

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

**2002 -4075**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 L 25/00**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.06.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.06.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/594650**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.10.2003**  
**(Věstník č. 10/2003)**

(86) PCT číslo: **PCT/US01/18594**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/096466**

(71) Přihlašovatel:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.,  
Baytown, TX, US;

(72) Původce:

Wang Hsien-Chang, Bellaire, TX, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Termoplastická směs**

(57) Anotace:

Termoplastické směsi se zlepšenými vlastnostmi, popřípadě dynamicky vulkanizované. Zvláště kompozice obsahující směs chlormethylovaného tetrameru a termoplastické pryskyřice volené ze souboru zahrnujícího polyamidy, polyestery, polykarbonáty, polysulfony, polyacetal, polyacetony, akrylonitrilbutadienstyrenové pryskyřice, polyfenylenoxid, polyfenylsulfid, styrenakrylonitrilové pryskyřice, pryskyřice styrenmaleinanhydridové, polyimidy, aromatické polyketony, ethylenvinylalkoholový polymer a jejich směsi jsou vhodné pro součásti pneumatik například pro filmy bránící průchodu plynu.

**CZ 2002 - 4075 A3**

Termoplastická směs

### Oblast techniky

Vynález se týká termoplastických směsí majících zlepšené vlastnosti. Tyto směsi se mohou popřípadě dynamicky vulkanizovat.

### Dosavadní stav techniky

Snaze najít směsi polymerů, které mají kombinaci pružnostních a termoplastických vlastností, bylo již věnováno velké úsilí. Tyto směsi polymerů se označují jako termoplastické olefiny (Thermoplastic Olefins, "TPO"). Vykazují některé vlastnosti vytvrzeného elastomeru i zpracovatelné termoplastické pryskyřice. Pružnostní vlastnosti se mohou zlepšit, je-li jednou ze složek směsi vulkanizovatelný elastomer, který je plně nebo částečně zesíťný.

Vytvrzování kompozic TPO popsal již Gessler a Haslett (americký patentový spis číslo 3 037954). Popisují koncepci "dynamického vytvrzování", při které se vulkanizovatelný elastomer disperguje do pryskyřičného termoplastického polymeru a elastomer se vytvrdí za stálého míchání a stříhu polymerní směsi. Výsledkem je mikrogelová disperze vytvrzeného kaučuku v nevytvrzené matrici pryskyřičného termoplastického polymeru. Gessler a Haslett (americký patentový spis číslo US 3 037954) uvádějí složení obsahující polypropylen a kaučuk, přičemž kaučukem může být butylkaučuk, chlorovaný butylkaučuk, polybutadien, polychloropren a polyisobutylem. Vynálezem je kompozice obsahující 50 až 95 dílů polypropylenu a 5 až 50 dílů kaučuku.

Dynamicky vulkanizované termoplastické kompozice, obsahující polyamid a různé typy elastomerů, jsou známé (například americký patentový spis číslo US 4 173 556, US 4 197379, US

4 207404, US 4 297453, US 4 338413, US 4 348502, US 4 419499 a US 6 028147). Ogawa a kol. (americký patentový spis číslo US 6 028147 popisuje trojblokový polymer obsahující methylstyren a p-(chlormethyl)styren. Také Dharmarajan a kol. (evropský patentový spis číslo EP 0 542875) popisuje polymer mající jednotku odvozenou z halogenovaného para-methylstyrenu uvnitř polymeru. Ve známém stavu techniky však není posán polymer mající jak halogenovaný meta-methylstyren tak halogenovaný para-methylstyreny a mající zlepšenou trvanlivost a nižší permeabilitu pro vzduch.

#### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je kompozice obsahující směs chlormethylovaného (styrenisobutylenového) tetrameru a termoplastické pryskyřice volené ze souboru zahrnujícího polyamidy, polyesteru, polykarbonáty, polysulfony, polyacetalu, polyacetony, akrylonitrilbutadienstyrenové pryskyřice, polyfenylenoxid, polyfenylsulfid, styrenakrylonitrilové pryskyřice, styrenmaleinanhydridové pryskyřice, aromatické polyketony, ethylenvinylalkoholový polymer a jejich směsi.

Nyní se totiž zjistilo, že kompozice obsahující termoplastickou pryskyřici a chlormethylovaný (styrenisobutylenový) statistický polymer nebo "tetramer", který obsahuje jednotky odvozené od styrenu, jednotky odvozené od para-(chlormethyl)styrenu a jednotky odvozené od meta-(chlormethyl)styrenu mají zlepšené vlastnosti, pro které jsou obzvláště vhodné pro výrobu pneumatik v termoplastických směsích. Kompozice mohou obsahovat také nevytvrzené nebo dynamicky vytvrzené elastomery.

Vynález se týká také pneumatik a součástí pneumatik, jako jsou filmy bránící pronikání vzduchu obsahující tyto kompozice.

Termoplastická kompozice podle vynálezu sestává ze směsi

termoplastické pryskyřice a chlormethylovaného (styrenisobutyl-  
lenového) polymeru. Směsí může být kompozice nevulkanizované,  
staticky vulkanizovaná nebo dynamicky vulkanizovaná.

Výrazem "dynamická vulkanizace" se zde míní vulkanizační  
proces, při kterém pryskyřice a chlormethylovaný (styrenisobu-  
tylenový) polymer se vulkanizují za podmínek vysokého smyku.  
Výsledkem je, že vulkanizovatelný elastomer je současně zesí-  
ťován a dispergován v podobě malých částic "mikrogelů" v prys-  
kyřičné matrici.

