bileşimleri aşınma direnci ve mekanik mukavemet gerektiren lastikler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Dolgu malzemeleri içeren kauçuk bileşimleri, kauçukların yoğurulması, yuvarlanması ve ekstrüzyonu sırasında artan bir viskozite gösterdiğinden, işlemlenebilirliği ve akışkanlığı arttırmak için işlem yağları gibi plastikleştiriciler kullanılır.

15 Mekanik mukavemet ve sertlik gibi özellikler, bileşimler yeni üretildiği zaman uygun olsa bile, araba lastikleri gibi uygulamalarda kullanılan kauçuklar, uzun süreli kullanımda performanslarını düşürür. Bu sorun, plastikleştiriciler gibi katkı maddelerinin kauçukların yüzeyine göç etmesinden kaynaklanmaktadır.

20 Plastikleştiriciler gibi katkı maddelerinin göçünü önlemeye yönelik bir yaklaşım, işlem yağları gibi geleneksel plastikleştiricilerin yerine kauçuk bileşimlerine sıvı dien kauçukları ilave etmektir. Bu şekilde hazırlanan kauçuk bileşimler mükemmel işlenebilirliğe sahiptir ve bunların çapraz bağlanmış ürünleri, çapraz bağlandıktan sonra, bileşenlerin göçü avantajlı bir şekilde önlenir (bakınız, örnek olarak Patent Literatürleri 1 ve 2).

25 Bununla birlikte, sıvı dien kauçukları içeren kauçuk bileşimleri bazen yetersiz dolgu malzemesi dağılımına sahiptir. Ayrıca, bu tür kauçuk bileşimlerinin çapraz bağlanmış ürünleri, her zaman, kesin olarak, mekanik mukavemet ve aşınma direnci gibi yeterli özelliklere sahip değildir. Dahası, bu tür kauçuk bileşimlerinin çapraz bağlanmış ürünlerinden, özellikle araba lastiklerinin, sadece çekme mukavemeti gibi mekanik mukavemette değil, aynı zamanda yuvarlanma direnci performansında da daha fazla gelişme sağlaması istenmektedir. Ek olarak, bu tür lastiklerin direksiyon stabilitesi ve 30 buz tutuş performansında eş zamanlı iyileştirmeler sağlamadaki genel zorluğun

üstesinden gelmesi de arzu edilmektedir.

ATIF LİSTESİ PATENT LİTERATÜRÜ

Patent Literatürü 1: JP- A- 2008- 120895

Patent Literatürü 2: JP- A- 2.010- 77.233

5 BULUŞUN ÖZETİ

TEKNİK PROBLEM

Mevcut buluş yukarıda tarif edilen koşullar ışığında yapılmıştır ve mükemmel dolgu malzemesi dağılımına sahip kauçuk bileşimleri, gerilme mukavemeti ve aşınma direnci gibi mekanik mukavemet gibi mekanik mukavemet gibi özelliklerde mükemmel çapraz bağlanmış ürünler ve yüksek yuvarlanma direnci performansı sergileyen ve bileşimleri ya da çapraz bağlanmış ürünleri lastik parçalarında kullanmak suretiyle direksiyon stabilitesi ve buz kavrama performansında eş zamanlı gelişmeler elde eden lastikler sunar.

PROBLEMİN ÇÖZÜMÜ

Kapsamlı araştırmalardan sonra, mevcut buluş sahipleri, en azından spesifik bir modifiye edilmiş dien kauçuğunun bir kauçuk bileşimine dahil edilmesinin, mükemmel bir dolgu malzemesi dağılımına yol açtığını ve elde edilebilir kauçuk bileşimi, direksiyon stabilitesi, buz tutuş performansı ve yuvarlanma direnci performansında gelişmeler sağlamak için çekme mukavemeti ve aşınma direnci gibi mekanik mukavemet gibi özelliklerde mükemmel çapraz bağlanmış ürünler verebileceğini bulmuşlardır.

Bulguya dayanarak, mevcut buluş sahipleri bu buluşu tamamlamıştır.

Spesifik olarak, mevcut buluş [1] ila [7] arasında numaralandırılmış olan aşağıdaki yönleri le ilgilidir.

[1] Katı bir kauçuğun (A) kütlesine göre 100 parça, modifiye edilmemiş bir sıvı dien kauçuğuna (B') bir modifiye edici madde eklenmesiyle elde edilen ve modifiye edici maddeden türetilmiş fonksiyonel gruplara sahip bir modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) kütlesine göre 0.1 ila 10 parça, ve bir dolgu malzemesi (C) kütlesine göre 20 ila 150 parça içeren bir kauçuk bileşimi,

modifiye edilmiş dien kauçuğu (B), aşağıdaki (i) ila (iv)'ü sağlar:

(i) tüm monomer birimlerinin toplamına göre izopren birimlerinin içeriği kütlece % 50'den az değildir

(ii) ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) 25.000 ila 120.000 arasındadır,

(iii) eklenen modifiye edici maddenin miktarı, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B') kütlesinin 100 parçası başına kütlece 3 ila 40 parçadır, ve

(iv) modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) molekülü başına ortalama fonksiyonel grup sayısı 15 ila 80 arasındadır.

[2] [1] 'de tanımlanan kauçuk bileşimi olup, burada modifiye edilmiş dien kauçuğu (B) tarafından sahip olunan fonksiyonel gruplar, karboksilik anhidrit grupları, dikarboksilik asit monoester grupları ve dikarboksilik asit monoamid gruplarından en az bir tanesidir.

[3] [2]'de tanımlanan kauçuk bileşimi olup, burada modifiye edilmiş dien kauçuğu (B) tarafından sahip olunan fonksiyonel gruplar, maleik anhidrit grupları, süksinik anhidrit grupları, maleik asit monoester grupları, süksinik asit monoester grupları, maleik asit monoamid grupları ve süksinik asit monoamid gruplarından en az bir tanesidir.

[4] [1] ila [3]'ten herhangi birinde tanımlanan kauçuk bileşimi olup, modifiye edilmiş dien kauçuğun (B), eşdeğer ağırlığı 200 ila 5.500 g/eşd. arasında olan bir fonksiyonel gruba sahiptir.

[5] [1] ila [4]'ten herhangi birinde tanımlanan kauçuk bileşimi olup, dolgu malzemesi (C), karbon siyahları ve silikalardan seçilen en az bir dolgu malzemesidir.

[6] [1] ila [5]'ten herhangi birinde tarif edilen kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmasıyla elde edilen çapraz bağlanmış bir üründür.

[7] [1] ila [5]'ten herhangi birinde açıklanan kauçuk bileşimini ya da [6]'da tarif edilen çapraz bağlanmış ürünü lastiğin en azından bir bölümünde içeren bir araba lastiği.

25 BULUŞUN AVANTAJLI ETKİLERİ

Buluşa göre elde edilen kauçuk bileşimleri mükemmel dolgu malzemesi dağılma özelliğine sahiptir ve gerilme mukavemeti ve aşınma direnci gibi mekanik mukavemet, gelişmiş direksiyon stabilitesi sergileyen, buz kavrama performansı ve yuvarlanma direnci performansı gibi özelliklerde mükemmel olan çapraz bağlı ürünler verebilir, ve yüksek sertliğe ulaşabilir. Kauçuk bileşimler ya da bileşimlerin çapraz

bağlanmış ürünleri, örnek olarak en azından lastik parçalarını oluşturmak için kullanışlıdır. Kompozisyonları ya da benzerlerini kullanan lastikler, yukarıda tarif edilen performanslarda artışlar sağlar.

YAPILANMALARIN AÇIKLAMASI

5 [Katı kauçuklar, (A)]

Buluşun kauçuk bileşiminde kullanılan katı kauçuk (A), 20 °C'de katı olarak işlenebilen bir kauçuktur. Katı kauçuğun (A) 100 °C'deki Moony viskozitesi MLI + 4 genellikle 20 ila 200 arasındadır. Katı kauçukların (A) örnekleri arasında doğal kauçuklar, stiren bütadien kauçuklar (bundan sonra "SBR'ler" olarak da yazılacaktır),
10 bütadien kauçuklar, izopren kauçuklar, bütıl kauçuklar, halojenli bütıl kauçuklar, etilen propilen dien kauçuklar, bütadien akrilonitril kopolimer kauçuklar, kloropren kauçuklar, akrilik kauçuklar, floro kauçuklar ve üretan kauçukları sayılabilir. Bu katı kauçuklardan (A), doğal kauçuklar, SBR'ler, bütadien kauçuklar ve izopren kauçuklar tercih edilir ve doğal lastikler ve SBR'ler daha çok tercih edilir. Katı kauçuklar (A) tek
15 başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

Elde edilebilir kauçuk bileşiminin ve çapraz bağlı ürünlerin istenen özellikleri yeterince göstermesini sağlamak için, katı kauçuğun (A) ortalama moleküler ağırlığı (Mn) tercihen 80.000'den az ve daha tercihen 100.000 ila 3.000.000 aralığındadır. Bu
20 tarifnamede, sayısal ortalama moleküler ağırlığı, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülen bir polistiren eşdeğeri sayısal ortalama moleküler ağırlığıdır.

Doğal kauçukların örnekleri arasında SMR'ler, SIR'ler ve STR'ler ve RSS'ler gibi TSR'ler dahil olmak üzere spesifik örnekleri olan bu doğal kauçuklar, yüksek saflıkta doğal kauçuklar ve epoksitlenmiş doğal kauçuklar, hidroksillenmiş doğal kauçuklar, hidrojene edilmiş doğal kauçuklar gibi değiştirilmiş doğal kauçuklar ve genel olarak
25 lastik endüstrisinde kullanılan aşılı doğal kauçuklar bulunur. Bunlardan SMR 20, STR 20 ve RSS #3 üniform kalite ve yüksek kullanılabilirlik açısından tercih edilir.

Doğal kauçuklar tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

SBR'ler genel olarak lastik uygulamalarında kullanılan herhangi biri olabilir. Spesifik
30 olarak, ağırlıkça % 0.1 ila % 70 arasında bir stiren içeriğine sahip olan kauçuklar tercih edilir ve stiren içeriği, daha tercihen ağırlıkça % 5 ila % 50 arasında ve daha da tercihen ağırlıkça % 15 ila % 35 arasındadır. Ayrıca, kütlece % 0.1 ila % 60 arasında

bir vinil içeriğe sahip olan kauçuklar tercih edilir ve daha fazla tercihen kütlece % 5 ila % 60 arasında vinil içeriği bulunur.

SBR'lerin ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (Mw) tercihen 100.000 ila 2.500.000 arasında, daha tercihen 150.000 ila 2.000.000 arasında ve daha da tercihen 200.000 ila 1.500.000 arasındadır. Bu moleküler ağırlık, işlenebilirliğin ve mekanik gücün aynı anda karşılanmasını sağlar.

Bu tarifnamede, ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülen bir polistiren eşdeğeri ağırlık ortalamalı molekül ağırlığıdır.

Buluştaki kullanılan SBR'ler, diferansiyel termal analiz ile ölçüldüğü gibi, tercihen -95 ila 0 °C ve daha tercihen - 95 ila - 5 °C arası bir cam geçiş sıcaklığına sahiptir. Cam geçiş sıcaklığı yukarıdaki aralıkla sınırlandırıldığında, SBR'nin viskozitesi kauçuğun kolay elleçlenmesini sağlar.

Buluştaki kullanılacak SBR, stiren ve bütadien kopolimerize edilerek elde edilebilir. SBR üretim süreci özellikle sınırlı değildir ve herhangi bir emülsiyon polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, gaz fazı polimerizasyonu ve yığın polimerizasyonu olabilir. Bu üretim işlemlerinden, emülsiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu tercih edilir.

Bir emülsiyon polimerize stiren bütadien kauçuğu (bundan sonra E- SBR olarak da yazılacaktır) bilinen ya da bilinen olduğu addedilen normal bir emülsiyon polimerizasyonu işlemi ile üretilebilir. Örnek olarak, bu tür bir kauçuk, önceden belirlenmiş miktarlarda stiren ve bütadien monomerlerinin, emülsiyonlaştırıcı varlığında emülsifleştirilmesi ve dağıtılması ile radikal bir polimerizasyon başlatıcısı ile monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu yoluyla elde edilebilir.

Bir çözelti polimerize edilmiş stiren bütadien kauçuğu (bundan sonra da S- SBR olarak da yazılır) normal bir çözelti polimerizasyonu işlemi ile üretilebilir. Örnek olarak, stiren ve bütadien, isteğe bağlı olarak arzu edildiği gibi bir polar bileşik varlığında isteğe bağlı olarak anyonik polimerleşmeyi katalize edebilen bir aktif metal ile bir çözücü içinde polimerize edilir.

Solvent örnekleri arasında n- bütan, n- pentan, izopentan, n- heksan, n- heptan ve izoktan gibi alifatik hidrokarbonlar; siklopentan, siklo heksan ve metilsiklopentan gibi alisiklik hidrokarbonlar; ve benzen ve toluen gibi aromatik hidrokarbonlar bulunur. Genellikle solventin, monomer konsantrasyonunun kütle olarak % 1 ila % 50 arasında

olacağı bir miktarda kullanılması tercih edilir.

Anyonik polimerizasyonu katalize edebilen aktif metallerin örnekleri arasında lityum, sodyum ve potasyum gibi alkali metaller; berilyum, magnezyum, kalsiyum / stronsiyum ve baryum gibi toprak alkali metaller; ve lantanot, lantan ve neodim gibi nadir toprak metalleri bulunur. Bu aktif metallerden alkali metaller ve toprak alkali metaller tercih edilir ve alkali metaller daha çok tercih edilir. Alkali metallerden organoalkali metal bileşikleri daha çok tercih edilir.

