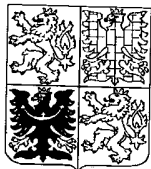


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 22.03.1999

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 02.04.1998

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/19814839

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 14.02.2001
(Věstník č. 2/2001)

(86) PCT číslo: PCT/EP99/01912

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/51673

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3610

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 9/04

C 08 K 3/36

C 08 L 9/00

C 08 L 21/00

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Scholl Thomas, Bergisch-Gladbach, DE;

Wendling Peter, Leverkusen, DE;

Trimbach Jürgen, Köln, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Emulzní kaučukové směsi, obsahující
hydrofobizovaná oxidová nebo křemičitanová
plniva a jejich použití pro výrobu pneumatik**

(57) Anotace:

Při způsobu výroby kaučukových směsí, obsahujících 1 až 500 hmotnostních dílů alespoň jednoho hydrofobního plniva se smáčitelností methanolem ≥ 5 % hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku, se hydrofobizovaná plniva smísí s alespoň jedním kaučukovým latexem a směs se pak společně zpracuje. Použití kaučukových směsí, vyrobených tímto způsobem, pro výrobu pneumatik, běhounů nebo tvarových těles.

CZ 2000 - 3610 A3



JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

**Emulzní kaučukové směsi, obsahující hydrofobizovaná oxidová
nebo křemičitanová plniva a jejich použití pro výrobu
pneumatik**

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kaučukových směsí, obsahujících 1 až 500 hmotnostních dílů jednoho nebo více hydrofobních plniv se smáčitelností methanolem ≥ 5 % hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku, při kterém se hydrofobizovaná plniva smísí s jedním nebo více kaučukovými latexy a směs se pak společně zpracuje a také kaučukových směsí, vyrobitelných tímto způsobem. Vynález se dále týká použití kaučukových směsí, vyrobených způsobem podle vynálezu, pro výrobu pneumatik, běhounů nebo tvarových těles všech druhů.

Dosavadní stav techniky

Výroba kaučukových směsí, plněných kyselinou křemičitou, má podstatně vyšší nároky na mísení ve srovnání s kaučukovými směsemi, plněnými sazemí. Na druhé straně by mohly být vyšší požadavky na mísení v podstatě eliminovány, jestliže by mohla být kyselina křemičitá koagulována společně s kaučukovým latexem okamžitě po jeho výrobě. Avšak srážené kyseliny křemičité, které jsou dosud používány při výrobě pneumatik, nejsou úplně vhodné pro tento způsob, protože z větší části zůstávají ve vodné fázi během koagulace.

Spis US-PS 5 166 227 popisuje způsob výroby emulzních kaučukových směsí, plněných kyselinou křemičitou, ve kterém je disperze kyseliny křemičité a kaučukový latex sušena společně rozprašováním. Tento způsob má nevýhodu v tom, že celé množství vody musí být odpařeno energeticky náročným způsobem.

Spis US-PS 4 757 101 popisuje způsob výroby volně tekoucích práškových elastomerů, plněných kyselinou křemičitou, ve kterých je kyselina křemičitá vysrážena s kaučukovým latexem. V tomto případě jsou používány další kyseliny křemičité s kaučukovými latexy pro další obory aplikace bez síru obsahujících silyletherů.

Spis US-PS 2 727 876 popisuje kaučukové směsi, skládající se z celé řady různých typů kaučuků a esterifikovaných kyselin křemičitých.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že speciální hydrofobizovaná oxidická nebo křemičitanová plniva mohou být zpracována společně s emulgovaným kaučukovým latexem, aniž by značné množství plniv zůstalo ve vodné fázi a v důsledku toho byla plniva ztracena. V kombinaci se síru obsahujícími silylethery je možné, aby byly vyráběny kaučukové směsi s vynikajícími zpracovatelskými vlastnostmi a vulkanizáty s překvapivě dobrými mechanickými a dynamickými vlastnostmi, které jsou obzvláště vhodné pro běhouny pneumatik s odolností vůči otěru, mající nízký valivý odpor a vysokou odolnost vůči smyku v mokrých podmínkách a které jsou výrazně lepší než vulkanizáty, vyráběné konvenčním mísícím způsobem z pevného

kaučuku a neupravené nebo hydrofobizované kyseliny křemičité.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby kaučukových směsí, obsahujících 1 až 500 hmotnostních dílů jednoho nebo více hydrofobizovaných plniv se smáčitelností methanolem ≥ 5 % hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku, jehož podstata spočívá v tom, že se uvedená hydrofobizovaná plniva smísí s jedním nebo více kaučukovými latexy a směs se pak zpracovává společně.

Hydrofobizovanými plnivy jsou míněna oxidická nebo křemičitanová plniva, jako jsou srážené kyseliny křemičité nebo srážené silikáty, které nejsou smáčitelné vodou při teplotě místnosti. Výhodná plniva mají obsah fyzikálně vázané vody < 3 % hmotnostní, obzvláště < 1 % hmotnostní a "smáčitelnost methanolem" > 5 % hmotnostních, obzvláště výhodně 10 až 60 % hmotnostních. "Smáčitelnost methanolem" je zde v této souvislosti minimální obsah (v hmotnostních procen-tech) methanolu ve směsi methanol/voda, které je schopné smáčet plnivo.