Dynamická vulkanizace se provádí za mísení pryskyřice a  
chlormethylovaného (styrenisobutyl-  
lenového) polymeru při vytvr-  
zovací nebo vyšší teplotě polymeru v zařízení zajišťujícím vy-  
soký smyk, jako je vácový mlýn, mísiče Banbury<sup>TM</sup>, kontinuální  
mísiče, hnětače nebo mísicí extrudery, například dvoušnekový  
extruder. Jedinečnou vlastností dynamicky vytvrzovaných kompo-  
zic, navzdory tomu, že polymerní složka může být plně vytvrze-  
na, je skutečnost, že se kompozice může zpracovávat a znovu  
regenerovat běžnými technikami zpracování kaučuku, jako jsou  
například protlačování, vstřikování a lisování. Odpad a výron-  
ky se mohou sbírat a znovu zpracovat.

Termoplastická pryskyřice, vhodná pro zpracování podle  
vynálezu, se může použít samotná nebo v kombinaci s pryskyři-  
cemi obsahujícími dusík, kyslík, halogen, síru nebo jiné sku-  
piny schopné interakce s aromatickou halogenalkylovou skupi-  
nou. Jakožto vhodné pryskyřice se uvádějí pryskyřice volené ze  
souboru zahrnujícího polyamidy, polykarbonáty, polyestery, po-  
lylsulfony, polylaktony, polyacetyly, akrylonitrilbutadien-  
styrenové pryskyřice (ABS), polyfenylenoxidy (PPO), polyfeny-  
lensulfid (PPS), styrenakrylonitrilové pryskyřice (SAN), poly-  
imidy, styrenmaleinanhydrid (SMA), aromatické polyketony (PE-  
EK, PEK a PEKK), ethylenvinylalkoholový polymer a jejich smě-  
si. Výhodnějšími termoplastickými pryskyřicemi jsou polyamidy

Nylon 6 a Nylon 11.

Jakožto vhodné termoplastické polyamidy (nylony) se uvádějí krystalické nebo pryskyřičné pevné polymery s vysokou molekulovou hmotností včetně polymerů a terpolymerů majících opakující se amidové jednotky uvnitř polymerního řetězce. Polyamidy je možno připravovat polymerací jednoho nebo několika epsilon-laktámů, jako je kaprolaktam, pyrrolidion, lauryllaktam a aminoundekanlaktam, nebo aminokyselin, nebo kondenzací dibasických kyselin a diaminů. Vhodné jsou nylony vláknotvorné i lisovatelné. Jakožto příklady takových polyamidů se uvádějí polykaprolaktam, (Nylon-6), polylauryllaktam (Nylon-12), polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6), polyhexamethylenazelamid (Nylon-6,9), polyhexamethylenesebakamid (Nylon-6,10), polyhexamethylenisofthalalamid (Nylon-6,IP) a kondenzační produkty 11-aminoundekanové kyseliny (Nylon-11). Použít lze i Nylon 6 (N6), Nylon 11 (N11), Nylon 12 (N12), Nylon 6/66 polymer (N6/66), Nylon 610 (N610) a Nylon 612 (N612).

Další příklady vhodných polyamidů (obzvláště majících teplotu měknutí pod 275 °C) jsou popsány v literatuře (16 Encyclopedia Of Chemical Technology, str. 1 až 105, John Wiley & Sons, 1968; Concise Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering str. 748 až 761, John Wiley & Sons 1990; a 10 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, str. 392 až 414, John Wiley & Sons 1969). S výhodou se používá podle vynálezu obchodně dostupných termoplastických polyamidů, přičemž jsou výhodné lineární krystalické polyamidy o teplotě měknutí nebo tání 160 až 170 °C.

Vhodnými termoplastickými polyestery jsou lineární, krystalické polyestery s vysokou molekulovou hmotností. Výrazem "lineární" polyester se míní polymer, ve kterém opakující se esterové skupiny jsou uvnitř kostry polymeru a nikoli na ní zavěšené. Uspokojivé jsou lineární krystalické polyestery

s teplotou měknutí nad 50 °C, přičemž se přednost dává polyest-  
 terům s teplotou měknutí nebo teplotu tání nad 100 °C, přičemž  
 výhodnější jsou polyestery s teplotou měknutí nebo teplotu tá-  
 ní 160 až 260 °C. Přednost se dává nasyceným lineárním polyes-  
 terům (prostým olefinické nenasycenosti), avšak použít lze i  
 nenasycených polyesterů, ve kterých kaučuk, je-li zesíten, je  
 zesítován před smísením s polyesterem nebo za předpokladu, že  
 je kaučuk je dynamicky zesíten se zesítujícím činidlem, které  
 významně nevyvolá tvorbu zesítení v polyesteru.