Organoalkali metal bileşiklerinin örnekleri arasında n- bütillityum, sek- bütillityum, t- bütillityum, heksillityum, fenillityum ve stilbenelityum gibi organomonolityum bileşikleri; dilithiometan, 1,4- dilithiobutan, 1,4- dilithio- 2- etilsiklo heksan ve 1,3,5- trilitiobenzen gibi çok fonksiyonlu organolityum bileşikleri; sodyum naftalen ve potasyum naftalen yer alır. Özellikle, organolityum bileşikleri tercih edilir ve organomonolityum bileşikleri daha çok tercih edilir. Organoalkali metal bileşiklerinin kullanım miktarı, istenen S- SBR moleküler ağırlığına göre uygun şekilde belirlenebilir.

Organoalkali metal bileşiği, dibutilamin, diheksilamin ya da dibenzilamin gibi ikincil bir amin ile reaksiyona sokularak organoalkali metal amid formunda kullanılabilir.

Polar bileşikler, bileşikler anyonik polimerizasyon reaksiyonunu devre dışı bırakmadığı ve genellikle bütadien gruplarının mikro- yapısını kontrol etmek ve kopolimer zincirlerinde stiren dağılımını kontrol etmek amacıyla kullanılmadığı sürece özellikle sınırlandırılmış değildir. Örnekler arasında dibutil eter, tetrahidrofuran ve etilen glikol dietil eter gibi eter bileşikleri; tetrametiletilediamin ve trimetilamin gibi tersiyer aminler; alkali metal alkoksitler ve fosfin bileşikleri yer alır.

Polimerizasyon reaksiyonunun sıcaklığı genellikle - 80 ila 150 °C arasında, tercihen 0 ila 100 °C arasında ve daha çok tercihen 30 ila 90 °C arasındadır. Polimerizasyon modu kesikli ya da sürekli olabilir. Stiren ve bütadienin rastgele kopolimerize edilebilirliğini arttırmak amacıyla, polimerizasyon sistemindeki stiren ve bütadienin spesifik bir bileşime sahip olması için reaksiyon sıvısına sürekli ya da aralıklı olarak stiren ve bütadien sağlanması tercih edilir.

Polimerizasyon reaksiyonu, bir polimerizasyon sonlandırıcı olarak metanol ya da izopropanol gibi bir alkol ilavesiyle sonlandırılabilir. Polimerizasyon reaksiyonunun sona ermesinden sonra, hedef S- SBR, çözücünün polimerizasyon çözeltisinden

doğrudan kurutma ya da buhar ile soyma gibi bir yöntemle ayrılmasıyla geri kazanılabilir. Polimerizasyon çözeltisi, çözücünün uzaklaştırılmasından önce bir şekillendirme yağı ile birlikte karıştırılabilir ve kauçuk, yağ ile şekillendirilmiş bir kauçuk olarak geri kazanılabilir.

- 5 SBR, buluşun avantajlı etkileri bozulmadığı sürece, fonksiyonel gruplar SBR'ye dahil edilerek elde edilen modifiye edilmiş bir SBR olabilir. Fonksiyonel grupların örnekleri arasında amino grupları, alkoksisisil grupları, hidroksil grupları, epoksi grupları ve karboksil grupları bulunur.

- Örnek olarak, modifiye edilmiş SBR, polimerizasyon sonlandırıcısının eklenmesinden önce, polimerin aktif uçları ile tepkimeye girebilen bir madde, örnek olarak kalay tetraklorür, tetrakloro silan, dimetildikloro silan, dimetildiitoksi silan, tetrametoksi silan, tetraetoksi silan, 3- aminopropiltrietoksi silan, tetraglisidil- 1,3-bisaminometilsiklo heksan ya da 2,4- tolilen diizosiyanat gibi bir bağlama maddesi; 4,4'- bis (dietilamino) benzofenon ya da N- vinilpirolidon gibi zincir ucu değiştirici bir madde ya da JP- A- 2011- 132298'de tarif edilen değiştirici maddelerden herhangi biri ilave edilerek üretilebilir.

Modifiye edilmiş SBR'de fonksiyonel gruplar, polimer uçlarına ya da polimer yan zincirlerine yerleştirilebilir.

- Bütadien kauçuklarının örnekleri arasında, titanyum tetrahalid- trialkylalüminyum sistemleri, dietilalüminyum klorür- kobalt sistemleri, trialkilalüminyum- bor triflorür- nikel sistemleri ve dietilalüminyum klorür- nikel sistemleri gibi Ziegler katalizörleri ile polimerize edilmiş, ticari olarak temin edilebilen bütadien kauçukları; lantanoid, trietilalüminyum- organik asit, neodim- Lewis asit sistemleri gibi nadir toprak metal katalizörleri; ya da S- SBR'lere benzer şekilde organoalkali metal bileşikler yer alır.
- 25 Ziegler- katalizli bütadien kauçukları, yüksek cis içeriğine sahip oldukları için tercih edilir. Lantanoid nadir toprak metal katalizörleri kullanılarak elde edilen ultra yüksek cis bütadien kauçuklarının kullanımı yapılabilir.

- Bütadien kauçuklarındaki vinil içeriği tercihen kütlece % 50'den, daha tercihen kütlece % 40'tan ve yine daha tercihen kütlece % 30'dan fazla değildir. Vinil içeriği kütlece % 50'yi aşarsa, yuvarlanma direnci performansı düşme eğilimi gösterir. Vinil içeriğinin alt sınırı, özellikle sınırlandırılmış değildir. Cam geçiş sıcaklığı, vinil içeriğe bağlı olarak değişmekle birlikte, tercihen - 40 °C'den daha fazla değildir ve daha çok

tercihen - 50 °C'den fazla değildir.

Bütadien kauçuklarının ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (Mw) tercihen 90.000 ila 2.000.000 arasında, daha tercihen 150.000 ila 1.500.000 arasındadır. Bu Mw, yüksek işlenme yeteneği ve mekanik mukavemet elde edilmesini sağlar.

- 5 Buluşun avantajlı etkileri bozulmadığı sürece, bütadien kauçukları çok işlevli değiştiriciler, örnek olarak, kalay tetraklorür, silisyum tetraklorür, molekülde bir epoksi grubuna sahip alkok silanlar ya da amino grubu içeren alkoksi silanlar kullanılarak sunulan dallanmış kısmi yapılara ya da polar fonksiyonel gruplara sahip olabilirler.

- 10 İzopren kauçuklarının örnekleri arasında, titanyum tetrahalid- trialkylalüminyum sistemleri, dietilalüminyum klorür- kobalt sistemleri, trialkilalüminyum- bor triflorür- nikel sistemleri ve dietilalüminyum klorür- nikel sistemleri gibi Ziegler katalizörleri ile polimerize edilmiş, ticari olarak temin edilebilen izopren kauçukları; lantanoid, trietilalüminyum- organik asit, neodim- Lewis asit sistemleri gibi nadir toprak metal katalizörleri; ya da S- SBR'lere benzer şekilde organoalkali metal bileşikleri yer alır.
- 15 Ziegler- katalizli izopren kauçukları, yüksek cis içeriğine sahip oldukları için tercih edilir. Lantanoid nadir toprak metal katalizörleri kullanılarak elde edilen ultra yüksek cis izopren kauçuklarının kullanımı yapılabilir.

- İzopren kauçuklarındaki vinil içeriği tercihen kütlece % 50'den, daha tercihen kütlece % 40'tan ve yine daha tercihen kütlece % 30'dan fazla değildir. Vinil içeriği kütlece % 20 50'yi aşarsa, yuvarlanma direnci performansı düşme eğilimi gösterir. Vinil içeriğinin alt sınırı, özellikle sınırlandırılmış değildir. Cam geçiş sıcaklığı, vinil içeriğe bağlı olarak değişmekle birlikte, tercihen - 20 °C'den daha fazla değildir ve daha çok tercihen - 30 °C'den fazla değildir.

- İzopren kauçuklarının ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (Mw) tercihen 90.000 ila 25 2.000.000 arasında, daha tercihen 150.000 ila 1.500.000 arasındadır. Bu Mw, yüksek işlenme yeteneği ve mekanik mukavemet elde edilmesini sağlar.

- Buluşun avantajlı etkileri bozulmadığı sürece, izopren kauçukları çok işlevli değiştiriciler, örnek olarak, kalay tetraklorür, silisyum tetraklorür, molekülde bir epoksi grubuna sahip alkok silanlar ya da amino grubu içeren alkoksi silanlar kullanılarak 30 sunulan dallanmış kısmi yapılara ya da polar fonksiyonel gruplara sahip olabilirler.

[Modifiye edilmiş dien kauçukları (B)]

- Buluşa uygun kauçuk bileşiminde kullanılan modifiye edilmiş dien kauçuğu (B), polimeri oluşturan tüm monomer birimlerine göre kütlece % 50'den az olmayan bir izopren birim içeriğine ve 25.000 ila 120.000 arası bir ağırlık ortalamalı molekül ağırlığına (Mw) sahip olan bir sıvı polimerdir. Modifiye kauçuk, modifiye edilmemiş bir
- 5 sıvı dien kauçuğuna (B') modifiye edici bir madde ilave edilerek elde edilir ve ilave edilen modifiye edici maddenin miktarı, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B')
- 10 ' kütlece 100 parçası başına kütlece 3 ila 40 parça arasındadır. Modifiye edilmiş dien kauçuğunda (B), modifiye edici maddeden türetilen fonksiyonel grupların ortalama sayısı polimerin molekülü başına 15 ila 80 arasındadır. Buluşun kauçuk bileşiminde,
- 15 modifiye edilmiş dien kauçuk (B) daha sonra tarif edilen bir dolgu malzemesi (C) için yüksek bir benzeşime sahiptir ve dolgu malzemesinin (C) kauçuk bileşimi içinde mükemmel bir şekilde dağılmasını sağlar. Ayrıca, modifiye dien kauçuğunun (B) eklenmesi, elde edilebilir kauçuk bileşiminin mükemmel çapraz bağlanabilirlik sergilemesini sağlar. Dahası, elde edilebilir kauçuk bileşimi, sadece çekme kopma
- 20 mukavemeti ve aşınma direnci gibi mükemmel mekanik özellikler sergileyen, aynı zamanda, örnek olarak araba lastikleri ya da benzerlerinde kullanıldığında, direksiyon stabilitesi ile buzda kavrama performansında eşzamanlı geliştirmeler ve ayrıca yuvarlanma direnci performansında da bir gelişme elde eden çapraz bağlanmış ürünler verebilir.
- 25 Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğu (B) için bir hammadde görevi gören modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B'), polimeri oluşturan tüm monomer birimlerine göre kütlece % 50'den az olmayan bir miktarda izopren birimleri içerir. İzopren birimi içeriği, tercihen sıvı dien kauçuğunu (B') oluşturan tüm monomer birimlerine göre kütlece % 60 ila 100 arasında ve daha tercihen kütlece % 70 ila 100 arasındadır.
- 30 İzopren birimlerine ek olarak, sıvı dien kauçuğu (B'), izopren dışındaki konjuge dien (b1) birimleri, ve aromatik vinil bileşiği (b2) birimleri gibi başka monomer birimlerini içerebilir.
- Konjuge dienlerin (b1) örnekleri arasında, bütadien, 2,3- dimetilbutadien, 2-fenilbutadien, 1,3- pentadien, 2- metil- 1, 3- pentadien, 1,3- heksadien, 1,3- oktadien, 1,3- sikloheksadien bulunmaktadır, 2- metil- 1, 3- oktadien, 1, 3,7- oktatrien, mirsen ve kloropren yer alır. Bu konjuge dienler (b1) arasında, butadien tercih edilir. Konjuge dienler tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

Aromatik vinil bileşiklerinin (b2) örnekleri arasında stiren, α - metilstiren, 2- metilstiren, 3- metilstiren, 4- metilstiren, 4- propilstiren, 4- t- butilstiren, 4- sikloheksilstiren, 4- dodesilstiren, 2,4- dimetilstiren, 2,4- diizopropilstiren, 2,4,6- trimetilstiren, 2- etil- 4- benzilstiren, 4- (fenilbütül) stiren, 1- vinilnaftalen, 2- vinilnaptalen, vinilpiren, N, N- dietil- 4- aminoetilstiren, vinilpiridin, 4- metoksistiren, monoklorostiren, diklorostiren ve divinilbenzen yer alır. Bu aromatik vinil bileşiklerden stiren, α - metilstiren ve 4- metilstiren tercih edilir.

5

10

Modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunda (B'), izopren birimlerin dışındaki monomer birimlerinin içeriği, tercihen kütlece % 50'den fazla değildir, daha çok tercihen kütlece % 40'tan fazla değildir ve yine daha da çok tercihen kütlece % 30'dan fazla değildir. Örnek olarak vinil aromatik bileşik (b2) birimlerinin içeriği yukarıdaki aralık dahilindeyse, kauçuk bileşiminin işlenebilirliği artırılma eğilimindedir.

15

Modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B') tercihen izopren ve isteğe bağlı olarak izopren dışında ilave monomerler, örnek olarak emülsiyon polimerizasyonu ya da çözelti polimerizasyonu gibi bir işlemle polimerleştirilerek elde edilen bir polimerdir.

20

Emülsiyon polimerizasyonu, bilinen bir işlem ya da bilindiği kabul edilen bir işlem olabilir. Örnek olarak, önceden belirlenmiş miktarda konjuge dien içeren monomerler emülsifiye edilebilir ve bir emülsiyonlaştırıcı varlığında dağıtılabilir ve bir radikal polimerizasyon başlatıcısı kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu yapılabilir.

25

Emülsiyonlaştırıcıların örnekleri arasında 10 ya da daha fazla karbon atomuna sahip uzun zincirli yağ asidi tuzları ve rosin asit tuzları bulunur. Uzun zincirli yağ asidi tuzlarının örnekleri arasında potasyum tuzları ve kaprik asit, lorik asit, miristik asit, palmitik asit, oleik asit ve stearik asit gibi yağ asitlerinin sodyum tuzları bulunur.

Genellikle, bir dağıtıcı olarak su kullanılır. Dağıtıcı, polimerizasyon sırasındaki stabilite bozulmadığı sürece metanol ya da etanol gibi suda çözünür bir organik solvent içerebilir.

30

Radikal polimerizasyon başlatıcıların örnekleri arasında amonyum persülfat ve potasyum persülfat, organik peroksitler ve hidrojen peroksit gibi persülfat tuzları bulunur.