Stanovení smáčitelnosti methanolem je prováděno následujícím způsobem:

200 mg kyseliny křemičité a 50 ml vody se dá do baňky s kulatým dnem o objemu 250 ml, vybavené magnetickým míchadlem. (Částečně) hydrofobizovaná kyselina křemičitá zůstává na povrchu vody. Pak se špička odměrné pipety, naplněné methanolem, ponoří do kapalné fáze (aby bylo zabráněno přímému kontaktu s kyselinou křemičitou) a pomalu se nechá přitékat methanol. Současně se míchá pomocí magnetického míchadla tak aby v kapalině vznikl vír. Methanol se přidává až do té

doby, dokud není pevná látka smáčena. To je okamžik, kdy oxid křemičitý již není dále rozptýlen po celém povrchu kapalné fáze (která již obsahuje methanol) a je viditelná relativně čirá kapalina bez filmu.

Vyhodnocení: smáčitelnost methanolem je vyjádřena jako hmotnostní % methanolu směsi methanol/voda podle následujícího vzorce:

$$\text{smáčitelnost methanolem (v hmotnostních \%)} = (0,79 \times \text{počet ml MeOH} / 0,79 \times \text{počet ml MeOH} + 50) \times 100$$

V literatuře je popsána celá řada vhodných hydrofobizačních metod pro oxidická a křemičitanová plniva, jako je například úprava srážených kyselin křemičitých a srážených křemičitanů anorganickými nebo organickými fluoridy, jak je popsáno ve spisech US 2,477,695 a US 2,625,492, nebo výroba nebo dodatečná úprava srážených kyselin křemičitých neutralizací roztoků křemičitanů organohalogensilany, jako je například dimethyldichlorsilan, jak je popsáno v DE 1 229 504.

Obzvláště dobře vhodná jsou hydrofobizovaná plniva se smáčitelností methanolem od 10 do 60 % hmotnostních, když se vychází ze srážených kyselin křemičitých nebo srážených křemičitanů, které

- (A) byly před, během nebo po úpravě sušením smíseny s 0,5 až 200, výhodně 1 až 50 hmotnostními díly, vztaženo na 100 hmotnostních dílů plniva, ve vodě nerozpustné organické sloučeniny nebo
- (B) před, během nebo po úpravě sušením za částečné nebo

úplné reakce silanolových skupin byly uvedeny do reakce s 0,5 až 200, výhodně 1 až 50 hmotnostními díly, vztaženo na 100 hmotnostních dílů plniva, sloučeniny, obsahující hydroxylové skupiny nebo

- (C) před, během nebo po úpravě sušením za částečné nebo úplné reakce silanolových skupin byly uvedeny do reakce s 0,1 až 20, výhodně 0,1 až 10 hmotnostními díly, vztaženo na 100 hmotnostních dílů plniva, reaktivní křemíkové sloučeniny.

Hydrofobizovaná plniva, používaná podle předloženého vynálezu, mohou být vyráběna podle způsobu (A) tak, že se smísí srážená kyselina křemičitá nebo srážený křemičitan, před, během nebo po úpravě sušením, při které je obsah vody snížen na méně než 3 % hmotnostní, obzvláště < 1 % hmotnostní, s vodonerozpustnou organickou sloučeninou. Obsahem vody se rozumí takový obsah fyzikálně vázané vody, který může být při teplotě sušení 105 °C odstraněn během 2 hodin (DIN ISO 787/2).

Vhodné vodonerozpustné sloučeniny ve smyslu způsobu (A) jsou například nasycené a nenasycené mastné kyseliny a vosky, jak je popsáno v DE 2 419 759, syntetická změkčovačla, jako je dioktylftalát, adipáty, modifikované mastné kyseliny, jako jsou dimerizované nebo oligomerizované mastné kyseliny, přírodní nenasycené oleje, jako je olivový olej, řepkový olej, ricinový olej, slunečnicový olej, sojový olej, bavlníkový olej, lněný olej, arašídový olej a také odpovídající nenasycené nebo hydratované mastné kyseliny a jejich esterifikační produkty s monovalentními až hexavalentními alkoholy s 1 až 20 uhlíkovými atomy, naftenické, parafinické nebo aromatické minerální oleje, vodonerozpustné alkoholy.

ly, jako je například dodekanol, stearylalkohol, undecylenalkohol a oleylalkohol, syntetické oleje, jako jsou například mazací oleje na bázi polyesterů nebo polyetherů, silikonové oleje, jako jsou například polydimethylsiloxany, dialkylpolysulfidy, jako je například dioktylpolysulfid, adukty síry na nenasycených olejích a na esterech nenasycených mastných kyselin, jako jsou například reakční produkty síry s olivovým olejem, sojovým olejem nebo ricinovým olejem, reakční produkty síry s nenasycenými alkoholy, jako je například undecylenalkohol a oleylalkohol, dále pak nízkomolekulární kaučuky, obzvláště polybutadienový olej, kapalně butadien/akrylonitrilové kopolymery, kapalný isobutylen a kapalný přírodní kaučuk. Kromě toho mohou být také použity za využití rozpouštědel nebo v latexové formě vysokomolekulární kaučuky, jako je přírodní kaučuk, butadienový kaučuk, styren/butadienový kaučuk, akrylonitril/butadienový kaučuk a termoplasty.