Podle vynálezu je možno s výhodou použít četných obchodně  
 dostupných termoplastických lineárních krystalických polyeste-  
 rů, nebo je možno připravit je polymerací jedné nebo několika  
 dikarboxylových kyselin, anhydridů nebo esterů a jednoho nebo  
 několika diolů. Jakožto příklady vhodných polyesterů se uvádě-  
 jí poly(trans-1,4-cyklohexylenC<sub>2-6</sub>alkandikarboxyláty, jako je  
 poly(trans-1,4-cyklohexylensukcinát) a poly(trans-1,4-cyklohe-  
 xylenadipát); poly(cis nebo trans-1,4-cyklohexandimethylen)-  
 Co-2alkandikarboxyláty, jako je poly(cis-1,4-cyklohexandimet-  
 hylene)oxalát a poly(cis-1,4-cyklohexandimethylen)sukcinát; po-  
 ly(C<sub>2-4</sub>alkylentereftaláty, jako je polyethylentereftalát a po-  
 lytetramethylentereftalát; poly (C<sub>2-4</sub>alkylentereftaláty) jako  
 polyethylentereftalát a polytetramethylentereftalát; poly-  
 (C<sub>2-4</sub>alkylenisofthaláty) jako polyethylenisofthalát a polytetra-  
 methylenisofthalát; poly(p-fenylenC<sub>1-3</sub>alkandikarboxyláty jako  
 je poly(p-fenylenglutarát) a poly(p-fenylenadipát), poly(p-xy-  
 lenoxalát), poly(oxylenoxalát); poly(p-fenylendiC<sub>1-5</sub>alkylen-  
 tereftaláty), jako je poly(p-fenylendimethylentereftalát) a  
 poly(p-fenylen-di-1,4-butylentereftalát); poly(C<sub>2-10</sub>alkylen-  
 -1,2-ethylendioxy-4,4-dibenzoáty, jako je poly(ethylen-1,2-  
 -ethylendioxy-4,4-dibenzoát, poly(tetramethylen-1,2-ethylendi-  
 oxy-4,4-dibenzoát) a poly(hexamethylen-1,2-ethylendioxy-4,4-  
 -dibenzoát); poly(C<sub>3-10</sub>alkylen-4,4-dibenzoáty), jako je poly-  
 (pentamethylen-4,4-dibenzoát), poly(hexamethylen-4,4-dibenzo-  
 át) a poly(dekamethylen-4,4-dibenzoát), poly(C<sub>2-10</sub>alkylen-2,6-

-naftalendikarboxyláty), jako je poly(ethylen-2,6-naftalendikarboxylát), poly(trimethylen-2,6-naftalendikarboxylát) a poly(tetramethylen-2,6-naftalendikarboxylát); a poly(C<sub>2-10</sub>alkylensulfonyl-4,4-dibenzoáty jako je poly(oktamethylensulfonyl-4,4-dibenzoát) a poly(dekamethylensulfonyl-4,4-dibenzoát).

Další příklady vhodných lineárních polyesterů jsou popsány v literatuře (11 Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering str. 68 až 73, John Willey & Sons 1969; a Korshak & Vinogradova Polyesters str. 31 až 64, Pergamon Press). Vhodné polykarbonáty jsou také obchodně dostupné. Polylaktony, jako polykaprolakton, jsou pro účely vynálezu vhodné. Výhodné polyesteru podle vynálezu jsou odvozeny od aromatických dikarboxylových kyselin, jako jsou kyselina naftalenová nebo ftalová. Výhodnějšími polyesteru jsou poly(akylentereftaláty) obzvláště polytetramethylentereftalát nebo smíšené polyftaláty, odvozené od dvou nebo několika glykolů, dvou nebo několika kyselin ftalových nebo dvou nebo několika glykolů a dvou nebo několika kyselin ftalových jako jsou polyalkylen(terekoisoftaláty).

Vhodné chlormethylované (styrenisobutylen)polymery pro použití jako složky kompozic podle vynálezu obsahují 1 až 30 molprocent styrenu, s výhodou 1 až 20 molprocent styrenu a nejméně 1 až 10 molprocent styrenu. S výhodou obsahují tyto polymery 0,5 až 10 molprocent chlormethylovaného styrenu, výhodněji 0,5 až 5 molprocent chlormethylovaného styrenu a nejméně 0,5 až 2 mol procent chlormethylovaného styrenu.

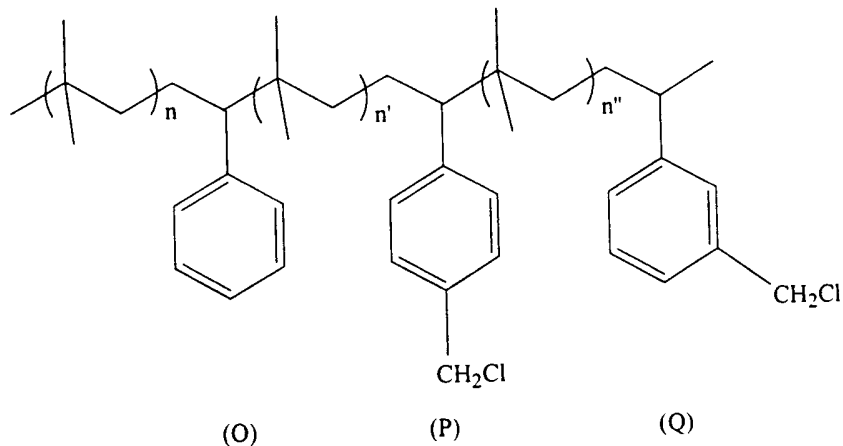
Alternativně obsahují vhodné chlormethylované (styrenisobutylen)polymery pro použití jako složky kompozic podle vynálezu alespoň hmotnostně 0,5% podíl chlormethylovaného styrenového podílu (para nebo meta isomerů), vztaženo na hmotnost, s výhodou 1 až 60 %, výhodněji 1 až 40 % a nejméně 2 až 20 % vztaženo na hmotnost polymeru. Obsah chloru v polymerech může dosahovat přibližně hmotnostně 0 až 10 %, výhodně 0,1 až

7 %.