Elde edilebilir modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B') molekül ağırlığını kontrol etmek için bir zincir transfer maddesi kullanılabilir. Zincir transfer maddelerinin örnekleri arasında, t- dodesilmerkaptan ve n- dodesilmerkaptan gibi merkaptanları;

karbon tetraklorür, tiyoglikolik asit, diterpen, terpinolen p- terpinen ve a- metilstiren dimer yer alır.

Emülsiyon polimerizasyonunun sıcaklığı, örnek olarak kullanılan radikal polimerizasyon başlatıcısının tipine uygun olarak seçilebilir. Sıcaklık genellikle 0 ila 100 °C arasında, ve tercihen 00 ila 60 °C arasındadır. Polimerizasyon modu sürekli ya da kesikli olabilir.

Polimerizasyon reaksiyonu, bir polimerizasyon sonlandırıcısının ilave edilmesiyle sonlandırılabilir. Polimerizasyon sonlandırıcılarının örnekleri arasında, izopropilhidroksilamin, dietilhidroksilamin ve hidroksilamin gibi amin bileşikler, hidrokinon ve benzokinon gibi kinon bileşikler ve sodyum nitrit yer alır.

Polimerizasyon reaksiyonunun sonlandırılmasını, gerektiğinde bir antioksidan ilavesi izleyebilir. Polimerizasyon reaksiyonunun sona ermesinden sonra, elde edilen lateks, gerektiği gibi reaksiyona girmemiş monomerlerden temizlenir ve sıvı dien kauçuğu (B'), isteğe bağlı olarak, koagüle edilmiş sistemin pH'ını öngörülen bir değerde kontrol etmek için nitrik asit ya da sülfürik asit gibi bir asitle birlikte, sodyum klorür, kalsiyum klorür ya da potasyum klorür gibi bir koagüle tuz ilave edilerek koagüle edilir. Daha sonra dağıtıcı çözücüsü ayrılır, böylece polimer geri kazanılır. Sonra, polimer su ile yıkanır, kurutulur ve kurutulur. Bu şekilde, sıvı dien kauçuğu (B') elde edilebilir. Koagülasyon işlemi sırasında, lateks, gerektiği şekilde bir şekillendirme yağının emülsifiye edilmiş bir dağılımı ile birlikte karıştırılabilir ve modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B') yağ ile şekillendirilmiş bir kauçuk olarak geri kazanılabilir.

Çözelti polimerizasyonu, bilinen bir işlem ya da bilindiği kabul edilen bir işlem olabilir. Örnek olarak, konjuge dien dahil olmak üzere monomerler, bir Ziegler katalizörü, bir metalosen katalizörü ya da bir aktif metal ya da isteğe bağlı olarak arzu edilen bir polar bileşiğin varlığında anyonik polimerleşmeyi katalize edebilen bir aktif metal bileşiği olan bir çözücü içinde polimerize edilir.

Solvent örnekleri arasında n- bütan, n- pentan, izopentan, n- heksan, n- heptan ve izoktan gibi alifatik hidrokarbonlar; siklopentan, siklo heksan ve metilsiklopentan gibi alisiklik hidrokarbonlar; ve benzen, toluen ve ksilen gibi aromatik hidrokarbonlar bulunur.

Anyonik polimerizasyonu katalize edebilen aktif metallerin örnekleri arasında lityum, sodyum ve potasyum gibi alkali metaller; berilyum, magnezyum, kalsiyum,

stronsiyum ve baryum gibi toprak alkali metaller; ve lantanotan, lantan ve neodim gibi nadir toprak metalleri bulunur.

Anyonik polimerleşmeyi katalize edebilen aktif metallere, alkali metaller ve toprak alkali metaller tercih edilir ve alkali metaller daha çok tercih edilir.

- 5 Anyonik polimerleşmeyi katalize edebilen tercih edilen aktif metal bileşikler organoalkali metal bileşikleridir. Organoalkali metal bileşiklerinin örnekleri arasında, metillityum, etillityum, n- bütillityum, sec- bütillityum, t- bütillityum, heksillityum, fenillityum ve stilbenelityum gibi organomonolityum bileşikler; dilitiyometan, dilitiyonaftalen, 1,4- dilitiobütan, 1,4- dilitio- 2- etilsiklo heksan ve 1,3,5- trilitiobenzen
10 gibi çok fonksiyonlu organolityum bileşikler; sodyum naftalen ve potasyum naftalen yer alır. Bu organoalkali metal bileşiklerinden, organolityum bileşikler tercih edilir ve organomonolityum bileşikler daha çok tercih edilir.

- Organoalkali metal bileşiklerinin kullanıldığı miktar, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B ') ve modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) eriyik viskoziteleri ve
15 moleküler ağırlıkları gibi faktörlere uygun olarak belirlenebilir. Genellikle, bu tür bileşiklerin miktarı, konjuge dien de dahil olmak üzere tüm monomerlerin kütlesine göre 100 parça başına kütleye 0.01 ila 3 parçadır.

Organoalkali metal bileşiği, dibutilamin, diheksilamin ya da dibenzilamin gibi ikincil bir amin ile reaksiyona sokularak organoalkali metal amid formunda kullanılabilir.

- 20 Polar bileşikler genellikle, anyonik polimerizasyon reaksiyonunu etkisiz hale getirmeden, konjuge dien gruplarının mikro yapılarını kontrol etmek amacıyla kullanılır. Polar bileşiklerin örnekleri arasında dibutil eter, tetrahidrofuran ve etilen glikol dietil eter gibi eter bileşikler; tetrametiletilediamin ve trimetilamin gibi tersiyer aminler; alkali metal alkoksitler ve fosfin bileşikler yer alır. Polar bileşikler genellikle 1
25 mol organoalkali metal bileşiğine göre 0.01 ila 1000 mol miktarında kullanılır.

Çözelti polimerizasyonunun sıcaklığı genellikle - 80 ila 150 °C arasında, tercihen 0 ila 100 °C arasında ve daha çok tercihen 10 ila 90 °C a rasındadır. Polimerizasyon modu kesikli ya da sürekli olabilir.

- Polimerizasyon reaksiyonu, bir polimerizasyon sonlandırıcının ilave edilmesiyle
30 sonlandırılabilir. Polimerizasyon sonlandırıcılarının örnekleri, metanol ve izopropanol gibi alkoller içerir. Modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B '), polimerizasyon reaksiyon sıvısının, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B') çökeltmesi için

metanol gibi zayıf bir çözücünün içine dökülmesi ile ya da polimerizasyon reaksiyon sıvısının suyla yıkanması ve ardından ayrıştırılması ve kurutulması ile izole edilebilir.

Yukarıda tarif edilen modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B ') üretilmesine yönelik işlemlerden, çözelti polimerizasyonu işlemi özellikle tercih edilir.

- 5 Yukarıda tarif edildiği gibi elde edilen modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B '), daha sonra tarif edilen fonksiyonel gruplarla doğrudan modifikasyona tabi tutulabilir ya da sıvı dien kauçuğunda bulunan doymamış bağların en azından bir kısmı hidrojene edildikten sonra modifiye edilebilir.

- 10 Modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B '), çeşitli fonksiyonel gruplarla, modifiye edilmiş dien kauçuğuna (B) dönüştürülür. Fonksiyonel grupların örnekleri arasında amino grupları, amid grupları, imino grupları, imidazol grupları, üre grupları, alkoksil grupları, hidroksil grupları, epoksi grupları, eter grupları, karboksil grupları, karbonil grupları, merkaptto grupları, izosiyanat grupları, nitril grupları, asit anhidrid bulunur. karboksilik anhidrit grupları, dikarboksilik asit monoester grupları ve 15 dikarboksilik asit monoamid grupları gibi gruplar yer alır.

Örnek olarak, modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğu (B), polimerizasyon sonlandırıcısının eklenmesinden önce, polimerin aktif uçları ile modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğuna (B ') reaksiyona girebilen bir modifiye edici madde ilave edilerek üretilir.

- 20 Bu tür modifiye edici maddelerin örnekleri arasında kalay tetraklorür, dibütiltin klorür, tetrakloro silan, dimetildikloro silan, dimetiletoksi silan, tetrametoksi silan, tetraetoksi silan, 3- aminopropiltrietoksi silan, tetraglisidil- I, 3- bisaminometilsiklo heksan ve 2,4- tolilen diizosiyanat gibi birleştirme maddeleri olarak kategorize edilenler, 4,4'- bis (dietilamino) benzofenon, N- vinilpirrolidon, N- metilpirrolidon, 4- 25 dimetilaminobenzilidenililin ve dimetilimidazolidinon gibi polimer ucu modifiye edici maddeler olarak kategorize edilenler, ve JP- A- 2011- 132298'de tarif edilenler gibi diğer modifiye edici maddeler yer alır.

- Özellikle, mevcut buluşta kullanılan modifiye edilmiş dien kauçuğu (B) tercihen, doymamış bir karboksilik asit ve/ veya doymamış bir karboksilik asit türevinin, izole 30 edilmiş modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğuna (B ') modifiye edici madde olarak eklendiği aşı reaksiyonu ile üretilen bir modifiye edilmiş dien kauçuğudur. Bu şekilde modifiye edilmiş bir kauçuk, kauçuğun dolgu malzemeleri için arttırılmış bir benzeşim

sağlaması bakımından avantajlıdır.

Doymamış karboksilik asitlerin örnekleri arasında maleik asit, fumarik asit, itakonik asit ve (met) akrilik asit yer alır.

Doymamış karboksilik asit türevlerinin örnekleri arasında, maleik anhidrid ve itakonik anhidrid gibi doymamış dikarboksilik asit anhidritleri; maleik asit monoesterleri, itakonik asit monoesterleri ve fumarik asit monoesterleri gibi doymamış dikarboksilik asit monoesterleri; glisidil (met) akrilat ve hidroksietil (met) akrilat gibi (met) akrilat esterleri; maleik asit monoamitler, itakonik asit monoamitler ve fumarik asit monoamitler gibi doymamış dikarboksilik asit monoamidleri; ve maleik asit imidleri ve itakonik asit imidleri gibi doymamış karboksilik asit imidleri yer alır.

Ekonomik verimlilik açısından ve buluşa uygun kauçuk bileşiminin ve çapraz bağlanmış ürünlerin istenen özellikleri sergilemesini sağlamak için modifiye edilmiş dien kauçuğu (B) tercihen, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğuna (B ') modifiye edici madde olarak doymamış bir dikarboksilik asit anhidrit, doymamış bir dikarboksilik asit monoester ya da doymamış bir dikarboksilik asit monoamid eklenerek elde edilen ve en az bir tanesi karboksilik anhidrit grupları, dikarboksilik asit monoester grupları ve dikarboksilik asit monoamid gruplarından seçilen modifiye edici maddelerden türetilen fonksiyonel gruplara sahip olan modifiye edilmiş dien kauçuğudur. Daha tercihen, modifiye edilmiş dien kauçuğu (B), modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğuna (B ') modifiye edici madde olarak maleik anhidrit, maleik asit monoester ya da maleik asit monoamid ilave edilerek elde edilen ve en az bir tanesi maleik anhidrit grupları, süksinik anhidrit grupları, maleik asit monoester grupları, süksinik asit monoester grupları, maleik asit monoamid grupları ve süksinik asit monoamid grupları arasından seçilen modifiye edici maddeden türetilen fonksiyonel gruplara sahip olan modifiye edilmiş dien kauçuğudur.

Modifiye edici madde, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğuna (B') bir sınırlama olmaksızın, herhangi bir yöntemle verilebilir. Örnek olarak, doymamış bir karboksilik asit ya da bunun bir türevi ve ayrıca gerektiği gibi radikal bir katalizör, sıvı dien kauçuğuna ilave edilebilir ve karışım, bir organik çözücü varken ya da yokken ısıtılabilir.

Örnek olarak, yukarıdaki metotta kullanılan organik çözücü genellikle bir hidrokarbon çözücü ya da bir halojenli hidrokarbon çözücüdür. Bu organik çözücülerden n- bütan,

n- heksan, n- heptan, siklo heksan, benzen, toluen ve ksilen gibi hidrokarbon çözücüler tercih edilir.

Yukarıdaki metotta kullanıma yönelik radikal katalizörlerin örnekleri arasında di- s- butil peroksidikarbonat, t- amil peroksipivalat, t- amil peroksi- 2- etil heksanoat ve azobizobütronitril yer alır. Bu radikal katalizörler arasında, azobütironitril tercih edilir.

Yan reaksiyonları baskılamak gibi yönleri açısından, modifiye edici maddenin yukarıdaki metoda göre ilave reaksiyonu sırasında bir antioksidan eklenebilir.

Bir yapılanmada, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B '), karboksilik anhidrit gruplarına sahip olan modifiye edilmiş bir sıvı dien kauçuğu oluşturmak üzere yukarıda tarif edilen şekilde doymamış bir karboksilik asit anhidrit ile reaksiyona sokulabilir, ve bundan sonra, modifiye edilmiş dien kauçuğu, dikarboksilik asit monoester gruplarına sahip olan bir modifiye edilmiş dien kauçuğu ya da modifiye edilmiş dien kauçuğu (B) olarak dikarboksilik asit monoamid gruplarına sahip olan modifiye edilmiş bir sıvı dien kauçuğu oluşturmak üzere bir alkol, amonyak ya da bir amin ile reaksiyona sokulabilir.