Uvedené vodonerozpustné sloučeniny mohou být aplikovány ve hmotě, v roztoku nebo jako latexy. Výhodně jsou aplikovány bez rozpouštědel nebo ve formě vodné disperze. Plnivo se může vyskytovat jako vodná disperze, ve formě filtračního koláče, zvlhčeného vodou nebo v předsušené formě. Způsob aplikace vosků a termoplastů, používaných podle předloženého vynálezu, z vodné disperze během nebo okamžitě po procesu srážení srážených kyselin křemičitých, je popsán například v US 3 607 337.

Obzvláště výhodné vodonerozpustné organické sloučeniny pro hydrofobizaci podle způsobu (A) jsou přírodní nenasycené oleje, jako je olivový olej, sojový olej, slunečnicový olej, ricinový olej, arašídový olej, jejich isomerizační, hydrogenační, dehydratační a polymerační produkty a také příslušné

odpovídající nenasycené nebo hydrogenované mastné kyseliny a jejich esterifikační produkty s monovalentními až hexavalentními alkoholy s 1 až 30 uhlíkovými atomy. Obzvláště výhodné jsou přírodní nenasycené oleje, jako je ricinový olej, sojový olej, arašídový olej, olivový olej a podobně.

Hydrofobizovaná plniva, používaná podle předloženého vynálezu, jsou vyráběna podle způsobu (B) například uvedením do reakce křemičitanového nebo oxidického plniva před, během nebo po úpravě sušením, při které je obsah vody snížen na méně než 3 % hmotnostní, obzvláště výhodně < 1 % hmotnostní, s 0,5 až 200 hmotnostními díly sloučeniny, obsahující hydroxylové skupiny. Výhodné sloučeniny, obsahující hydroxylové skupiny, jsou alkylmonoalkoholy s 8 až 36 uhlíkovými atomy a alkylpolyoly s 5 až 36 uhlíkovými atomy, obzvláště n-oktylalkohol a iso-oktylalkohol, nonanol, dekanol, dodekanol, oktadecylalkohol, oktadecenylalkohol, neopentylglykol a trimethylpropan. Obzvláště výhodné sloučeniny, obsahující hydroxylové skupiny, jsou n-oktanol, ethylhexylalkohol, 1-dekanol, 1-dodekanol, oktadecylalkohol, neopentylglykol, trimethylpropan, 2-methylen-1,3-propandiol, 5-hexen-1,2-diol, 1,5-hexadien-3,4-diol, 3-cyklohexen-1,1-dimethanol, 1-okten-3-ol, dodecenalkohol, hexadecenol, oleylalkohol, kyselina ricinolová, skořicový alkohol, ricinový olej, hydroxyethyl(meth)akrylát, 4-hydroxybutyl(meth)akrylát, polybutadienový olej, obsahující hydroxylové skupiny s výhodným počtem OH skupin od 20 do 200 (Poly BD pryskyřice od firmy Elf Atochem nebo Hycar HT od firmy BF Goodrich), nenasycené polyestery, obsahující hydroxylové skupiny se střední molekulovou hmotností od 1000 do 20000, vodонераzpustné polyethery, obsahující hydroxylové skupiny, jako jsou například adiční produkty z 1 až 100 propylenoxidu na mol nenasyceného alkoholu.

Sloučeniny, obsahující hydroxylové skupiny podle způsobu (B), mohou být použity samostatně, nebo ve směsi, nebo také ve směsi s vodonerozpustnými organickými sloučeninami podle způsobu (A), které jsou pak popřípadě pouze fyzikálně navázány na plnivo.

Reakce plniv se sloučeninami, obsahujícími hydroxylové skupiny, může být výhodně prováděna ve hmotě nebo dále výhodně v organických rozpouštědlech, nebo také ve vakuu při teplotách od teploty místnosti (20°C) až pod teplotu rozkladu sloučeniny, obsahující hydroxylové skupiny. Pro provádění esterifikace při teplotách pod 100°C se doporučuje předcházející tepelná úprava oxidického nebo křemičitanového plniva při teplotách od 300°C do 800°C , jak je popsáno v US 2,736,669. Jinak jsou výhodné teploty od 100°C až pod teplotu rozkladu sloučeniny, obsahující hydroxylové skupiny. Oxidická nebo křemičitanová plniva mohou být také předložena ve formě produktů, které jsou zvlhčeny vodou nebo dokonce jako suspenze ve vodě. Zbytková vlhkost je odstraněna z reakčního produktu společně s vodou, která vznikla během reakce. Odstranění reakční vody výhodně probíhá okamžitě během reakce nebo v následujícím kroku sušení. Úspěšnost esterifikace může být prokázána například skutečností, že sloučenina, obsahující hydroxylové skupiny, nemůže být již extrahována vhodnými rozpouštědly.