K přípravě chlormethylovaných (styrenisobutylen)polymerů se používá různých způsobů. Specifické metody jsou popsány v amerických patentových spisech číslo US 3 948868, US 4074035 a 5 629386. S výhodou se polymer připravuje tak, aby byl homogenní. Způsoby přípravy takových homogenních polymerů (v podstatě prostých homopolymerů) jsou popsány v americkém patentovém spise číslo US 3 948868. Obecně se tímto způsobem modifikuje proces tak, že se dosahuje v podstatě stejných poměrů styrenu a isobutylenu. Polymer, neboli "tetramer" se připraví uvedením do styku za vhodných polymeračních podmínek isobutylenových monomerů, styrenových monomerů a halogenmethylačního činidla k vytvoření statistického kopolymeru nebo tetrameru majícího čtyři různé jednotky odvozené z monomerů: isobutylen, styren, meta-(chlormethyl)styren a para-(chlormethyl)styren.

Příklady provedení vynálezu

V jednom provedení vynálezu je chlormethylovaným (styrenisobutylen)polymerem chlormethylovaný "tetramer" čtyř různých monomerů: isobutylen, styren, para-(chlormethyl)styren a meta-(chlormethyl)styren. Struktura tohoto tetrameru je popsána obecným vzorcem:



kde znamená  $n$ ,  $n'$  a  $n''$  počet jednotek odvozených z isobutylenu v tetramerním řetězci a mohou být stejné nebo odlišné. "O" znamená počet jednotek odvozených od styrenu v tetramerním řetězci, "P" znamená počet jednotek odvozených z para-(chlor-methyl)styrenu v tetramerním řetězci a "Q" znamená počet jednotek odvozených z meta-(chlor-methyl)styrenu v tetramerním řetězci. Chloromethylovaný (styrenisobutylen)tetramer podle vynálezu je statistický polymer čtyř shora popsaných jednotek a uvedená struktura se považuje pouze za popisnou strukturu tetrameru. V jednom provedení chlormethylovaného (styren-isobutylen)ového tetrameru jsou chlormethylované styrenové jednotky takovou heterogenní směsí, že poměr para-isomeru a meta-isomeru se může měnit.

Kompozice podle vynálezu mohou obsahovat termoplastickou pryskyřice nebo termoplastické pryskyřice vhodně ve hmotnostním množství dosahujícím 10 až 98 %, s výhodou 20 až 95 %, chlormethylovaný (styrenisobutylen)polymer v množství 2 až 90 %, s výhodou 5 až 80 %, vztaženo k vztaženo na hmotnost polymerní směsi.

Modul ohybu určený jako sečna křivky napětí-deformace termoplastických kompozic může dosahovat 10 až 40 000 MPa, s výhodou 20 až 10 000 MPa měřeno podle ASTM D790 při 1% napětí.

Kompozice jako celek může obsahovat hmotnostně 25 až 98 % polymerní směsi. Vedle polymerních složek může kompozice podle vynálezu obsahovat plnidla a aditivy jako antioxidanty, stabilizátory, olejová mazadla (například oleamid), protiblokující činidla, vosky, nadouvadla, zpomalovače hoření, pigmenty, kopulační činidla pro plnidla a jiné zpracovatelské pomocné přísady známé v oboru zpracování kaučuku. Oxidy kovu, například oxid hořečnatý, mohou být přidány jako akceptory kyselin. Pigmenty a plnidla mohou být obsažena ve hmotnostním množství až

30 %, vztaženo na hmotnost složek polymeru a aditivů. S výhodou je hmotnostní obsah pigmentů a plnidla 1 až 30 %, výhodněji 2 až 20 %, vztaženo na hmotnost kompozice jako celku.

Výhodnými plnidly jsou mastek, uhličitan vápenatý, skleněná vlákna, jíly, oxid křemičitý, saze a jejich směsi. Použit se dá různých typů sazí, jako kanálových, pecních, tepelných, acetylenových a lampových. Oxid titaničitý, považovaný také jako pigment, může sloužit k dodání bílé barvy konečnému produktu.

Oleje ke zpracování kaučuku mají zvláštní označení ASTM v závislosti na tom, zda spadají do třídy parafinových, naftennických nebo aromatických olejů. Typ použitých zpracovatelských olejů se obvykle řídí používanou kaučukovou složkou. Pracovníkům v oboru chemie kaučuku je známo, jaký typ oleje se má použít s příslušným kaučukem. Množství použitého kaučuk zpracovatelského oleje závisí na celkovém množství kaučuku a může být definováno jako hmotnostní poměr zpracovatelského oleje ke kaučuku v kompozici. Tento poměr může být v rozmezí 0,3/1 až 1,3/1, s výhodou 0,5/1 až 1,2/1, výhodněji 0,8/1 až 1,1/1. Použit je možno olejů jiných než ropných, jako jsou oleje odvozené z uhelného dehtu a ze smrkový dehtu. Vedle kaučuk zpracovatelských olejů na ropné bázi může být použito organických esterů a jiných organických změkčovadel. Výrazem "zpracovatelský olej" se zde míní jak oleje ropného původu tak syntetická změkčovadla.

Zpracovací olej se do kompozice přidává k zajištění dobrých charakteristik tečení. Množství použitého oleje závisí na množství polymerní směsi a na použitém plnidle a do jisté míry také na použitém systému vytvrzování. Obecně může být popřípadě začleněný zpracovatelský olej obsažen ve 30 % se zřetelem na hmotnost kompozice. Použit lze i většího množství zpracovatelského oleje, avšak na úkor snížené fyzikální pevnosti.