Modifiye edilmiş dien kauçuğuna (B) eklenen modifiye edici madde miktarı, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B ') kütlece her 100 parçası başına kütlece 3 ila 40 parça arasında, ve tercihen kütlece 3 ila 35 parça arasında, daha tercihen kütlece 3 ila 30 parça arasında ve daha da tercihen kütlece 3 ila 20 kısım arasındadır. Eklenen modifiye edici madde miktarı, kütlece 40 parçadan büyükse, elde edilebilir çapraz bağlanmış ürünler zayıf uzama ve düşük gerilme mukavemetine sahip olma eğilimindedir. Kütlece 3 parçadan daha küçük bir miktarda eklenirse, modifiye edici madde, gerilme kopma mukavemetini ve elde edilebilir çapraz bağlanmış ürünlerin aşınma direncini arttırmada yeterli etki sağlamaz, ve aynı zamanda, lastik ya da benzeri olarak kullanılan çapraz bağlanmış ürünlerin direksiyon stabilitesi, buz tutuş performansı ve yuvarlanma direnci performansında yeterli gelişmeyi sağlamakta başarısız olur. Modifiye edilmiş dien kauçuğuna (B) verilen modifiye edici madde miktarı, daha sonra tarif edilen modifiye edici maddenin asit değerine dayanarak hesaplanabilir ya da bir kızılötesi spektrometre ya da bir nükleer manyetik rezonans spektrometresi gibi çeşitli analiz edicilerle belirlenebilir.

Modifiye edici maddeden türetilen fonksiyonel grupların ortalama sayısı, modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) molekülü başına 15 ila 80 arasında, tercihen 15 ila 75

arasında ve daha da tercihen 15 ila 70 arasındadır. Bu ortalama fonksiyonel grup sayısı, daha sonra elde edilebilir kauçuk bileşiminde tarif edilen bir dolgu malzemesinin (C) dağılılabirliğinin arttırılmasını sağlar ve sonuç olarak bileşim, örnek olarak, direksiyon dengesi, buz tutuş performansı ve yuvarlanma direnci performansı gibi iyi performanslara sahip araba lastikleri lastikler gibi çapraz bağlanmış ürünler verebilir.

Ayrıca, kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmış ürünleri, gerilme kopma mukavemeti ve aşınma direnci gibi özelliklerde de geliştirmeler elde eder. Özellikle buz tutuş performansı gerektiren uygulamalarda kullanım için, ortalama fonksiyonel grup sayısı tercihen 15 ila 50 arasında ve daha çok tercihen 15 ila 30 arasındadır.

Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) molekülü başına ortalama fonksiyonel grup sayısı, aşağıda tarif edilen fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı (g/ eşd) ve modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) stiren eşdeğer sayısal ortalamalı molekül ağırlığından (M_n) hesaplanabilir.

(Molekül başına ortalama fonksiyonel grup sayısı) = $\frac{[(\text{Sayısal ortalamalı molekül ağırlığı } M_n) / (\text{Stiren biriminin molekül ağırlığı}) \times (\text{İzopren ve izopren dışındaki isteğe bağlı monomerlerin ortalama molekül ağırlığı})]}{(\text{Fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı})}$

Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı, tercihen 200 ila 5.500 g / eşd. arasında, daha tercihen 250 ila 4500 g / eşd. arasında, ve daha da tercihen 300 ila 3000 g / eşd. arasındadır. Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) bu fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı, bir dolgu malzemesinin (C) elde edilebilir kauçuk bileşimindeki dağılılabirliğinin arttırılmasını sağlar ve sonuç olarak bileşim, örnek olarak direksiyon stabilitesi, buz tutuş performansı ve yuvarlanma direnci performansı gibi iyi performanslara sahip araba lastikleri gibi çapraz bağlı ürünler verebilir. Ayrıca, kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmış ürünleri, gerilme kopma mukavemeti ve aşınma direnci gibi özelliklerde de geliştirmeler elde eder. Bu tarifnamede, fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı, bir fonksiyonel grup başına birbirine bağlanan izopren ve izopren dışındaki isteğe bağlı monomerlerin kütlesini gösterir. Fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı, fonksiyonel gruplara atanan tepe alanı alanının, $^1\text{H-NMR}$ ya da $^{13}\text{C-NMR}$ kullanılarak polimer ana zincirlerine atanan bir tepe alanına oranından ya da daha sonra tarif edilecek olan asit değer ölçümü gibi bir teknikle hesaplanabilir.

Modifiye edilmiş dien kauçuğuna (B) eklenen modifiye edici maddenin reaksiyon oranı, % 40 ila 100 mol arasında, tercihen % 60 ila 100 mol arasında, daha çok tercihen % 80 ila 100 mol arasında ve daha da çok tercihen % 90 ila 100 mol arasındadır. İlave reaksiyon oranı bu aralık içinde olduğunda, elde edilebilir modifiye edilmiş dien kauçuğu (B), modifiye edici maddenin az miktarını ve modifiye edici maddeden türetilen düşük moleküler bileşikler içerir ve sonuç olarak, örnek olarak maleik anhidrit gibi asit bileşenleri tarafından küflerin kirletilmesi gibi kalıntı bileşiklerin neden olduğu olumsuz etkilerin daha verimli bir şekilde önlenmesi mümkündür. Örnek olarak, bir doymamış karboksilik asit ya da bir doymamış karboksilik asit türevi modifiye edici madde olarak kullanıldığında, bu tip bir modifiye edici maddenin ilave reaksiyon oranı, reaksiyona girmemiş modifiye edici maddenin miktarı, örnek olarak, modifiye numunenin asit değerlerinin yıkamadan önce ve sonra karşılaştırılması ile hesaplanarak belirlenebilir.

Modifiye edilmiş dien kauçuğunda (B), fonksiyonel gruplar polimer uçlarına ya da polimer yan zincirlerine yerleştirilebilir. Yerleştirme yerleri tercihen, çok sayıda fonksiyonel grubun kolayca eklenebileceği olgusu kapsamında polimer yan zincirleridir. Fonksiyonel gruplar tek bir türe ait olabilir ya da iki ya da daha fazla türün bir karışımı olabilir. Yani, modifiye edilmiş dien kauçuğu (B), tek tip modifiye edici madde ile ya da iki ya da daha fazla modifiye edici madde tipi ile modifiye edilebilir.

Modifiye edilmiş dien kauçuğuna (B) eklenen modifiye edici maddenin, doymamış dikarboksilik asit anhidritleri, doymamış dikarboksilik asit monoesterleri ve doymamış dikarboksilik asit monoamidleri gibi doymamış karboksilik asit türevlerinden herhangi biri olması durumunda modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) serbest karboksilik asit cinsinden asit değeri genellikle 15 ila 150 mg KOH arasında, tercihen 17 ila 140 mgKOH arasında ve daha çok tercihen 20 ila 130 mg KOH arasındadır.

Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) asit değeri, bir oksidasyon inhibitörü gibi safsızlıkları gidermek için bir numunenin metanolle (1 g numunenin başına 5 mL) dört kez yıkanması, numunenin 80 °C'de 12 saat boyunca vakumda kurutulması, 180 mL toluen ve 20 mL etanol ilavesiyle 3 g numunenin çözülmesi ve solüsyonun bir 0.1 N etanol potasyum hidroksit çözeltisi ile nötr hale getirilmesi belirlenebilir.

Belirli bir miktarda modifiye edici madde ile modifiye edilmiş ve ortalama fonksiyonel grup sayısına ve spesifik aralıklarda bir ilave reaksiyon oranına sahip olan yukarıda

açıklanan modifiye edilmiş dien kauçuğunu (B) üretmek için, modifiye edici maddenin ilave reaksiyonunun, yeterli bir reaksiyon süresi boyunca uygun bir reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmesi etkilidir. Örnek olarak, modifiye edici maddenin modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğuna (B ') eklendiği reaksiyon tercihen 100 ila 200 5 °C aralığında bir sıcaklıkta, ya da daha tercihen 120 °C ila 180 °C aralığında 3 ila 200 saat arasında, daha tercihen 4 ila 100 saat arasında ya da daha da tercihen 5 ila 50 saat arasında bir reaksiyon süresi boyunca gerçekleştirilir.

Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) 38 °C'de ölçülen eriyik viskozitesi tercih en 10 50 ila 3.000 Pa- s arasında, daha çok tercih edilen şekliyle 50 ila 2.000 Pa- s arasında ve daha da tercihen 50 ila 1.000 Pa- s arasındadır. Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) eriyik viskozitesi bu aralıkta olduğunda, işlem akış verimi artırılır ve iyi ekonomik verim elde edilir. Ayrıca, yukarıdaki eriyik viskozite, elde edilebilir kauçuk bileşiminin kolayca yoğrulmasını ve arttırılmış verimle işlenmesini sağlar. Mevcut buluşta, sıvı dien kauçuğunun (B) eriyik viskozitesi, 38 °C'de bir Brookfield 15 viskozimetresi ile ölçülen bir değerdir.

Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (Mw) 25.000 ila 120.000 arasında, tercihen 25.000 ila 100.000 arasında, daha tercihen 25.000 ila 90.000 arasında, yine daha çok tercihen 25.000 ila 80.000 arasında ve daha da tercihen 30.000 ila 70.000 arasındadır. Buluşta, sıvı dien kauçuğunun (B) Mw'si, 20 polistirenler göre jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülen bir ağırlık ortalamalı molekül ağırlığıdır. ...

Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) Mw'sinin yukarıdaki aralığı, işlem akış verimliliğinin arttırılmasını ve iyi ekonomik verimin elde edilmesini ve buluşun kauçuk bileşiminin iyi işlenebilirlik elde etmesini sağlar. Ayrıca, daha sonra açıklanan bir 25 dolgu malzemesinin (C) elde edilebilir kauçuk bileşimindeki dağılılırlığının arttırılmasını sağlar ve sonuç olarak bileşim, örnek olarak direksiyon stabilitesi, buz tutuş performansı ve yuvarlanma direnci performansı gibi iyi performanslara sahip araba lastikleri gibi çapraz bağlı ürünler verebilir. Dahası, kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmış ürünleri, gerilme kopma mukavemeti ve aşınma direnci gibi özelliklerde de 30 geliştirmeler elde eder. Buluşta, farklı molekül ağırlıklarına (Mw) sahip olan modifiye edilmiş sıvı dien kauçuklarının (B) iki ya da daha fazla türü kombinasyon halinde kullanılabilir.

Modifiye edilmiş dien kauçuğun (B) moleküler ağırlık dağılımı (M_w/M_n), tercihen 1.0 ila 8.0 arasında, daha tercihen 1.0 ila 5.0 arasında ve daha da tercihen 1.0 ila 3.0 arasındadır. Bu M_w/M_n , elde edilebilir modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) viskozitesinin küçük bir varyasyona sahip olması bakımından avantajlıdır.

- 5 Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) en yüksek pik moleküler ağırlığı (M_t) 25.000 ila 120.000 arasında, tercihen 25.000 ila 90.000 arasında, daha tercihen 25.000 ila 80.000 arasında ve daha da tercihen 30.000 ila 70.000 arasındadır. Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) bu M_t 'si, mevcut buluşun kauçuk bileşiminin iyi işlenebilirlik sergilemesini ve elde edilebilir kauçuk bileşimindeki bir dolgu malzemesinin (C)
- 10 dağılılabirliğinin artırılmasını ve sonuç olarak bileşim, örnek olarak, iyi yuvarlanma direnci performansına sahip araba lastikleri gibi çapraz bağlanmış ürünler verebilmesini sağlar. Ayrıca, kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmış ürünleri düşük geçiş özelliklerinde bir gelişme sağlar. Mevcut buluşta, sıvı dien kauçuğunun (B) M_t 'si, polistirenlere göre jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülen en yüksek pik
- 15 moleküler ağırlığıdır.

- Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) GPC ile ölçümü ile elde edilen bir GPC kromatogramında polimer bileşenlerine atanan pik noktalarının toplam alanının % 100 olması koşuluyla, molekül ağırlığı $M_t \times 1.45$ ya da daha yüksek olan polimer bileşenlerin oranı tercihen % 0 ila 20 aralığındadır. Böyle bir modifiye edilmiş dien
- 20 kauçuğunun (B) dahil edilmesi, mekanik mukavemet ve aşınma direnci gibi üstün özelliklere sahip olan ve yuvarlanma direnci performansında bir artış sağlayan çapraz bağlanmış ürünler verebilen bir kauçuk bileşimi ile sonuçlanır. Ayrıca, bu dahil edilme çapraz bağlanmış ürünlerin sertliğinin artırılmasını mümkün kılar. Her ne kadar bu etkilerin ayrıntılı nedenleri açık olmasa da, molekül ağırlığı $M_t \times 1.45$ ya da daha fazla
- 25 olan polimer bileşenlerinin, tipik olarak, bağlanmış ürünler gibi yan ürünlerden türetilen yüksek moleküler bileşenlerin yukarıdaki aralığı aşan bir oranda bulunmasının, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B) verimli bir şekilde modifikasyonunu engelleyen sterik engellemede bir artışa ve bunun sonucunda da polimere eklenen fonksiyonel grupların etkilerinin azalmasına neden olması
- 30 muhtemeldir.

Mekanik mukavemet, yuvarlanma direnci performansı ve sertlik açısından bakıldığında, molekül ağırlığı $M_t \times 1.45$ ya da daha yüksek olan polimer bileşenlerinin oranının tercihen % 0 ila 15 arasında ve daha çok tercihen % 0 ila 10 arasında

olması istenir. Mevcut buluşta, molekül ağırlığı $M_t \times 1.45$ ya da daha yüksek olan polimer bileşenlerinin oranı, daha sonra Örneklerde tarif edilen koşullar altında jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) tarafından kaydedilen bir GPC kromatogramında bu tür polimer bileşenlere atanan pik noktalarının, % 100 olarak alınan tüm polimer pik noktalarının alanına (GPC kromatogramı ve taban çizgisi ile çevrili alan) göre oranıdır.

Örnek olarak, bu kadar özel bir moleküler ağırlık dağılımına sahip olan modifiye edilmiş dien kauçuğu (B), modifiye edici maddenin ilave reaksiyonunu engelleyecek herhangi bir bileşeni yeterince çıkarmak için modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğunun (B') saflaştırılmasıyla üretilebilir. Saflaştırma, tercihen suyla ya da ılık suyla, metanol ya da aseton gibi bir organik çözücüyle ya da süper kritik akışkan karbondioksit ile yıkamaktır.