Vhodná rozpouštědla pro provádění povrchové reakce se sloučeninami, obsahujícími hydroxylové skupiny, jsou například nasycené a nenasycené alifatické nebo aromatické uhlovodíky, chlorované alifatické a chlorované aromatické uhlovodíky, alkoholy a podobně.

Hydrofobizovaná plniva, používaná podle předloženého vynálezu při způsobu (C), jsou vyráběna například zreagováním křemičitanového nebo oxidického plniva před, během nebo po úpravě sušením, při které je obsah vody snížen na méně než 3 % hmotnostní, obzvláště < 1 % hmotnostní, s 0,1 až 20 hmotnostními díly křemíkové sloučeniny, která je reaktivní vůči Si-OH skupinám plniva.

Při tom používané křemíkové sloučeniny, jsou alkoxy-silany, jako je například tetramethoxysilan a tetraethoxysilan, alkyalkoxysilany, jako je oktyltrimethoxysilan a oktyltriethoxysilan, oktadecyltriethoxysilan, 3-chlorpropyltriethoxysilan, dimethyldiethoxysilan, trimethylethoxysilan, polydimethylsiloxany s reaktivními Si-OH skupinami a s reaktivními alkoxysilyletherovými skupinami, jako jsou například methoxylové a ethoxylové zbytky, cyklické dimethylsiloxanethery, jako je oktamethylcyklotetrasiloxan, trimethylsilylaminy, jako je hexamethyldisilizan, síru obsahující silylethery, jako jsou například polysulfidické silylethery, jako je například bis-(triethoxysilylpropyl)-disulfid a bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid a také polysulfidické silylethery, popsané v EP 466 066 a EP 670 347, thiokyanatopropyltriethoxysilan a merkaptopropyltriethoxysilan.

Reakční teploty zde leží mezi teplotou místnosti a teplotou rozkladu křemíkové sloučeniny. Reakce může být popřípadě urychlena kyselými nebo alkalickými katalyzátory. Příklady těchto katalyzátorů jsou amoniak a alkoholát sodný.

Pro výrobu hydrofobizovaných plniv se výhodně používají srážené kyseliny křemičité a/nebo srážené křemičitany, jako jsou

- kyseliny křemičité, vyráběné srážením roztoků křemičitanů se specifickými povrchy od 5 do 1000, výhodně 20 až 400 m²/g (BET povrch) a s velikostí primárních částic od 10 do 400 nm. Kyseliny křemičité mohou být také popřípadě přítomny ve formě směsných oxidů s jinými oxidy kovů, jako je oxid hlinitý, oxid hořečnatý, oxid vápenatý, oxid barnatý, oxid zinečnatý, oxid zirkoničitý a oxid titaničitý;
- křemičitany, například křemičitan hlinitý, křemičitany kovů alkalických zemin, jako je křemičitan hořečnatý nebo křemičitan vápenatý, mající BET povrch od 20 do 400 m²/g a průměr primárních částic od 10 do 400 nm.

Produkty tohoto typu jsou popsány podrobněji například v publikaci I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier 1989, str. 401-447.

Kaučukové směsi podle vynálezu dále obsahují síru obsahující silylethery, které mají nejméně jeden silyletherový zbytek v molekule, který je schopný reakce s Si-OH skupinami povrchu kyseliny křemičité za podmínek mísení a které mají nejméně jeden síru obsahující zbytek v molekule, který je schopný reakce s nenasyceným kaučukem za podmínek mísení nebo za podmínek vulkanizace.

Výhodné síru obsahující silylethery jsou obzvláště bis-(trialkoxysilylalkyl)polysulfidy, jak je popsáno v DE 2 141 159 a DE 2 255 577, oligomerní a/nebo polymerní síru obsahující silylethery, jak je popsáno v DE 4 435 311 a EP 670 347, merkaptoalkyltrialkoxysilany, obzvláště merkaptopropyltriethoxysilan, thiokyanatoalkylsilylethery,

jak je popsáno například v DE 195 44 469.

Obzvláště výhodné jsou bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid, odpovídající disulfid a také polysulfidické silylethery podle EP 670 347 a DE-OS 19 529 916, vyráběné z chloropropyltriethoxysilanu, dichloralkenů a polysulfidu sodného, oligo- nebo poly-(4-(2-triethoxysilylethyl)cyklohexan-1,2-diyl)bis-oligosulfidy, jak je popsáno v DE 4 435 311 a také thiokyanatopropyltriethoxysilan.