V kompozici podle vynálezu může být použito antioxidantů k další podpoře zlepšení podmínek stárnutí elastomerní polymerní složky podle vynálezu a k ochraně pryskyřice. Volba příslušného antioxidantu závisí na použitém kaučuku a změkčovačce a popřípadě se používá více než jednoho typu. Správná volba závisí na znalosti pracovníka v oboru kaučuku. Antioxidanty spadají obecně do třídy chemických ochranných činidel nebo fyzikálních ochranných prostředků. Fyzikálních ochranných prostředků se používá v případech je díl z kompozice málo namáhán pohybem. Obecně jsou to voskové materiály, které dodávají "přívab" povrchu kaučukového dílu a tvoří ochranný povlak nebo chrání díl před působením kyslíku a ozonu.

Chemická ochranná činidla spadají obecně do tří chemických skupin: sekundární aminy, fenoly a fosfity. Bez záměru na jakémkoliv omezení se příkladně pro praxi podle vynálezu jako typy chemických antioxidantů uvádějí bráněné fenoly, aminofenoly, hydrochinony, alkyldiaminy a aminové kondenzační produkty. Příkladně, tedy bez záměru na jakémkoliv omezení se uvádějí styrenovaný fenol; 2,2'-metylen-bis-(4-methyl-6,1-butylfenol); 2,6'-di-t-butyl-o-dimethylamino-p-krezol; hydrochinonmonobenzylether, oktylovaný difenylamin, fenyl- $\beta$ -naftylamin; N,N'-difenylethylendiamin; aldol- $\alpha$ -naftylamin; a N,N'-difenyl-p-fenylendiamin. Fyzikální antioxidanty zahrnují směsné ropné vosky a mikrokrystalické vosky.

Vynález zahrnuje také kompozici nevytvrzeného kaučuku v kombinaci s dynamicky vulkanizovatelným kaučukem. Pro tuto kombinaci se volí nevytvrzený kaučuk, který nemůže být vulkanizován vulkanizačním činidlem použitým k vytvrzování chlor-methylované (styrenisobutylen)polymerní složky podle vynálezu, která má být dynamicky vulkanizována nebo se přidává do dynamicky vulkanizované termoplastické kompozice po úplné spotřebě vulkanizačního činidla kaučuk, který je vulkanizovatelný vulkanizačním činidlem použitým k vulkanizaci chlor-methylované

(styrenisobutylem)polymerní složky podle vynálezu. Například je-li chlormethylovaná (styren-isobutylem)polymerní složka podle vynálezu vulkanizována vytvrzovacím systémem, který obsahuje oxid zinečnatý, může být začleněn jakýkoli jiný kaučuk, který potřebuje síru nebo jiné vytvrzovací činidlo k vulkanizaci, nebo který není vulkanizovatelný. Jako takové kaučuky se uvádějí ethylenpropylenové polymery (EPM), ethylenpropylendienové polymery (EPDM), butylkaučuky, halogenované butylkaučuky a přírodní kaučuk. Alternativně může být DVA připraven předem z pryskyřice a z elastomeru vulkanizovatelného dynamickou vulkanizací a následně může být do DVA zamíchán nevytvrzený kaučuk při teplotě nad teplotou tání termoplastické pryskyřice. V provedení, ve kterém se do dynamicky vulkanizované kompozice začleňuje nevytvrzený kaučuk, může být nevytvrzený kaučuk obsažen ve hmotnostním množství 0 až 25 %, s výhodou 5 až 20 %, vztaženo na celkový obsah kaučuku (elastomeru) v kompozici.

Má-li se vyrobit vulkanizovaná kompozice, může být použito jakéhokoli běžného vytvrzovacího systému, který je schopen vulkanizovat nasycené halogenované polymery, k vulkanizaci alespoň chlormethylovaného (styrenisobutylem)-polymeru, kromě případu, kdy je třeba se vyvarovat peroxidových vytvrzovacích činidel, když jsou jako složka voleny termoplastické pryskyřice takového druhu, že by peroxid způsobil zesítnění těchto termoplastických pryskyřic samotných.

Kromě toho má být z vytvrzovacího systému vyloučeno jakékoli vytvrzovací činidlo, které by způsobilo zesítnění příslušné použité pryskyřice za zpracovatelských podmínek použitých k přípravě dynamicky vulkanizované kompozice. Jakožto vhodné vytvrzovací systémy pro chlormethylovaný (styrenisobutylem)-polymer podle vynálezu se uvádějí oxid zinečnatý v kombinaci se stearátem zinečnatým nebo s kyselinou stearovou a popřípadě jeden nebo několik následujících urychlovačů nebo vulkanizačních činidel: Permalux (di-orto-tolylguanidinová sůl dikate-

cholborát), HVA-2 (m-fenylen-bis-maleimid), Zisnet (2,4,6-tri-merkapto-5-triazin), ZDEDC(zink-dietyldithiokarbamat) a jiné dithiokarbamáty, Tetrone A (dipentamethylenthuramhexasulfid), Vultac-5 (alkylovaný fenoldisulfid), SP1045 (fenolformaldehydová pryskyřice), SP1056 (bromovaná alkylfenolformaldehydová pryskyřice), DPPD (difenylfenylendiamin), salicyklická kyselina (o-hydroxybenzoová kyselina), dřevná pryskyřice (abietová kyselina) a TMTDS (tetramethylthiuramdisulfid) v kombinaci se sírou. Vulkanisace se provádí za podmínek k proběhnutí alespoň částečné, s výhodou dokonalé vulkanizace chlormethylovaného (styrenisobutylen)polymer.