Spesifik moleküler ağırlık dağılımına sahip olan modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) üretilmesi için bir başka etkili yaklaşım, modifiye edici maddenin ilave reaksiyonu sırasında bir antioksidan ilave etmektir. Bu işlemde kullanılan antioksidanların tercih edilen örnekleri arasında 2, 6- di- t- butil- 4- metilfenol (BHT),

2,2' - metilenbis (4- metil- 6- t- butilfenol),

4,4'- tiyobis (3- metil- 6- t- butilfenol),

4,4'- butilidenbis (3- metil- 6- t- butilfenol) (AO- 40),

3,9- bis [1, l- dimetil- 2- [3- (3- t- butil- 4- hidroksi- 5- metilfenil) propiyoniloksi] etil] - 2,4,8,10- tetraoksaspiro [5.5] undekan (AO- 80), 2,4- bis [(oktiltiyo) metil] - 6- metilfenol (Irganox 1520L)

2,4- bis [(dodesiltiyo) metil] - 6- metilfenol (Irganox 1726), 2- [1- (2- hidroksi- 3,5- di- t- pentilfenil) etil] - 4,6- di- t- pentilfenil akrilat (Sumilizer GS),

2- t- butil- 6- (3- t- butil- 2- hidroksi- 5- metilbenzil) - 4- metilfenil akrilat (Sumilizer GM),

6- t- butil- 4- [3- (2,4,8,10- tetra- t- butildibenzo [d, f] [l, 3, 3] dioksifosfatpin- 6- iloksi) propil] - 2- metilfenol (Sumilizer GP), tris (2,4- di- t- butilfenil) fosfit (Irgafos 168), dioktadesil 3,3'- ditiobispropiyonat, hidrokinon, p- metoksifenol,

N- fenil- N' - (1,3- dimetilbütil) - p- fenilendiamin (Nocrac 6C), bis (2,2,6,6- tetrametil- 4- piperidil) sebakat (LA- 77Y), N, N dioktadesilhidroksilamin (Irgastab FS 042) ve bis

(4- t- oktilfenil) amin (Irganox 5057) yer alır. Antioksidanlar tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

Eklenen antioksidanların miktarı, modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu (B ') ya da modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) kütlege 100 parça başına kütlege 0.01 ila 10 parça arasında ve daha tercihen kütlege 0.1 ila 3 parça arasındadır.

Modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) cam geçiş sıcaklığı (Tg), izopren birimlerindeki vinil içeriği ve konjuge dien (bl) birimleri, konjuge dienin tipi (bl) ve konjuge dienler dışındaki monomerlerden türetilen birimlerin içeriği gibi faktörlere bağlı olarak değişkendir, ancak tercihen - 100 ila 10 °C arasında, da ha çok tercihen - 100 ila 0 °C arasında ve daha da tercihen - 100 ila - 5 °C arasındadır. Bu Tg, kauçuk bileşiminin iyi yuvarlanma direnci performansına sahip araba lastikleri gibi çapraz bağlanmış ürünler verebilmesini sağlar ve ayrıca viskozitedeki artışın bastırılmasını ve bileşimin kolayca idare edilmesini sağlar. Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğundaki (B) vinil içeriği tercihen kütlege % 99'dan fazla ve daha tercihen kütlege % 90'dan fazla değildir. Modifiye edilmiş sıvı dien kauçukları (B) tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

Sıvı dien kauçuğunda (B), kauçuk üretiminde kullanılan polimerizasyon katalizöründen türetilen katalizör kalıntısı içeriği, metal açısından tercihen 0 ila 200 ppm aralığındadır. Örnek olarak, sıvı dien kauçuğunun (B) üretimi için kullanılan polimerizasyon katalizörü, bir organolityum bileşiği gibi bir organoalkali metal olduğunda, katalizör kalıntısı muhtevasının tespit edildiği metal, lityum gibi alkali metaldir. Yukarıdaki katalizör kalıntısı içeriği, işleme ya da benzerleri sırasındaki yapışkanlıkta bir düşüşün önlenmesini ve buluşun kauçuk bileşiminin, ısı direnci ve lastiklerin yuvarlanma direnci performansındaki artışları sağlayan çapraz bağlanmış ürünleri vermesini sağlar. Sıvı dien kauçuğunun (B) üretiminde kullanılan polimerizasyon katalizöründen türetilen katalizör kalıntısı içeriği, metal olarak tercihen 0 ila 150 ppm arasında ve daha da tercihen 0 ila 100 ppm arasındadır. Katalizör kalıntısı içeriği, örnek olarak, polarize bir Zeeman atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülebilir.

Örnek olarak, sıvı dien kauçuğundaki katalizör kalıntısı içeriği, katalizör kalıntısını yeterince uzaklaştırmak için polimerizasyondan sonra sıvı dien kauçuğunun (B) saflaştırılması yoluyla yukarıdaki spesifik aralığa getirilebilir. Saflaştırma, tercihen

suyla ya da ılık suyla, metanol ya da aseton gibi bir organik çözücüyle ya da süper kritik akışkan karbondioksit ile yıkamaktır. Ekonomik açıdan bakıldığında, yıkama işlemlerinin sayısı tercihen 1 ila 20 kez arasında ve daha çok tercihen 1 ila 10 kez arasındadır. Yıkama sıcaklığı tercihen 20 ila 100 °C arasında ve daha çok tercihen 40 ila 90 °C' arasındadır. Polimerizasyon reaksiyonundan önce monomerler, polimerizasyonu inhibe edecek safsızlıkları gidermek için damıtma yoluyla ya da bir adsorbanla saflaştırılabilir. Bu saflaştırma, polimerizasyonun azaltılmış miktarda polimerizasyon katalizörü ile gerçekleşmesini sağlar, böylece katalizör kalıntı içeriğinin azaltılmasını mümkün kılar.

- 10 Buluşun kauçuk bileşiminde, modifiye edilmiş dien kauçuğunun (B) içeriği, katı kauçuğun (A) kütlece 100 parçası başına kütlece 0.1 ila 10 parça arasında ve tercihen kütlece 0.5 ila 10 parça arasında, daha fazla tercihen kütlece 1 ila 10 parça arasında ve yine daha tercihen kütlece 2 ila 10 parça arasındadır. Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) bu içeriği, kauçuk bileşiminin iyi işlenebilirlik sergilemesini ve örnek olarak kopma kopma mukavemeti gibi mekanik mukavemet ve aşınma direnci gibi mükemmel özelliklere sahip çapraz bağlı ürünler vermesini sağlar, ve ayrıca bileşimi kullanan lastikler gibi ürünlerin, direksiyon stabilitesi, buz kavrama performansı ve yuvarlanma direnci performansı gibi mükemmel performanslara ulaşmasını sağlar.

20 **[Dolgu malzemeleri(C)]**

- Buluşun kauçuk bileşiminde kullanılan dolgu malzemelerinin (C) örnekleri arasında karbon siyahları, silikalar, killer, mikalar, kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit, alüminyum hidroksit, baryum sülfat, titanyum oksitler, cam elyaflar, lifli dolgu malzemeleri ve cam balonlar. gibi inorganik dolgu malzemeleri, ve reçine parçacıkları, ağaç tozları ve mantar tozları gibi organik dolgu malzemeleri yer alır. Bu tür dolgu malzemelerinin dahil edilmesi, mekanik mukavemet, ısı direnci ve hava direnci gibi kauçuk bileşiminin özelliklerinde iyileştirmeler elde etmeyi, sertliği kontrol etmeyi ve kauçuk miktarını arttırmayı mümkün kılar.

- Mekanik mukavemet gibi özelliklerde iyileştirmeler elde etmek için, dolgu malzemeleri (C) olarak karbon siyahları ve silikalar tercih edilir.

Karbon siyahları örnekleri arasında fırın siyahları, kanal siyahları, termal siyahlar, asetilen siyahları ve Ketjen siyahları bulunur. Çapraz bağlama hızını ve mekanik

mukavemeti arttırma açısından, fırın siyahları yukarıdaki karbon siyahları arasında tercih edilir. Karbon siyahları tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

5 Dağılma, mekanik mukavemet ve sertlik gibi özelliklerde iyileştirmeler elde etmek için, karbon siyahlarının ortalama parçacık çapı tercihen 5 ila 100 nm arasında, daha çok tercihen 5 ila 80 nm arasında ve daha da çok tercihen 5 ila 7 nm arasındadır.

10 Ticari olarak temin edilebilen fırın siyahlarının örnekleri arasında Mitsubishi Chemical Corporation tarafından üretilen "DIABLACK" ve Tokai Carbon Co., Ltd. tarafından üretilen "SEAST" yer alır. Ticari olarak temin edilebilen asetilen siyahlarının örnekleri arasında Denka Company Limited tarafından üretilen "DENKA BLACK" yer alır.. Ticari olarak temin edilebilen Ketjen siyahlarının örnekleri arasında Lion Specialty Chemicals Co., Ltd. tarafından üretilen "ECP600JD" yer alır.

15 Katı kauçuğa (A) göre ıslanabilirlik ve dağılabilirlik gibi özelliklerdeki gelişmelere ulaşmak için, karbon siyahları nitrik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit ve bu asitlerin karışık asitleri gibi asitlerle muamele edilebilir, ya da hava varlığında ısıtılarak yüzey oksidasyon işlemine tabi tutulabilir. Buluşa uygun kauçuk bileşimin ve bileşimden elde edilen çapraz bağlanmış ürünlerin mekanik mukavemetini arttırmak için karbon siyahları, bir grafitleştirme katalizörü varlığında 2.000 ila 3.000 °C arasında ısıtılma işlemine tabi tutulabilir. Grafitleştirme katalizörlerinin tercih edilen örnekleri arasında bor, bor oksitler (örnek olarak B_2O_2 , B_2O_3 , B_4O_3 ve B_4O_5), bor oksoasitler (örnek olarak ortoborik asit, metaborik asit ve tetraborik asit) ve bunların tuzları, bor karbürleri (örnek olarak, B_4C ve B_6C), bor nitrür (BN) ve diğer bor bileşikler yer alır.

25 Karbon siyahları, tane büyüklükleri kırma gibi bir teknikle ayarlandıktan sonra kullanılabilir. Karbon siyahlarının kırılması için kullanılabilecek öğütücülerin örnekleri arasında yüksek hızlı döner kırıcılar (çekimli değirmenler, pim değirmenleri ve kafes değirmenleri), çeşitli bilyalı değirmenler (döner değirmenler, titreşim değirmenleri ve gezegen değirmenleri) ve karıştırma değirmenleri (boncuk değirmenleri, Attritör değirmenleri, akış borusu tipi değirmenler ve halka biçimli değirmenler) yer alır.

30 Karbon siyahlarının ortalama partikül çapı, partiküllerin çaplarını bir transmisyon elektron mikroskobu ile ölçerek ve çapların ortalamasını hesaplayarak belirlenebilir.

Silikaların örnekleri arasında ıslak silikalar (sulu silikatlar), kuru silikalar (silisik anhidritler), kalsiyum silikatlar ve alüminyum silikatlar yer alır. Bu silikalar arasından,

işlenebilirlik, mekanik mukavemet ve aşınma direncinde daha fazla gelişme sağlamak için ıslak silikalar tercih edilir. Silikalar tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

- 5 İşlenebilirlik, yuvarlanma direnci performansı, mekanik mukavemet ve aşınma direncindeki artışlara ulaşmak için, silislerin ortalama parçacık çapı tercihen 0.5 ila 200 nm arasında, daha çok tercihen 5 ila 150 nm arasında ve daha da tercihen 10 ila 100 nm arasındadır.

Silikaların ortalama partikül çapı, partiküllerin çaplarını bir transmisyon elektron mikroskobu ile ölçerek ve çapların ortalamasını hesaplayarak belirlenebilir.

- 10 Yukarıda tarif edilen karbon siyahları ve silikalardan, elde edilebilir kauçuk bileşiminin yuvarlanma direnci performansını ve bunun çapraz bağlanmış ürünlerini geliştirme gibi açılardan, silikalar daha fazla tercih edilir.

- Buluşun kauçuk bileşiminde, dolgu malzemelerinin (C) içeriği, katı kauçuğun (A) kütlege 100 parçası başına kütlege 20 ila 150 parça arasında ve tercihen kütlege 25
15 ila 130 parça arasında, daha fazla tercihen kütlege 25 ila 110 parça arasındadır. Dolgu malzemelerinin (C) bu içeriği, işlenebilirlik, yuvarlanma direnci performansı, mekanik mukavemet ve aşınma direncinin artırılmasını sağlar.

- Silikalar ve karbon siyahları dışındaki herhangi bir dolgu malzemesi, dolgu malzemesi (C) olarak kullanıldığında, bunların içeriği, tercihen, katı kauçuğun (A)
20 kütlege 100 parça başına kütlege 20 ila 120 parça arasında ve daha tercihen kütlege 20 ila 90 parça arasında ve yine daha tercihen kütlege 20 ila 80 parça arasındadır.

Dolgu malzemeleri (C) tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

[Ek bileşenler]

- 25 Buluşun kauçuk bileşimi ayrıca lastiklerin çapraz bağlanması için bir çapraz bağlama maddesi (D) içerebilir. Çapraz bağlama maddelerinin (D) örnekleri arasında kükürt, kükürt bileşikler, oksijen, organik peroksitler, fenolik reçineler, amino reçineleri, kinon ve kinon dioksim türevleri, halojen bileşikler, aldehit bileşikler, alkol bileşikler, epoksi bileşikler, metal halojenürleri ve organometal halojenürleri ve silan bileşikler yer alır.
- 30 Kükürt bileşiklerinin örnekleri arasında morfolin disülfür ve alkilfenol disülfürleri bulunur. Organik peroksitlerin örnekleri arasında siklo heksanon peroksit, metil

asetoasetat peroksit, tert- bütıl peroksiizobutirat, tert- bütıl peroksibenzoat, benzoil peroksit, lauroil peroksit, dikumil peroksit, di- tert- butil peroksit ve 1,3- bis (tert-butilperoksiizopropil) benzen yer alır Çapraz bağlama maddeleri (D) tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir. Çapraz bağlanmış ürünlerin mekanik özelliklerine göre, çapraz bağlama maddelerinin (D) miktarı, genellikle, her bir kütlece 100 parça katı kauçuk (A) başına 0.1 ila 10 parça arasında ve tercihen kütlece 0.5 ila 10 parça arasında ve daha tercihen kütlece 0.8 ila 5 parça arasındadır.