Síru obsahující silylethery jsou používány v množstvích od 0,1 do 20 hmotnostních dílů, výhodně 0,5 až 10 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Síru obsahující silylethery mohou být přidávány chemicky vázané na hydrofobní plnivo, fyzikálně vázané na anorganický nebo organický nosič, nebo ve volné formě. Výhodně jsou přimíseny po procesu zpracování hydrofobizovaného plniva a emulzního kaučukového latexu.

Vhodné emulsní kaučuky jsou vedle přírodního kaučuku také známé emulzní syntetické kaučuky. Výhodné emulzní syntetické kaučuky jsou popsány například v publikaci W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980. Zahrnují mezi jinými vodné latexy polybutadienu, butadien/ C_{1-4} -alky-alkylesteru kyseliny akrylové, polychloroprenu, kopolymerů polyisoprenu, styren/butadienových kopolymerů s obsahem styrenu od 1 do 60, výhodně 20 až 50 % hmotnostních, styren/butadienových kopolymerů s 1 až 20 % hmotnostními dalšími polárními nenasycenými monomery, obzvláště styren/butadien/akrylonitrilových kopolymerů s obsahem styrenu od 1 do 40 % hmotnostních a obsahem akrylonitrilu až do 20 % hmotnostních, butadien/akrylonitrilových kopolymerů s obsahem akrylonitrilu od 5 do 60

% hmotnostních, výhodně 10 až 40 % hmotnostních, částečně hydrogenovaného nebo úplně hydrogenovaného NBR kaučuku a také směsí těchto kaučuků.

Pro výrobu pneumatik pro motorová vozidla za použití hydrofobizovaných plniv je výhodně používán latex přírodního kaučuku a emulzní SBR latexy a latexy styren/butadien/akrylonitrilových kopolymerů.

Pro společné zpracování emulzních kaučukových latexů s hydrofobizovanými plnivy se obě složky smísí a odstraní se voda. K tomu se může směs odpařit, například ve vytlačovacím lisu, pásové sušárně, rotační trubkové peci nebo rozprašovacím sušením, nebo ale výhodně koagulací homogenní směsi kaučuku a plniva, mechanickou dehydratací a odstraněním zbytkové vody odpařováním při teplotách mezi 50 a 250 °C a popřípadě ve vakuu. Podle předkládaného způsobu mohou být emulzní kaučuky také přítomny ve více nebo méně aglomerované nebo koagulované formě a popřípadě v mechanicky předem dehydratované formě s obsahy vody > 5 % hmotnostních.

Koagulace kaučuku je výhodně prováděna po přimísení hydrofobizovaných plniv. Protože plniva, používaná podle předloženého vynálezu, jsou na rozdíl od nemodifikovaných kyselin křemičitých hydrofobní, může být přidání anionaktivních, kationaktivních nebo neionogenních tenzidů v množstvích až 10 % hmotnostních, vztaženo na plnivo, výhodné s ohledem na dosažení lepší distribuce. Příklady takovýchto tenzidů jsou soli kyseliny dodecylbenzensulfonové, triethylbenzylamoniumchlorid a adukty 3 - 20 mol ethylenoxidu na mol nonylfenolu.

S ohledem na lepší distribuci mohou být před smísením

s kaučukovými latexy hydrofobizovaná plniva převedena do vodné disperze, popřípadě za pomoci uvedených tříd tenzidů.

Koagulace kaučuku se provádí podle známých způsobů, jako je koagulace vymražováním nebo použitím kyselin a solí. V této souvislosti je možno uvést například US 2 187 146 nebo publikaci I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, Amsterdam 1989, str. 88 - 92 a Whitby, Davis, Dunbrook, *Synthetic Rubber*, John Wiley & Sons, New York 1954, str. 201 - 204. Výhodné poměry kaučuku vůči hydrofobizovanému plnivu se pohybují v rozsahu 100 : 10 až 100 : 150, obzvláště 100 : 20 až 100 : 100. Kromě toho mohou být přidány saze a běžné kaučukové pomocné látky, jako jsou například stabilizátory, činidla pro uvolnění z formy, plastifikátory, aktivátory plniv, a podobně. Při tom se mohou saze přidat jako vodná disperze nebo jako čisté látky, kaučukové pomocné látky mohou být přidány jako vodné disperze, aplikovány na plnivo nebo přidány v substanci. Množství přidávaných kaučukových pomocných látek se řídí podle příslušného daného záměru použití. Výhodná množství sazí se pohybují v rozsahu od 0 do 30 hmotnostních dílů, množství stabilizátorů se pohybují v rozsahu od 0,1 do 1,5 hmotnostních dílů, množství plastifikátorů se pohybují v rozsahu od 5 do 75 hmotnostních dílů, vždy vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku a množství aktivátorů plniv se pohybují v rozsahu od 0,5 do 15 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů plniva. Minerálními olejovými plastifikátory se rozumí parafinové, naftenové nebo aromatické minerální oleje s VDK hodnotami (viskozitní-hustotní-konstanty) v rozsahu od 0,79 do 1,05, výhodně 0,85 do 1,0 a hodnoty indexu lomu R_j v rozsahu od zhruba 1,04 do 1,07. Minerální olejové plastifikátory tohoto typu jsou komerčně získatelné. Výhodné plastifikátory jsou aromatické minerální olejové plastifiká-

tory. Výhodné aktivátory plniv jsou síru obsahující silylethery.