Podle vynálezu se pryskyřice, chlormethylovaný (styrenisobutylen)polymer a případně další polymery a/nebo aditivy smíchají dohromady při teplotě postačující ke změknutí pryskyřice, nebo výhodněji při teplotě nad její teplotou tání, pokud je pryskyřice krystalická při teplotě místnosti. Má-li být směs dynamicky vulkanizována, přidá se po důkladném promísání pryskyřice a ostatních polymerů alespoň jedno vytvrzovací činidlo. Ohřev a mastikace při vulkanizačních teplotách obvykle stačí k úplné vulkanizaci za 0,5 až 10 minut. Vulkanizační doba může být zkrácena zvýšením vulkanizační teploty. Výhodný rozsah vulkanizační teploty je od teploty tání matricové pryskyřice do 300 °C, obvykleji může být vulkanizační teplota v rozmezí od teploty tání matricové pryskyřice do 275 °C. S výhodou se vulkanizace provádí při teplotě v rozmezí teploty tavení polymerní směsi do 20 °C nad teplotou měknutí nebo tání matricové pryskyřice.

Je výhodné, pokračuje-li mísicí proces až do dosažení žádoucího stupně vulkanizace. Kdyby se připustilo, aby vulkanizace pokračovala po ukončení mísení, nemůže být kompozice znovu zpracovatelná jako termoplast. Avšak dynamická vulkanizace může být prováděna po stupních. Například může být vulkanizace zahájena ve dvoušnekovém vytlačovacím lisu a vytvořené pelety

z materiálu DVA s použitím podvodního peletizátoru vulkanizaci zastaví před jejím dokončením. Dokončena může být později za podmínek dynamické vulkanizace. Pracovníci v oboru určí příslušná množství, typy vytvrzovacích činidel a dobu mísení potřebnou k provedení vulkanizace pryskyřice. Pokud je to nutné, může být vulkanizován kaučuk samotný za pomoci různých množství vytvrzovacích činidel ke stanovení optimálního vytvrzovacího systému, kterého má být použito, a příslušných podmínek vytvrzování k dosažení úplného vytvrzení.

I když je výhodné, jsou-li všechny složky obsaženy ve směsi před prováděním dynamického vulkanizačního procesu podle vynálezu, není to nutná podmínka. Například v jednom provedení může být chlormethylátovaný (styrenisobutylen)polymer, určený k vytvrzení, dynamicky vulkanizován v přítomnosti části nebo veškeré pryskyřice. Tato směs může pak být začleněna do přídatné pryskyřici. Podobně není nutno přidat všechna plnidla a olej před dynamickou vulkanizací. Část aditivů nebo všechny aditivity, plnidla a olej mohou být přidány během vulkanizace nebo až po jejím ukončení. Některé přísady, jako stabilizátory a zpracovatelské pomocné prostředky fungují lépe, jsou-li přidány po vytvrzení.

Pojen "kaučuk" je zde používán zaměnitelně s pojmem "elastomer". Výraz "plně vulkanizovaný" je používán v souvislosti s dynamicky vulkanizovanými složkami kaučuku podle vynálezu a znamená, že složky kaučuku, určeného k vulkanizaci, byly vytvrzeny do stavu, ve kterém fyzikální vlastnosti kaučuku jsou vyvinuty k propůjčení elastomerních vlastností kaučuku obecně spojovaných s kaučuky v jejich obvykle vulkanizovaném stavu. Stupeň vytvrzení vulkanizovaného kaučuku je možno popsat obsahem gelu nebo konverzně extrahovatelných složek. Alternativně může být stupeň vytvrzení vyjádřen hustotou zesíťení.

Pokud je stanovení extrahovatelných podílů vhodnou mírou

stavu vytvrzení, vytvářejí se zlepšené termoplastické elastomerní kompozice vulkanizací vytvrzitelných kaučukových složek směsí do té míry, že nevykazují hmotnostně ani 4 % složek vytvrzeného kaučuku extrahovatelných při teplotě místnosti rozpouštědlem, které rozpouští kaučuky určené k vulkanizaci a s výhodou do té míry, že kompozice obsahuje méně než hmotnostně 2 % extrahovatelných podílů. Obecně platí, čím je méně extrahovatelných složek vytvrzeného kaučuku, tím lepší jsou vlastnosti a tím výhodnější jsou kompozice neobsahující v podstatě žádný extrahovatelný kaučuk z vytvrzené kaučukové fáze (méně než hmotnostně 0,5 %). Obsah gelu, uváděný v procentech, se zjišťuje způsobem, při kterém se stanovuje množství nerozpustného polymeru ponořením vzorku na 48 hodin do organického rozpouštědla při teplotě místnosti a zvážením vysušeného zbytku a provedení vhodných korekcí na základě znalosti kompozice. Tak se opravené počáteční a konečné hmotnosti získají odečtením od počáteční hmotnosti, hmotnosti rozpustných složek jiných než k vulkanizaci určený kaučuk, jako jsou nastavovací oleje, změkčovadla a složky kompozice rozpustné v organickém rozpouštědle, stejně jako kterákoli složka kaučuku, popřípadě obsažený DVA, která nemá být vytvrzována. Všechny nerozpustné pigmenty a plnidla se odečou od počátečních a konečných hmotností.