Buluşun kauçuk bileşimi, kükürt gibi bir kükürt çapraz bağlama maddesi (D) ya da kauçukların çapraz bağlanması (vulkanizasyon) için bir kükürt bileşiği içerdiğinde bileşim, bir vulkanizasyon hızlandırıcı (E) içerebilir.

Vulkanizasyon hızlandırıcılarının (E) örnekleri arasında guanidin bileşikler, sülfenamid bileşikler, tiyazol bileşikler, tiuram bileşikler, tiyoüre bileşikler, ditiyokarbamik asit bileşikler, aldehit- amin bileşikler, aldehit- amonyak bileşikler, imidazolin bileşikler ve ksantan bileşikler yer alır. Vulkanizasyon hızlandırıcıları (E) tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazla kombinasyon halinde kullanılabilir. Vulkanizasyon hızlandırıcıları (E), genellikle, kütlece 100 parça katı kauçuk (A) başına 0.1 ila 15 parça arasında ve tercihen kütlece 0.1 ila 10 parça arasında kullanılır.

Buluşun kauçuk bileşimi, kükürt gibi bir kükürt çapraz bağlama maddesi (D) ya da kauçukların çapraz bağlanması (vulkanizasyon) için bir kükürt bileşiği içerdiğinde bileşim, bir vulkanizasyon yardımcı maddesi (F) içerebilir. Vulkanizasyon yardımcı maddelerinin (F) örnekleri arasında stearik asit gibi yağlı asitler, çinko oksit gibi metal oksitler ve çinko stearat gibi yağlı asit metal tuzları yer alır. Vulkanizasyon yardımcı maddeleri (F) tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazla kombinasyon halinde kullanılabilir. Vulkanizasyon yardımcı maddeleri (F), genellikle, kütlece 100 parça katı kauçuk (A) başına 0.1 ila 15 parça arasında ve tercihen kütlece 0.1 ila 10 parça arasında kullanılır.

Buluşun kauçuk bileşimi dolgu malzemesi (C) olarak bir silika içerdiğinde, bileşimin ayrıca bir silan bağlama maddesi içermesi tercih edilir. silan bağlama maddelerinin örnekleri arasında sülfür bileşikler, merkaptto bileşikler, vinil bileşikler, amino bileşikler, glisidoksi bileşikler, nitro bileşikler ve kloro bileşikler yer alır.

- Sülfür bileşiklerinin örnekleri arasında bis (3- trietoksisililpropil) tetrasülfür, bis (2- trietoksisililetil) tetrasülfür, bis (3- trimetoksisililetil) tetrasülfür, bis (2- trimetoksisililetil) tetrasülfür, bis (3- trietoksisililpropil) trisülfür, bis (3- trimetoksisililpropil) trisülfür, bis (3- trimetoksisililpropil) disülfür, bis (3- trimetoksisililpropil) disülfür, 3- trimetoksisililpropil- N, N- dimetiltiokarbamoil tetrasülfür, 3- trietoksisililpropil- N, N- dimetiltiokarbamoil tetrasülfür, 2- trimetoksisililetil- N, N- dimetiltiokarbamoil tetrasülfür, 3- trimetoksisililpropil benzotiyazol tetrasülfür, 3- trietoksisililpropil benzotiyazol tetrasülfür, 3- trietoksisililpropil metakrilat monosülfür ve 3- trimetoksisililpropil metakrilat monosülfür yer alır.
- 10 Merkapto bileşiklerinin örnekleri arasında. 3- merkaptopropiltrimetoksi silan, 3- merkaptopropiltriethoksi silan, 2- merkaptotiltrimetoksi silan ve 2- merkaptotiltitanotok silan yer alır.
- Vinil bileşiklerinin örnekleri arasında vinil- tethoksi silan ve viniltrimetoksi silanı yer alır.
- 15 Amino bileşiklerin örnekleri arasında 3- aminopropiltriethoksi silan, 3- aminopropiltrimetoksi silan, 3- (2- aminoetil) aminopropiltriethoksi silan ve 3- (2- aminoetil) aminopropiltrimetoksi silan yer alır.
- Glikidoksi bileşiklerinin örnekleri arasında γ - glisidoksipropiltriethoksi silan, γ - glisidoksipropiltrimetoksi silan, γ - glisidoksipropilmetilhiethoksi silan ve γ - glisidoksipropilmetilendimetoksi silan yer alır.
- 20 Nitro bileşiklerinin örnekleri arasında 3- nitropropiltrimetoksi silan ve 3- nitropropiltriethoksi silan yer alır.
- Kloro bileşiklerinin örnekleri arasında 3- kloropropiltrimetoksi silan, 3- kloropropiltriethoksi silan, 2- kloroetiltrimetoksi silan ve 2- kloroetiltriethoksi silan yer alır.
- 25 silan bağlama maddeleri tek başlarına kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir. Yukarıdaki silan bağlama maddeleri arasından, bis (3- trietoksisililpropil) disülfür, bis (3- trietoksisililpropil) tetrasülfür ve 3- merkaptopropiltrimetoksi silan tercih edilir, çünkü bu bileşiklerin ilave edilmesi yüksek etkiler sağlar ve düşük maliyetlidir.
- 30 silan bağlama maddeleri, kütlece 100 parça silica başına, tercihen kütlece 0.1 ila 30 parça arasında, daha tercihen kütlece 0.5 ila 20 parça arasında ve yine daha da

tercihen 1 ila 15 parça arasında bir miktarda eklenir. silan bağlama maddelerinin bu içeriği, dağılma, birleştirme etkileri, güçlendirici etkiler ve aşınma direncinin artırılmasını sağlar.

5 Gerektiğinde, buluşun kauçuk bileşimi, buluşun avantajlı etkilerinin bozulmadığından emin olmak kaydıyla, işlenebilirlik ve akışkanlık gibi özelliklerde iyileştirmelere ulaşmak için yumuşatıcılar içerebilir. Yumuşatıcı örnekleri arasında silikon yağları, aromatik yağlar, TDAE'ler (işlenmiş distile aromatik özütler), MES'ler (hafif özütlenmiş solvatlar), RAE'ler (artık aromatik özütler), parafin yağları ve naftenik yağlar ve alifatik hidrokarbon reçineleri, alisiklik hidrokarbon reçineleri, C9 reçineleri, rosin reçineleri, 10 kumaron- inden reçineleri ve fenolik reçineler gibi reçine bileşenleri yer alır. Buluşun kauçuk bileşimi yumuşatıcı olarak işlem yağını içerdiğinde, bunun içeriği tercihen katı kauçuğun (A) kütlece 100 parçası başına kütlece olarak 50 parçadan azdır.

Buluşun kauçuk bileşimi, buluşun avantajlı etkilerini gerçekleştirmeye devam ederken, hava koşullarına direnç, ısı direnci ve oksidasyon direnci gibi özelliklerde 15 geliştirmeler elde etmek için gereken katkı maddelerini içerebilir. Bu tür katkı maddelerinin örnekleri arasında antioksidanlar, balmumları, oksidasyon inhibitörleri, yağlayıcılar, ışık stabilizatörleri, yanıcı inhibitörler, işlem yardımcıları, pigmentler ve renklendirici maddeler gibi renklendiriciler, alev geciktiriciler, antistatik maddeler, paspas maddeleri, antiblokaj maddeleri, UV emiciler, salma maddeleri, köpüklenme 20 maddeleri, antibakteriyel maddeler, küf önleyici maddeler ve parfümler yer alır. Oksidasyon inhibitörlerinin örnekleri arasında engellenmiş fenol bileşikler, fosfor bileşikler, lakton bileşikler ve hidroksil bileşikler yer alır. Antioksidanların örnekleri arasında, amin- keton bileşikler, imidazol bileşikler, amin bileşikler, fenolik bileşimler, kükürt bileşikler ve fosfor bileşikler yer alır. Katkı maddeleri tek başlarına 25 kullanılabilir ya da iki ya da daha fazlası kombinasyon halinde kullanılabilir.

[Kauçuk bileşimleri üretme metotları]

Buluşun kauçuk bileşimi, bileşenler homojen bir şekilde karıştırıldığı sürece herhangi bir yöntemle sınırlandırılmadan üretilebilir. Kauçuk bileşimin üretiminde kullanılan 30 aparatların örnekleri arasında yoğurma- dümenleri, Brabender karıştırıcılar, Banbury karıştırıcılar ve iç karıştırıcılar, tek vidalı ekstruderler, çift vidalı ekstruderler, karıştırma ruloları ve silindirleri gibi teğet ya da birbirine geçen iç yoğurucular yer alır. Kauçuk bileşimin üretimi genellikle 70 ila 270 °C aralığındaki bir sıcaklıkta

gerçekleştirilebilir.

[Çapraz bağlanmış ürünler]

5 Çapraz bağlanmış ürünler, buluşun kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmasıyla elde edilebilir. Kauçuk bileşimin çapraz bağlandığı koşullar, kullanım uygulamaları gibi faktörlere uygun olarak seçilebilir. Örnek olarak, kauçuk bileşimi çapraz bağlama maddesi olarak kükürt ya da bir kükürt bileşiğinin kullanıldığı bir kalıp içinde çapraz bağlandığı (vulkanize olduğu) zaman, çapraz bağlanma (vulkanizasyon) genellikle 120 ila 200 °C'lik bir çapraz bağlama sıcaklık aralığında ve 0,5 ila 2,0 MPa basınç aralığında gerçekleştirilebilir.

10 Çapraz bağlanmış ürünler tercihen, modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B), kütlece % 20'sinden fazla olmayan, daha tercihen kütlece % 15'inden fazla olmayan ve yine daha da tercihen kütlece % 10'undan fazla olmayan bir özütleme oranıyla özütlendiği şekildedir.

15 Ekstraksiyon oranı, 2 g çapraz bağlanmış ürünün 400 ml toluene 23 °C'de 48 saat boyunca batırılması ve toluene ekstrakte edilen değiştirilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) miktarının belirlenmesiyle hesaplanabilir.

20 Buluşun kauçuk bileşimi ve kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmış ürünleri, en azından araba lastiği parçalarını oluşturmak için kullanılabilir. Bu araba lastikleri, gerilme kopma mukavemeti ve aşınma direnci gibi yüksek mekanik mukavemet sergilerler ve ayrıca mükemmel direksiyon stabilitesi, buz kavrama performansı ve yuvarlanma direnci performansına sahiptirler. Ayrıca, buluşun kauçuk bileşimini, lastiklerin en azından bazı bölümlerinde kullanan araba lastikleri, modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğu (B) gibi bileşenlerin çok az kaybedilmesi nedeniyle uzun kullanım sırasında mekanik mukavemet gibi yukarıda belirtilen özellikleri koruyabilir.

25 ÖRNEKLER

Mevcut buluş, buluşun kapsamını bu Örneklerle sınırlandırmadan aşağıdaki Örnekleri sunarak daha ayrıntılı olarak tarif edilecektir.

Aşağıdakiler, Örneklerde ve Karşılaştırmalı Örneklerde kullanılan bileşenlerdir.

(Katkı kauçuklar, (A))

30 Yağ ile şekillendirilmiş stiren bütadien kauçuğu: JSR 1723 (JSR Corporation tarafından üretilmiştir)

(Kauçuk bileşen: kütlece 100 parça, yağ bileşeni: kütlece 37,5 parça)

Stiren bütadien kauçuğu: JSR 1500 (JSR Corporation tarafından üretilmiştir)

(Modifiye edilmiş dien kauçukları (B))

5 Daha sonra tarif edilen Üretim Örnekleri 1 ila 12'de elde edilen değiştirilmiş sıvı poliizoprenler

(Dolgu Malzemesi (C))

Silika: ULTRASIL 7000GR (Evonik Degussa Japan tarafından üretilmiştir.)

(Çapraz bağlama maddesi (D))

10 Kükürt (kükürt ince tozu 200 meş, Tsurumi Chemical Industry Co. Ltd. tarafından üretilmiştir.)

(Vulkanizasyon hızlandırıcıları (E))

Vulkanizasyon hızlandırıcı (1): Nocceler CZ- G (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. tarafından üretilmiştir)

15 Vulkanizasyon hızlandırıcı (2): Nocceler D (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. tarafından üretilmiştir)

Vulkanizasyon hızlandırıcı (3): Nocceler TBT- N (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. tarafından üretilmiştir)<Vulkanizasyon yardımcı maddeleri (F)>

Stearik asit: LUNAC S- 20 (Kao Corporation tarafından üretilmiştir)

Çinko oksit: çinko oksit (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. tarafından üretilmiştir)

20 (İsteğe bağlı bileşenler)

TDAE: VivaTec 500 (H&R tarafından üretilmiştir)

silan bağlantı maddesi: Si- 69 (Evonik Degussa Japan tarafından üretilmiştir)

Antioksidan (1): Nocrac 6C (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. tarafından üretilmiştir)

25 Balmumu: SUNTIGHT S (Seiko Chemical Co., Ltd. tarafından üretilmiştir)

Üretim Örneği 1: Modifiye edilmiş poliizopren üretimi (B- 1)

İyice kurutulmuş 5 L'lik bir otoklav azotla temizlendi ve 1200 g heksan ve 12.6 g n-bütillityum (kütlece % 17 heksan çözeltisi) ile dolduruldu. Sıcaklık 50 °C'ye

yükseltildikten sonra, karıştırma yapılırken ve polimerizasyon sıcaklığını 50 °C'de kontrol ederken adım adım 1200 g izopren ilave edildi. Bu şartlar altında, polimerizasyon 1 saat boyunca gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonu, metanol ilavesiyle sonlandırıldı. Böylece bir polimer çözeltisi elde edildi. Polimer çözeltisine su eklendi ve karışım, polimer çözeltisini suyla yıkamak için karıştırıldı. Karıştırma sonlandırıldı. Sıvı, polimer çözeltisi fazına ve sulu faza ayrıldıktan sonra, su uzaklaştırıldı. Yıkamanın tamamlanmasından sonra, polimer çözeltisi modifiye edilmemiş bir sıvı poliizopren (B'- 1) vermek üzere 24 saat boyunca 70 °C'de vakumda kurutuldu.