Do kaučukových směsí podle předloženého vynálezu mohou být kromě toho přidána další plniva konvenčním běžným způsobem, například použitím hnětacího, válcového nebo vytlačovacího zařízení. Tato plniva jsou kromě neupravených oxidických a křemičitanových plniv také saze. Výhodná další plniva jsou:

- vysoce dispersní kyseliny křemičité, vyrobené například srážením roztoků křemičitanů nebo plamenovou hydrolýzou halogenidů křemíku se specifickými povrchy od 5 do 1,000, výhodně 20 až 400 m²/g (BET povrch) a s primární velikostí částic od 10 do 400 nm. Kyseliny křemičité mohou být popřípadě také přítomny jako směsné oxidy s jinými oxidy kovů, jako jsou Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti oxidy;
- syntetické křemičitany, jako jsou křemičitan hlinitý, křemičitan kovů alkalických zemin, jako je křemičitan hořečnatý nebo křemičitan vápenatý s BET povrchem od 20 do 400 m²/g a s průměry primárních částic od 10 do 400 nm;
- přírodní křemičitany, jako je kaolin a další přírodně se vyskytující kyseliny křemičité;
- skleněná vlákna a produkty ze skleněných vláken (rohože, přadena) nebo mikroskopické skleněné kuličky;
- oxidy kovů, jako jsou oxid zinečnatý, oxid vápenatý, oxid hořečnatý, oxid hlinitý;

- uhličitanů kovů, jako jsou uhličitan hořečnatý, uhličitan vápenatý, uhličitan zinečnatý;
- hydroxidy kovů, jako jsou například hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý;
- saze; saze, které mají být používány v této souvislosti, jsou vyráběny podle způsobu výroby plamenných sazí, plynových sazí nebo v peci a mají BET povrch od 20 do 200 m²/g, jako jsou například SAF, ISAF, HAF, FEF nebo GPF saze;
- kaučukové gely, obzvláště ty na bázi polybutadienu, polychloroprenu, SBR kaučuku a NBR kaučuku.

V obzvláště výhodném způsobu jsou používány vysoce disperšní srážené kyseliny křemičité a saze. Uvedená plniva mohou být používána samostatně nebo ve směsi.

Do kaučukových směsí podle předloženého vynálezu mohou být kromě toho přimíseny přídavné kaučuky běžným konvenčním způsobem: pro výrobu pneumatik motorových vozidel jsou obzvláště zajímavé přírodní kaučuk, emulzní SBR a také roztoky SBR kaučuků s teplotou skelného přechodu nad -50 °C, které mohou být popřípadě modifikovány silylethery nebo jinými funkčními skupinami, jak je popsáno například v EP 447 066, polybutadienové kaučuky s vysokým obsahem 1,4-cis (> 90 %), které jsou vyráběny použitím katalyzátorů na bázi Ni, Co, Ti nebo Nd a také polybutadienové kaučuky s obsahem vinylu v rozsahu od 0 do 75 % a dále také jejich směsi. V obzvláště výhodném způsobu jsou používány rozpuštěné SBR kaučuky s obsahem vinylu v rozsahu od 20 do 60 % hmotnostních a také

polybutadienové kaučuky s vysokým obsahem 1,4-cis ($> 90 \%$).

Kaučukové směsi podle vynálezu mohou samozřejmě také obsahovat další kaučukové pomocné produkty, jako jsou urychlovače reakce, ochranné prostředky proti stárnutí, tepelné stabilizátory, prostředky pro ochranu proti působení světla, antiozonanty, látky na podporu zpracování, plastifikátory, látky způsobující lepivost, nadouvadla, barviva, pigmenty, vosky, nastavovací plniva, organické kyseliny, zpomalovací prostředky, oxidy kovů a také aktivátory, jako je triethanolamin, polyethylenglykol a hexantriol, které jsou známy a běžné v průmyslu kaučuku. Pomocné kaučukové látky se přidávají v obvyklých množstvích a řídí se podle určeného záměru v daném případě. Obvyklá množství jsou například množství v rozsahu od 0,1 do 50 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství použitého kaučuku.

Kromě výše uvedených kaučukových pomocných produktů mohou být přidávány do kaučukových směsí podle předloženého vynálezu známá zesíťovadla, jak je popsáno v publikaci I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, Amsterdam 1989, výhodně je používána síra, sírové donory nebo peroxidy. Kromě toho mohou kaučukové směsi podle vynálezu obsahovat urychlovače vulkanizace, jako jsou merkaptobenzthiazoly, merkaptosulfenamidy, guanidiny, thiuramy, dithiokarbamáty, thiomočoviny a/nebo thiokarbonáty. Urychlovače vulkanizace a výše uvažovaná zesíťovadla jsou obvykle používány v množstvích v rozsahu od 0,1 do 10 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství kaučuku, použitého v daném případě.