K použití hustoty zesíťení jako míry stavu vytvrzení, která charakterizuje zlepšené termoplastické elastomerní kompozice, se směsi vulkanizují do té míry, která odpovídá vulkanizaci stejného kaučuku jako ve směsi staticky vytvrzené pod tlakem ve formě s takovým množstvím stejných vytvrzovacích činidel jako ve směsi a za stejných podmínek času a teploty k získání účinné hustoty zesíťení větší než  $3 \times 10^{-5}$  mol na mililitr kaučuku a s výhodou větší než  $5 \times 10^{-5}$  nebo výhodněji  $1 \times 10^{-4}$  mol na mililitr kaučuku. Směs se pak dynamicky vulkanizuje za stejných podmínek se stejným množstvím vytvrzovacího činidla vztaženo na obsah kaučuku ve směsi potřebného pro kau-

čuk samotný. Hustota zesítnění, takto zjištěná, může být považována za míru vulkanizace, což dává zlepšené termoplasty. Nelze však předpokládat ze skutečnosti, že množství vytvrzovacích činidel je založeno na obsahu kaučuku ve směsi a je to množství, které dává kaučuku samotnému jeho hustotu zesítnění, že vytvrzovadlo nereaguje s pryskyřicí nebo že neexistuje žádná reakce mezi pryskyřicí a kaučukem. Může jít o vysoce významné reakce, probíhající však v malém rozsahu. Avšak předpoklad že hustota zesítnění, stanovená podle tohoto popisu, poskytuje užitečnou aproximaci hustoty zesítnění termoplastické elastomerní kompozice, je konsistentní s termoplastickými vlastnostmi a se skutečností, že velký podíl pryskyřice může být z kompozice odstraněn vysokoteplotní rozpouštědlovou extrakcí s příslušným rozpouštědlem pro použitou pryskyřici.

Hustota zesítnění kaučuku se zjišťuje rovnovážným rozpouštědlovým nabobtnáním podle Flory-Rhnerovy rovnice uvedené (30 J. Rubber Chem. & Tech. 929). Příslušné Hugginsovy parametry rozpouštění pro dvojici kaučuk-rozpouštědlo, použité ve výpočtu, popsali Sheehan a Bisio (39 Rubber Chem. & Tech., str. 149 až 192 (1966)). Je-li obsah extrahovaného gelu vulkanizovaného kaučuku nízký, je nutno použít Buecheovy korekce, kde člen "v" se násobí frakcí gelu (% gel/100). Hustota zesítnění je polovinou efektivní hustoty "v" řetězce zesítnění, stanovené v nepřítomnosti pryskyřice. Za hustotu zesítnění vulkanizované směsi se proto považuje hodnota stanovená na stejném kaučuku jako ve směsi v popsáném způsobu. Existuje ještě více kompozic vyhovujících jak shora popsánému měření stavu vytvrzení, jmenovitě stanovení hustoty zesítnění tak procentu extrahovatelného kaučuku.

Termoplastická pryskyřice a chlormethylovaný (styrenisobutylen)polymer se mohou směřovat také způsobem podle evropského patentového spisu číslo EP 969 039A, jehož výsledkem je jemná disperse chlormethylovaného (styren-isobutylen)polymeru

v matrici termoplastické pryskyřice.

Ačkoli je vynález popsán s odkazem na zvláštní provedení, je zřejmé, že tato provedení jsou pouze objasňující pro principy a využití vynálezu. Četné modifikace objasněných provedení a jiná uspořádání jsou možná v rozsahu vynálezu vyjádřeného v patentových nárocích.

Všechny prioritní dokumenty jsou zde plně začleněny s odkazem na jurisdikci kde začlenění je povoleno. Dále všechny citované dokumenty, včetně způsobů zkoušení jsou uvedeny s odkazem na veškeré jurisdikce, ve kterých je takové začlenění povoleno.

#### Průmyslová využitelnost

Zjistilo se, že smísením chlormethylovaného (styrenisobutylen)tetrameru s termoplastickou pryskyřicí volenou ze souboru zahrnujícího polyamidy, polyestery, polykarbonáty, polysulfony, polyacetal, polyacetony, akrylonitrilbutadienstyrenové pryskyřice, polyfenylenoxid, polyfenylensulfid, styrenakrylonitrilové pryskyřice, pryskyřice styrenmaleinanhydridové, polyimidy, aromatické polyketony, ethylenvinylalkoholový polymer a jejich směsi se vytváří kompozice termoplastického elastomeru se zlepšenou životností a nepropustností pro plyny. Lisováním termoplastické elastomerní kompozice získané v podobě listu, filmu nebo trubice za použití například T-lisovací matrice, matrice na trubky s hladkou nebo překříženou strukturou, válcové lisostřikové matrice na konci jednošnekového extruderu je možno použít pryskyřice například jako vnitřní výstelky nebo vrstvy bránící propustnosti vzduchu pneumatik a hadicových laminátů kaučuk/pryskyřice.

  
JUD. Petr Kalenský  
advokát

SPOLUPŮJČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ  
VŠETECNA ŽELJEVIČ ŠVOKCIK KALENSKÝ  
A PARTNEŘI  
120 00 Praha 2, Hájkova 2  
Česká republika

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Termoplastická kompozice, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje směs chlormethylovaného (styrenisobutylénového) tetrameru a termoplastické pryskyřice volené ze souboru zahrnujícího polyamidy, polyestery, polykarbonáty, polysulfony, polyacetal, polyacetony, akrylonitrilbutadienstyrenové pryskyřice, polyfenylenoxid, polyfenylsulfid, styrenakrylonitrilové pryskyřice, styrenmaleinanhydridové pryskyřice, polyimidy, aromatické polyketony, ethylenvinylalkoholový polymer a jejich směsi.
2. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tetramer tvoří jednotky odvozené od isobutylenu, jednotky odvozené od styrenu, jednotky odvozené od para-(chlormethyl)styrenu a jednotky odvozené od meta-(chlormethyl)styrenu.
3. Termoplastická kompozice podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že na jednotky odvozené od chlormethylstyrenu připadá více než 0,5 % hmotnosti tetrameru.
4. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je nevulkanizovaná.
5. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je vulkanizovaná.
6. Termoplastická kompozice podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vulkanizovanou kompozicí je dynamicky vulkanizovaná kompozice.
7. Termoplastická kompozice podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že chlormethylovaný (styrenisobutylén)polymer je alespoň částečně vulkanizovaný.