- 10 Daha sonra, azotla temizlenmiş 1 L'lik bir otoklav, yukarıda elde edilen 300 g modifiye edilmemiş sıvı poliizopren (B'- 1) ile yüklendi ve 15 g maleik anhidrit ve 0.3 g Nocrac 6C eklendi. Reaksiyon 24 saat boyunca 170 °C 'de gerçekleştirildi. Bu şekilde, maleik bir anhidrit ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 1) elde edildi.

Üretim Örneği 2: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 2)

- 15 İyice kurutulmuş 5 L'lik bir otoklav azotla temizlendi ve 1200 g heksan ve 26.2 g n-bütillityum (kütlece % 17 heksan çözeltisi) ile dolduruldu. Sıcaklık 50 °C'ye yükseltildikten sonra, karıştırma yapılırken ve polimerizasyon sıcaklığını 50 °C'de kontrol ederken adım adım 1200 g izopren ilave edildi. Bu şartlar altında, polimerizasyon 1 saat boyunca gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonu, metanol ilavesiyle sonlandırıldı. Böylece bir polimer çözeltisi elde edildi. Polimer çözeltisine su eklendi ve karışım, polimer çözeltisini suyla yıkamak için karıştırıldı. Karıştırma sonlandırıldı. Sıvı, polimer çözeltisi fazına ve sulu faza ayrıldıktan sonra, su uzaklaştırıldı. Yıkamanın tamamlanmasından sonra, polimer çözeltisi modifiye edilmemiş bir sıvı poliizopren (B'- 2) vermek üzere 24 saat boyunca 70 °C'de vakumda kurutuldu.

Daha sonra, azotla temizlenmiş 1 L'lik bir otoklav, yukarıda elde edilen 300 g modifiye edilmemiş sıvı poliizopren (B'- 2) ile yüklendi ve 30 g maleik anhidrit ve 0.3 g Nocrac 6C eklendi. Reaksiyon 24 saat boyunca 170 °C 'de gerçekleştirildi. Bu şekilde, maleik bir anhidrit ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 2) elde edildi.

- 30 Üretim Örneği 3: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 3)

Azotla temizlenmiş 1 L'lik bir otoklav, Üretim Örneği 2'deki ile aynı şekilde elde edilen 300 g modifiye edilmemiş bir sıvı poliizopren (B'- 2) ile yüklendi ve 30 g maleik

anhidrit ve 0.3 g Nocrac 6C eklendi. Reaksiyon 24 saat boyunca 170 °C'de gerçekleştirildi. Bu şekilde, maleik bir anhidrit ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B-3) elde edildi.

Üretim Örneği 4: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 4)

5 Azotla temizlenmiş 1 L'lik bir otoklav, Üretim Örneği 1'deki ile aynı şekilde elde edilen 300 g modifiye edilmemiş bir sıvı poliizopren (B'- 1) ile yüklendi ve 60 g maleik anhidrit ve 0.3 g Nocrac 6C eklendi. Reaksiyon 24 saat boyunca 170 °C'de gerçekleştirildi. Bu şekilde, maleik bir anhidrit ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B-4) elde edildi.

10 Üretim Örneği 5: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 5)

İyice kurutulmuş 5 L'lik bir otoklav azotla temizlendi ve 1200 g heksan ve 12.6 g n-bütillityum (kütlece % 17 heksan çözeltisi) ile dolduruldu. Sıcaklık 50 °C'ye yükseltildikten sonra, karıştırma yapılırken ve polimerizasyon sıcaklığını 50 °C'de kontrol ederken adım adım 1950 g izopren ilave edildi. Bu şartlar altında, 15 polimerizasyon 1 saat boyunca gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonu, metanol ilavesiyle sonlandırıldı. Böylece bir polimer çözeltisi elde edildi. Polimer çözeltisine su eklendi ve karışım, polimer çözeltisini suyla yıkamak için karıştırıldı. Karıştırma sonlandırıldı. Sıvı, polimer çözeltisi fazına ve sulu faza ayrıldıktan sonra, su uzaklaştırıldı. Yıkamanın tamamlanmasından sonra, polimer çözeltisi modifiye 20 edilmemiş bir sıvı poliizopren (B'- 5) vermek üzere 24 saat boyunca 70 °C'de vakumda kurutuldu.

Daha sonra, azotla temizlenmiş 1 L'lik bir otoklav, yukarıda elde edilen 300 g modifiye edilmemiş sıvı poliizopren (B'- 5) ile yüklendi ve 15 g maleik anhidrit ve 0.3 g Nocrac 6C eklendi. Reaksiyon 24 saat boyunca 170 °C 'de gerçekleştirildi. Bu şekilde, 25 maleik bir anhidrit ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 5) elde edildi.

Üretim Örneği 6: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 6)

Azotla temizlenmiş 1 L'lik bir otoklav, Üretim Örneği 2'deki ile aynı şekilde elde edilen 300 g modifiye edilmemiş bir sıvı poliizopren (B'- 2) ile yüklendi ve 15 g maleik anhidrit ve 0.3 g Nocrac 6C eklendi. Reaksiyon 24 saat boyunca 170 °C'de 30 gerçekleştirildi. Bu şekilde, maleik bir anhidrit ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B-6) elde edildi.

Üretim Örneği 7: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 7)

Üretim Örneği 1'dekiyle aynı şekilde elde edilen 315 g modifiye edilmiş bir sıvı poliizoprene 5.4 g metanol ilave edildi ve reaksiyon, 80 °C'de 5 saat süreyle gerçekleştirildi; böylece bir maleik asit monometil ester ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 7) elde edildi.

Üretim Örneği 8: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 8)

Üretim Örneği 2'dekiyle aynı şekilde elde edilen 330 g modifiye edilmiş bir sıvı poliizoprene 10.8 g metanol ilave edildi ve reaksiyon, 80 °C'de 6 saat süreyle gerçekleştirildi; böylece bir maleik asit monometil ester ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 8) elde edildi.

Üretim Örneği 9: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 9)

Üretim Örneği 2'dekiyle aynı şekilde elde edilen 330 g modifiye edilmiş bir sıvı poliizoprene 32.4 g metanol ilave edildi ve reaksiyon, 80 °C'de 6 saat süreyle gerçekleştirildi; böylece bir maleik asit monometil ester ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 9) elde edildi.

Üretim Örneği 10: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 10)

Üretim Örneği 1'dekiyle aynı şekilde elde edilen 330 g modifiye edilmiş bir sıvı poliizoprene 21.6 g metanol ilave edildi ve reaksiyon, 80 °C'de 6 saat süreyle gerçekleştirildi; böylece bir maleik asit monometil ester ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 10) elde edildi.

Üretim Örneği 11: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 11)

Üretim Örneği 5'dekiyle aynı şekilde elde edilen 330 g modifiye edilmiş bir sıvı poliizoprene 5.4 g metanol ilave edildi ve reaksiyon, 80 °C'de 6 saat süreyle gerçekleştirildi; böylece bir maleik asit monometil ester ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 11) elde edildi.

Üretim Örneği 12: Modifiye edilmiş sıvı poliizopren üretimi (B- 12)

Üretim Örneği 6'dekiyle aynı şekilde elde edilen 315 g modifiye edilmiş bir sıvı poliizoprene 5.4 g metanol ilave edildi ve reaksiyon, 80 °C'de 6 saat süreyle gerçekleştirildi; böylece bir maleik asit monometil ester ile modifiye edilmiş sıvı poliizopren (B- 12) elde edildi.

Değiştirilmiş sıvı dien kauçuklar (B) gibi bileşenlerin özellikleri, aşağıdaki metodlarla ölçüldü ve hesaplandı.

(Ağırlık ortalamalı molekül ağırlık, sayısal ortalamalı moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımını ölçmek için metotlar)

- 5 Sıvı dien kauçuklarının (B) standart polistirenlere göre M_w , M_n ve M_w / M_n 'leri GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) ile ölçüldü. Ölçüm, aşağıdaki aparat ve koşulları içermiştir.

- Aparat: TOSOH CORPORATION tarafından üretilen GPC aparatı "GPC 8020"
- Ayırma sütunu: TOSOH CORPORATION tarafından üretilen "TSKgel G4000HXL"

- 10 • Dedektör: TOSOH CORPORATION tarafından üretilen "RI- 8020"

- Eluent: tetrahidrofur
- Eluent akış hızı: 1.0 ml/ dak
- Numune konsantrasyonu: 5 mg / 10 ml
- Sütun sıcaklığı: 40 °C

- 15 (Eriyik viskozitesini ölçme metodu)

Değiştirilmiş sıvı dien kauçuklarının (B) eriyik viskozitesi, bir Brookfield viskozimetresiyle (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. Tarafından imal edilmiştir) 38 °C'de ölçülmüştür. "Başarısız" ifadesi, viskozitenin, ölçüm girişiminin başarısız olduğu kadar yüksek olduğunu gösterir.

- 20 (Asit değeri)

Modifikasyon reaksiyonundan sonra elde edilen bir numune, oksidasyon inhibitörü gibi safsızlıkları gidermek için metanolle (1 g numunenin başına 5 mL) dört kez yıkandı. Örnek daha sonra 80 °C'de 12 saat süreyle vakumla kurutuldu. 3 g modifiye edilmiş kauçuk numunesi, 180 mL toluen ve 20 mL etanol ilavesiyle çözüldü ve 25 çözelti, nötrlüğe kadar bir 0.1 N etanol potasyum hidroksit çözeltisi ile titre edildi; böylece asit değeri tespit edildi. Asit değeri (mgKOH / g) = $(A - B) \times F \times 5.611 / SA$: nötrlüğe titre edilmiş 0.1 N potasyum hidroksit etanol çözeltisinin hacmi (mL)

B: titre edilmiş numune içermeyen boş 0.1 N potasyum hidroksit etanol çözeltisinin hacmi (mL)

F: 0.1 N potasyum hidroksit etanol çözeltisinin titresi

S: Numune kütlesi (g)

(Fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı)

- 5 Asit değerine dayanarak, modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğunun (B) 1 g'sinde mevcut fonksiyonel grupların kütlesinin ve fonksiyonel gruplar (polimer ana zincirlerinin kütlesi) hariç yapıların her 1 g kauçuk başına kütlesinin belirlenmesi için hesaplamalar yapıldı Fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı (g/ eşd) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$10 \quad [1 \text{ g başına fonksiyonel grupların kütlesi}] = [\text{Asit değer}] / [56.11] \times [\text{Fonksiyonel grubun moleküler ağırlığı}] / 1000$$

$$[1 \text{ g başına polimer ana zincir kütlesi}] = 1 - [1 \text{ g başına fonksiyonel grupların kütlesi}]$$

$$[\text{Fonksiyonel grup eşdeğer ağırlık}] = [1 \text{ g başına polimer ana zincir kütlesi}] / ([1 \text{ g başına fonksiyonel grup kütlesi}] / [\text{Fonksiyonel grubun moleküler ağırlığı}])$$

(İlave edilen modifiye edici madde miktarı)

- 15 Aşağıdaki denklem kullanılarak, kütlece 100 parça modifiye edilmemiş sıvı dien kauçuğu başına ilave edilen modifiye edici maddenin [kütlece parça] miktarı hesaplandı.

$$[\text{İlave edilen modifiye edici madde miktarı}] = [1 \text{ g başına fonksiyonel grupların kütlesi}] / [1 \text{ g başına ana polimer zincirlerinin kütlesi}] \times 100$$

- 20 (Molekül başına ortalama fonksiyonel grup sayısı)

Modifiye edilen sıvı dien kauçuğunun (B) fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı (g / eq) ve stiren- eşdeğer sayı ortalamalı moleküler ağırlığına (Mn) dayanarak, molekül başına ortalama fonksiyonel grup sayısı, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (birim: gruplar).

- 25 $[\text{Molekül başına ortalama fonksiyonel grup sayısı}] (\text{grup}) = [(\text{Sayısal ortalamalı molekül ağırlığı}) / (\text{Stiren biriminin moleküler ağırlığı}) \times (\text{İzopren ve izopren dışındaki isteğe bağlı monomer birimlerinin ortalama molekül ağırlığı})] / [\text{Fonksiyonel grup eşdeğer ağırlığı}]$

[Tablo 1]

- 30 Tablo 1

Modifiye edilmiş sıvı dien kauçuğu	Ağırlık ortalamalı molekül	Sayısal ortalamalı molekül	Eriyik viskozitesi (38 °C)	Asit değeri (MeKOH)	Fonksiyonel grup eşdeğeri (g / ağırlığı)	Eklenen modifiye edici madde	Molekül başına ortalama
Modifiye edilmiş poliizopren (B-1)	61	52	2556	27,0	1980	5.0	17.2
Modifiye edilmiş poliizopren (B -2)	33	29	618	52.1	979	10.0	19.4
Modifiye edilmiş poliizopren (B -3)	35	34	Başarısız	122.4	360	27.2	61.7
Modifiye edilmiş poliizopren (B -4)	61	52	Başarısız	97.8	476	20.6	71.5
Modifiye edilmiş poliizopren (B -5)	99	90	Başarısız	26.9	1988	4.9	29.6
Modifiye edilmiş poliizopren (B -6)	34	30	198	27.3	1957	5.0	10.0
Modifiye edilmiş poliizopren (B -7)	61	53	Başarısız	26.6	1979	6.6	17.5
Modifiye edilmiş poliizopren (B -8)	33	28	1022	50.6	979	13.3	18.7
Modifiye edilmiş poliizopren (B -9)	35	33	Başarısız	119.8	338	38.4	63.8
Modifiye edilmiş poliizopren (B -10)	60	53	Başarısız	91.4	484	26.9	71.6
Modifiye edilmiş poliizopren (B-11)	99	91	Başarısız	26.2	2012	6.5	29.6
Modifiye edilmiş poliizopren (B -12)	34	30	312	26.9	1956	6.7	10.0

(1 ila 5 arası Örnekler ve Karşılaştırmalı Örnek 1 ve 2)

Katı kauçuk (A), modifiye edilmiş dien kauçuk (B), dolgu malzemesi (C), TDAE, silan birleştirme maddesi, vulkanizasyon yardımcı maddesi (F), balmumu ve antioksidan, bir iç Banbury karıştırıcısına, Tablo 2'de tarif edilen miktarlarda (kütlece kısımlar) ilave edildi ve 60 °C'lik bir başlangıç sıcaklığında 6 dakika birlikte yoğruldu, böylece reçine sıcaklığı 150 °C'ye ulaştı. Daha sonra yoğrulmuş karışım, karıştırıcıdan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım tekrar Banbury karıştırıcısına yerleştirildi ve çapraz bağlama maddesi (D) ve vulkanizasyon hızlandırıcıları (E) eklendi. Karışım 100 °C'de 75 saniye yoğruldu. Böylece bir kauçuk bileşimi elde edildi.