Vulkanizace kaučukových směsí podle vynálezu může být prováděna při běžných teplotách v rozsahu od 100°C do 200°C

°C, výhodně 130 °C až 180 °C (popřípadě při tlaku 1 MPa až 20 MPa).

Další mísení kaučuků s jinými, výše uvedenými kaučukovými pomocnými produkty, zesíťovacími a urychlovači může být prováděno běžným konvenčním způsobem použitím vhodných mísících jednotek, jako jsou válcovací zařízení, vnitřní mísiče a mísící vytlačovací zařízení.

Předmětem předloženého vynálezu je dále použití kaučukových směsí podle vynálezu pro výrobu tvarových těles všeho druhu a pro výrobu běhounů pneumatik.

Tvarová tělesa ve smyslu vynálezu jsou například pláště kabelů, hadice, poháněcí řemeny, dopravníkové pásy, potažení válců, podrážky bot, těsnicí profily, těsnicí kroužky a tlumicí prvky. Kaučukové směsi podle vynálezu jsou obzvláště vhodné pro výrobu běhounů pneumatik, protože pneumatiky s těmito běhouny vykazují obzvláště nízký valivý odpor, obzvláště dobrou odolnost proti smyku v mokrých podmínkách a vysokou odolnost vůči otěru.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1:

Kyselina křemičitá, hydrofobizovaná ricinovým olejem

550 g Vulkasilu S (vysoce aktivní srážená kyselina křemičitá s BET povrchem 180 m²/g od firmy Bayer AG) a 27,5 g ricinového oleje se zahřívá po dobu 4 hodin za současného míchání v baňce s třemi hrdly, opatřené míchadlem a desti-

lačním mŭstkem v olejové lázni při teplotě olejové lázně 220 °C, přičemž se oddestilovává voda. Bylo získáno 546 g bílé práškovité látky. Tímto způsobem vyrobený hydrofobizovaná kyselina křemičitá je na rozdíl od základního produktu nesmáčitelná vodou a má smáčitelnost methanolem 15 % hmotnostních.

P ř í k l a d 2:

Kyselina křemičitá, hydrofobizovaná olivovým olejem

Byl opakován postup z příkladu 1, při kterém 500 g Vulkasilu S (vysoce aktivní srážená kyselina křemičitá s BET povrchem 180 m²/g od firmy Bayer AG) a 50 g olivového oleje bylo zahříváno po dobu 4 hodin na teplotu 220 °C a byla oddestilována voda. Bylo takto získáno 520 g bezbarvé práškovité látky. Smáčitelnost methanolem: 11 % hmotnostních.

P ř í k l a d 3:

Výroba směsi emulzní SBR/kyselina křemičitá

Do roztoku 8,5 g Al₂(SiO₄)₃*18 H₂O, 46,9 g NaCl a 0,94 g želatiny v 6,82 l vody se přidá za míchání roztok 3,1 g Antioxidant Vulcanox^R 4020 (Bayer AG) v 234,4 g aromatického minerálního oleje Renopal 450 (Fuchs Minerölwerke). Potom se za intenzivního míchání přidá 500 g kyseliny křemičité podle příkladu 1 při teplotě 65 °C a ihned potom 3,165 g SBR latexu (Krynox^R 1712 latex, obsah pevných látek 19,75 %, odpovídající 625 g kaučuku, bez minerálního oleje, Bayer AG), přičemž hodnota pH se současně upravedí přidáním 110 ml 10% kyseliny sírové na 3 až 4. Míchání pokračuje po

dobu 1 hodiny při teplotě 65 °C, prosije se a zbytek se promyje vodou. Odpadní voda obsahovala méně než 2 % použité kyseliny křemičité. Po vysušení (vakuum při teplotě 70 °C) bylo získáno 1301 g (96 % hmotnostních) směsi kaučuk/kyselina křemičitá, skládající se ze 100 phr SBR Krynol^R, 37,5 phr aromatického minerálního oleje a 80 phr modifikované kyseliny křemičité. Mooney viskozita ML 1 + 4 (100 °C) byla 131.

P ř í k l a d 4

Porovnávací příklad:

Výroba směsi emulzní SBR/kyselina křemičitá se silanizovanou kyselinou křemičitou (smáčitelnost methanolem 0 % hmotnostních).

Byl opakován postup z příkladu 3, přičemž namísto kyseliny křemičité podle příkladu 1 bylo použito 1 500 g kyseliny křemičité, modifikované 11,3 % hmotnostními bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfidu s BET povrchem 180 m²/g (komerční produkt Coupsil 8113 od firmy Degussa AG). Silanizovaná kyselina křemičitá měla smáčitelnost methanolem 0 % hmotnostních. Výsledek: odpadní voda obsahovala více než 30 % hmotnostních použité kyseliny křemičité. Výtěžek směsi kaučuk/kyselina křemičitá byl po vysušení 1,098 g (81 % hmotnostních).