8. Termoplastická kompozice podle nároku 3, v y z n a č u -  
j í c í s e t í m , že chlormethylovaný (styrenisobuty-  
len)polymer je vulkanizovaný alespoň z 90 %.

9. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a č u -  
j í c í s e t í m , že pryskyřice je obsažena v množství  
hmotnostně 10 až 98 % a chlormethylovaný (styrenisobutylen)po-  
lymer je obsažen v množství hmotnostně 2 až 90 % vztaženo na  
směs polymerů.

10. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a č u -  
j í c í s e t í m , že pryskyřice je obsažena v množství  
hmotnostně 20 až 95 % a chlormethylovaný (styrenisobutylen)po-  
lymer je obsažen v množství hmotnostně 5 až 80 % vztaženo na  
směs polymerů.

11. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a č u -  
j í c í s e t í m , že chlormethylovaný (styrenisobuty-  
len)polymer je obsažen v podobě částic dispergovaných v prysky-  
řici.

12. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a č u -  
j í c í s e t í m , že pryskyřic obsahuje polyamid.

13. Termoplastická kompozice podle nároku 10, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že polyamid je volen ze souboru za-  
hrnujícího Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6/66 polymer, Nylon 11 a  
jejich směsi.

14. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že chlormethylovaný (styrenisobu-  
tylen)polymer obsahuje hmotnostně 0 až 10 % chloru.

15. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že chlormethylovaný (styrenisobu-

tylen)polymer obsahuje hmotnostně 1 až 30 mol procent styrenu.

16. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že chlormethylovaný (styrenisobu-  
tylen)polymer obsahuje 0,5 až 10 mol procent chlormethylované-  
ho styrenu.

17. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že přídatně obsahuje složku vole-  
nou ze souboru zahrnujícího plnidlo, přísady pro kaučukovou  
směs a jejich směsi.

18. Termoplastická kompozice podle nároku 1, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že přídatně obsahuje složku volen-  
ou ze souboru zahrnujícího kaučuk zpracovatelské oleje, změk-  
čovadla a jejich směsi.

19. Termoplastická kompozice podle nároku 1., v y z n a -  
č u j í c í s e t í m , že má modul v ohybu 10 až 40000  
MPa, měřeno podle ASTM D790 při 1% napětí.

20. Termoplastická kompozice, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , že obsahuje směs chlormethylovaného (styrenisobutylen)-  
tetrameru a termoplastickou pryskyřici volenou ze souboru za-  
hrnujícího polyamidy, polymer ethylenvinylalkoholu a jejich  
směsi, přičemž chlormethylovaný(styrenisobutylen)polymer obsa-  
huje 1 až 30 mol procent styrenu a 0,5 až 10 mol procent  
chlormethylovaného styrenu.

21. Termoplastická kompozice, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , že obsahuje směs chlormethylovaného (styrenisobutylen)-  
tetrameru a polyamidovou pryskyřici volenou ze souboru za-  
hrnujícího polykaprolaktam, (Nylon-6), polylauryllaktam (Ny-  
lon-12), polyhexamethylenadipamid (Nylon 6,6), polyhexamethy-  
lenazelamid (Nylon-6,9), polyhexamethylensebakamid (Nylon-  
-6,10), polyhexamethylenisofthalamid (Nylon-6IP) a kondenzační

produkty 11-aminoundekánové kyseliny (Nylon-11), Nylon 6 (N6), Nylon 11 (N11), Nylon 12 (N12), Nylon 6/66 polymer (N6/66), Nylon 610 (N610) a Nylon 612 (N612) a jejich směsi.

22. Pneumatika v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 1.

23. Pneumatika v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 20.

24. Pneumatika v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 21.

25. Film bránící pronikání plynu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 1.

26. Film bránící pronikání plynu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 20.

27. Film bránící pronikání plynu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 21.

28. Vložka pneumatiky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 1.

29. Vložka pneumatiky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 20.

30. Vložka pneumatiky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje termoplastickou kompozici podle nároku 21.

31. Termoplastická kompozice podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tetramer tvoří jednotky odvozené od isobutylenu, jednotky odvozené od styrenu, jednotky odvozené od para-(chlormethyl)styrenu a jednotky odvozené od meta-

(chlormethyl)styrenu.

32. Termoplastická kompozice podle nároku 31, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m, že na jednotky odvozené od chlor-  
methylstyrenu připadá více než 0,5 % hmotnosti tetrameru.

33. Termoplastická kompozice podle nároku 20, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m, že chlormethylovaný (styrenisobu-  
tylen)tetramer je statistickým polymerem.



JUDr. Petr Kalenský  
advokát

INDIVIDUÁLNÍ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ  
JUDr. PETR ZELENÝ SPOLEK KALENSKÝ  
A PARTNERI  
100 00 Praha 2, Halkova 2  
Česká republika