Elde edilen kauçuk bileşimi çapraz bağlanmış (vulkanize kauçuk) bir tabaka (kalınlık 2 mm) verecek şekilde pres şekillendirmeye (160 °C, 30 ila 45 dakika arasında) tabi

tutuldu. Tabaka, gerilme kopma mukavemeti, aşınma direnci, direksiyon stabilitesi, yuvarlanma direnci performansı ve buz kavrama performansını değerlendirmek için aşağıda açıklanan yöntemlerle test edildi. Sonuçlar Tablo 2'de açıklanmaktadır.

Yukarıdaki değerlendirmeler için ölçüm yöntemleri aşağıda açıklanacaktır.

5 (1) Gerilme kopma mukavemeti

Orneklerde ve Karşılaştırmalı Orneklerde üretilen çapraz bağlanmış tabakaların her biri, JIS3'e uygun bir dambıl test parçası oluşturmak üzere delindi. Test parçası, çekme kopma mukavemetini belirlemek için INSTRON tarafından JIS K 6251'e göre üretilmiş bir çekme test cihazı üzerinde test edildi. Orneklerde ve Karşılaştırmalı Orneklerde elde edilen veriler, 100 olarak alınan Karşılaştırmalı Ornek 2'nin değerine göre değerlerdir. Değer ne kadar büyük olursa, kırılma özellikleri o kadar mükemmel olur.

(2) Aşınma direnci

DIN aşınma kaybı, 10 N'luk bir yük ve JIS K 6264 uyarınca 40 m'lik bir aşınma mesafesiyle ölçüldü. Tablo 2 ile gösterilen Orneklerin ve Karşılaştırmalı Orneklerin verileri, Karşılaştırma Orneği 2'de elde edilen DIN aşınma kaybının karşılığı 100 olarak alınan değerlerdir. Değer ne kadar büyük olursa, aşınma kaybı o kadar küçük ve aşınma direnci o kadar mükemmel olur.

(3) Direksiyon stabilitesi

Orneklerde ve Karşılaştırmalı Orneklerde üretilen çapraz bağlanmış tabakaların her biri 40 mm uzunluğunda ve 7 mm genişliğinde bir test parçası vermek üzere kesildi. Test parçası, 60 °C'lik bir ölçüm sıcaklığında, 10 Hz'lik bir frekansta, % 10'luk statik bir gerilimde ve % 2'lik dinamik bir gerilimde, GABO GmbH tarafından üretilen dinamik bir viskoelastisite analiz cihazı üzerinde, $|E^*|$ değerini direksiyon stabilitesinin bir göstergesi olarak belirlemek için test edildi. Orneklerde ve Karşılaştırmalı Orneklerde elde edilen veriler, 100 olarak alınan Karşılaştırmalı Ornek 2'nin değerine göre değerlerdir. Değer ne kadar büyük olursa, kauçuk bileşimin direksiyon stabilitesi o kadar iyi olur.

(4) Yuvarlanma direnci performansı

Orneklerde ve Karşılaştırmalı Orneklerde üretilen çapraz bağlanmış tabakaların her biri 40 mm uzunluğunda ve 7 mm genişliğinde bir test parçası vermek üzere kesildi.

Test parçası, 60 °C'lik bir ölçüm sıcaklığında, 10 Hz'lik bir frekansta, % 10'luk statik bir gerilimde ve % 2'lik dinamik bir gerilimde, GABO GmbH tarafından üretilen dinamik bir viskoelastisite analiz cihazı üzerinde, $\tan\delta$ değerini yuvarlanma direncinin bir göstergesi olarak belirlemek için test edildi. Örneklerde ve Karşılaştırmalı

5 Örneklerde elde edilen veriler, 100 olarak alınan Karşılaştırmalı Örnek 2'nin değerine göre değerlerdir. Değer ne kadar küçükse, kauçuk bileşiminin yuvarlanma direnci performansı da o kadar iyi olur.

(5) Buz kavrama performansı

Örneklerde ve Karşılaştırmalı Örneklerde üretilen çapraz bağlanmış tabakaların her

10 biri 40 mm uzunluğunda ve 7 mm genişliğinde bir test parçası vermek üzere kesildi. Test parçası, -20 °C'lik bir ölçüm sıcaklığında, 10 Hz'lik bir frekansta, % 10'luk statik bir gerilimde ve % 2'lik dinamik bir gerilimde, GABO GmbH tarafından üretilen dinamik bir viskoelastisite analiz cihazı üzerinde, $|E^*|$ değerini buz kavrama performansının bir göstergesi olarak belirlemek için test edildi. Örneklerde ve

15 Karşılaştırmalı Örneklerde elde edilen veriler, 100 olarak alınan Karşılaştırmalı Örnek 2'nin değerine göre değerlerdir. Değer ne kadar küçük olursa, kauçuk bileşiminin buz kavrama performansı o kadar iyi olur.

[Tablo 2]

Tablo 2

			Örnekler					Karşılaştırmalı Örnekler	
			1	2	3	4	5	1	2
Miktarlar	Bileşen (A)	Yağ ile şekillendirilmiş stiren bütadien	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
(küttelece parçalar)	Bileşen (B)	Modifiye edilmiş poliizopren (B-1)	4						
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-2)		4					
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-3)			4				
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-3)				4			
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-5)					4		
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-6)						4	

	Bileşen (C)	Silika	72	72	72	72	72	72	72
	İsteğe bağlı bileşenler	TDAE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		silan bağlantı maddesi	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
		Çinko oksit	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		Stearik asit	1	1	1	1	1	1	1
		Balmumu	1	1	1	1	1	1	1
		Antioksidan (1)	2	2	2	2	2	2	2
		Kükürt	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		Vulkanizasyon hızlandırıcı (1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		Vulkanizasyon hızlandırıcı (2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		Vulkanizasyon hızlandırıcı (3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Çekme kopma mukavemeti (bağıl değer)		101	101	100	100	100	99	100
	Aşınma direnci (bağıl değer)		106	102	101	102	102	97	100
	Kavrama dayanımı (E* 60°C'de) (bağıl değer)		105	109	106	105	105	105	100
	Yuvarlanma direnci performansı (60 °C'de tanδ) (bağıl		95	94	95	96	95	95	100
	Buz kavrama performansı (E* -20 °C'de) (bağıl değer)		94	100	101	101	100	101	100

Tablo 2'teki sonuçlar, mevcut buluştaki gereklilikleri yerine getiren Örnek 1 ile 5 arasındaki kauçuk bileşimlerinin, gerilme kopma mukavemeti, aşınma direnci, dümenleme stabilitesi, yuvarlanma direnci performansı ve buz kavrama performanının tamamında, hiç spesifik modifiye edilmiş olan likit dien kauçuk (B) içermeyen Karşılaştırmalı Örnek 2'ün kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmış olan ürünlerinden daha üstün olan çapraz bağlanmış olan ürünler verdiği gösterilmiştir. İlave olarak, buluştaki gereklilikleri yerine getiren Örnek 1 ile 5 arasındakilerin kauçuk bileşimlerinin, mekanik mukavemet, aşınma direnci, direksiyon stabilitesi, yuvarlanma direnci performansı ve buz kavrama performanının tamamında, belirtilenden daha küçük olan bir molekül başına fonksiyonel grupların bir ortalama sayısına sahip olan bir modifiye edilmiş sıvı kauçuk (B) içeren Karşılaştırmalı Örnek 1'in bileşiminin ürününe göre iyileştirmeler elde eden çapraz bağlanmış ürünler verdikleri görülmüştür.

(Ornek 6 ila 10 ve Karşılaştırmalı Ornekler 3 ve 4)

- 5 Katı kauçuk (A), modifiye edilmiş dien kauçuk (B), dolgu malzemesi (C), TDAE, silan birleştirme maddesi, vulkanizasyon yardımcı maddesi (F), balmumu ve antioksidan, bir iç Banbury karıştırıcısına, Tablo 2'de tarif edilen miktarlarda (kütlege kısımlar) ilave edildi ve 60 °C'lik bir başlangıç sıcaklığında 6 dakika birlikte yoğruldu, böylece reçine sıcaklığı 160 °C'ye ulaştı. Daha sonra yoğrulmuş karışım, karıştırıcıdan çıkarıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım tekrar Banbury karıştırıcısına yerleştirildi ve çapraz bağlama maddesi (D) ve vulkanizasyon hızlandırıcıları (E) eklendi. Karışım 100 °C'de 75 saniye yoğuruldu. Böylece bir kauçuk bileşimi elde edildi.

- 10 Elde edilen kauçuk bileşimi çapraz bağlanmış (vulkanize kauçuk) bir tabaka (kalınlık 2 mm) verecek şekilde pres şekillendirmeye (160 °C, 30 ila 45 dakika arasında) tabi tutuldu. Tabaka, Örnek 1 ila 5 ve Karşılaştırmalı Örnekleri 1 ve 2 ile tarif edilenlere benzer ölçüm yöntemleri ile test edildi. Çekme kopma mukavemeti, aşınma direnci, 15 direksiyon stabilitesi, dönme direnci performansı ve buz kavrama performansı verileri, 100 olarak alınan Karşılaştırmalı Örnek 4'ün değerlerine göre değerlerdir. Sonuçlar Tablo 3 ile açıklanmaktadır.

[Tablo 3]

Tablo 3

			Örnekler					Karşılaştırmalı Örnekler	
			6	7	8	9	10	3	4
Miktarlar (kütlege parçalar)	Bileşen (A)	Yağ ile şekillendirilmiş stiren bütadien	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
	Bileşen (B)	Modifiye edilmiş poliizopren (B-7)	4						
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-8)		4					
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-9)			4				
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-10)				4			
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-11)					4		
		Modifiye edilmiş poliizopren (B-12)						4	
	Bileşen (C)	Silika	72	72	72	72	72	72	72

İsteğe bağlı bileşenler	TDAE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	silan bağlantı maddesi	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
	Çinko oksit	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	Stearik asit	1	1	1	1	1	1	1
	Balmumu	1	1	1	1	1	1	1
	Antioksidan (1)	2	2	2	2	2	2	2
	Kükürt	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Vulkanizasyon hızlandırıcı (1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	Vulkanizasyon hızlandırıcı (2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Vulkanizasyon hızlandırıcı (3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Çekme kopma mukavemeti (bağıl değer)	101	100	100	100	100	97	100
	Aşınma direnci (bağıl değer)	103	101	101	101	101	96	100
	Direksiyon stabilitesi ($ E^* $ 60 °C'de) (bağıl değer)	111	115	110	110	111	110	100
	Yuvarlanma direnci performansı (60 °C'de $\tan\delta$) (bağıl)	93	90	94	94	93	95	100
	Buz kavrama performansı ($ E^* $ -20 °C'de) (bağıl değer)	95	98	99	99	98	100	100

Tablo 3'teki sonuçlar, mevcut buluştaki gereklilikleri yerine getiren Örnek 6 ila 10 arasındaki kauçuk bileşimlerinin, gerilme kopma mukavemeti, aşınma direnci, dümenleme stabilitesi, yuvarlanma direnci performansı ve buz kavrama performanının tamamında, hiç spesifik modifiye edilmiş olan likit dien kauçuk (B) içermeyen Karşılaştırmalı Örnek 4'ün kauçuk bileşiminin çapraz bağlanmış olan ürünlerinden daha üstün olan çapraz bağlanmış olan ürünler verdiği gösterilmiştir. İlave olarak, buluştaki gereklilikleri yerine getiren Örnek 6 ila 10 arasındakilerin kauçuk bileşimlerinin, gerilme kopma mukavemeti, aşınma direnci, direksiyon stabilitesi, yuvarlanma direnci performansı ve buz kavrama performanının tamamında, belirtilenden daha küçük olan bir molekül başına fonksiyonel grupların bir ortalama sayısına sahip olan bir modifiye edilmiş sıvı kauçuk (B) içeren Karşılaştırmalı Örnek 3'ün bileşiminin ürününe göre iyileştirmeler elde eden çapraz bağlanmış ürünler verdikleri görülmüştür.

ENDÜSTRİYEL UYGULANABİLİRLİK

Mevcut buluşun kauçuk bileşimleri mükemmel işlenebilirliğe ve dolgu malzemesi dağılımına sahiptir. Kauçuk bileşimler, örnek olarak çapraz bağlama maddeleriyle birleştirilerek çapraz bağlama özelliklerini elde eder ve mekanik mukavemet ve aşınma direnci gibi mükemmel özelliklere sahip çapraz bağlı ürünler verebilir. Bu nedenle, buluşun bileşimleri, örnek olarak lastikler, endüstriyel kayışlar ve endüstriyel kauçuk hortumlar gibi endüstriyel parçalar gibi uygulamalarda uygun şekilde kullanılabilir. Özellikle, çapraz bağlanmış ürünlerin lastik gibi uygulamalarda kullanımı, sadece yuvarlanma direnci performansının arttırılmasının yanı sıra, direksiyon stabilitesi ve buz kavrama performansında aynı anda geliştirmelerin sağlanması bakımından avantajlıdır.