P ř í k l a d 5:

Kaučukové směsi a vulkanizáty

Následující kaučukové směsi byly vyrobeny v hnětacím

zařízení o objemu 1,5 l při teplotě 130 °C. Síra a urychlovač byly nakonec přidány na válcovacím zařízení při teplotě 50 °C (uvedená množství se vztahují na hmotnostní díly):

	<u>Porovnání</u> <u>5.A</u>	<u>Příklad 5.B</u> <u>podle vynálezu</u>
Olejem nastavený E-SBR kaučuk Krynol® 1712 (Bayer AG)	137.5	0
Směs E-SBR/kyselina křemičitá/olej podle příkladu 3	0	217.5
Kyselina křemičitá Vulkasil® S (Bayer AG)	80	0
Oxid zinečnatý	3	3
Kyselina stearová	2	2
Antioxidant Vulkanox® 4020 (Bayer AG)	1	1
Silan Si 69	6.5	6.5
Síra	1.5	1.5
Urychlovač Vulkacit® CZ (Bayer AG)	1.5	1.5
Mísící viskozita ML 1+4 při teplotě 100°C (ME)	96	49
Fyzikální vlastnosti vulkanizace při teplotě 160°C		
měřeno na zařízení Monsanto MDR 2000 / 30 min.		
Čas až do hodnoty 6 % konečného kroutícího momentu (minuty)	4.9	4.1
Čas až do hodnoty 90 % konečného kroutícího momentu (minuty)	16.9	11.4

Kaučukové směsi byly následovně vulkanizovány po dobu 35 minut při teplotě 160 °C. Byly zjištěny následující vlastnosti vulkanizátu:



Prodloužení při přetržení (%)*	660	464
Modul tažnosti při 100 % prodloužení (MPa)*	1.7	2.8
Modul tažnosti při 300 % prodloužení (MPa)*	6.6	11.8
Tvrdost při teplotě 23°C (Shore A) (podle DIN 53 505)	69	72
Tvrdost při teplotě 70°C (Shore A) (podle DIN 53 505)	61	67
Pevnost v tahu (MPa)*	22	20.4
Odrazová pružnost při teplotě 23°C (%)	32	21
Odrazová pružnost při teplotě 70°C (%)	50	51
Rozdíl mezi odrazovými pružnostmi 70/23°C	18	30
Otěr DIN 53 516 (cm ³)	125	102

- * stanoveno pomocí testu tažnosti podle DIN 53 504 se standardní tyčí 2.

Kromě zlepšených fyzikálních vlastností při zpracování nevulkanizované směsi, což se samo projevuje v nižší Mooney viskozitě, vykazuje vulkanizát podle vynálezu výhody s ohledem na dynamické tlumení jak při teplotě místnosti, tak i při teplotě 70 °C, což současně zajišťuje zlepšenou odolnost pneumatik proti smyku v mokřích podmínkách a valivý odpor pneumatik a také značně vyšší odolnost vůči otěru.

50021 MILAN VŠETECKÝ
advokát
220 09 PRAHA 2, HÁJKOVA 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby kaučukových směsí, obsahujících 1 až 500 hmotnostních dílů jednoho nebo více hydrofobizovaných plniv se smáčitelností methanolem ≥ 5 % hmotnostních na 100 hmotnostních dílů kaučuku,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se uvedená hydrofobizovaná plniva smísí s jedním nebo více kaučukovými latexy a směs se potom zpracuje společně.

2. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se jako hydrofobizovaná plniva použijí křemičitanová nebo oxidická hydrofobizovaná plniva.

3. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se použijí křemičitanová nebo oxidická hydrofobizovaná plniva se smáčitelností methanolem v rozsahu od 10 do 60 % hmotnostních.

4. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se před, během nebo po zpracování přidá 0,1 až 20 hmotnostních dílů jednoho nebo více síru obsahujících silyletherů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

5. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se před, během nebo po zpracování přidá 0,1 až 20 hmotnostních dílů jednoho nebo více disulfidických nebo polysulfidických silyletherů.

6. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e emulzní latex je
butadienový kaučukový latex, styren/butadienový kaučukový
latex, styren/butadien/akrylonitrilový kaučukový latex,
přírodní kaučukový latex nebo směs, skládající se z jednoho
nebo více těchto latexů.
7. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se během uvedeného
způsobu zpracování přidá až 100 hmotnostních dílů minerální-
ho oleje, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku.
8. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se před přidáním
hydrofobizovaného plniva kaučukový latex nebo kaučukové
latexy koagulují.
9. Kaučukové směsi vyrobitelné způsobem podle nároku 1.
10. Použití kaučukových směsí podle nároku 8 pro výrobu
tvarových těles všeho druhu.
11. Použití kaučukových směsí podle nároku 8 pro výrobu
běhounů pneumatik.