

CO8f 28/06.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47079

39 b⁴, 27/06

Kl. 39 b, 7

Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

**Sposób wulkanizowania nasyconego kopolimeru oleinowego,
zwłaszcza kopolimeru etylenu z alfa-olefiną, na nośniku**

Patent trwa od dnia 27 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 31 maja 1960 r. dla zastrz. 1—4, 9—11;

5 września 1960 r. dla zastrz. 7, 8;

22 lutego 1961 r. dla zastrz. 5, 6. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu wulkanizowania wyrobów, składających się kolejno z warstw naturalnego kauczuku, modyfikowanego kopolimeru olefinowego, zwłaszcza kopolimeru etylenu i propylenu i (albo) butenu, zawierającego grupy chlorosulfonowe, który może być mieszany z kauczukiem naturalnym lub innymi żywicami i kopolimeru olefinowego w postaci niemodyfikowanej.

Zdolność do jednorodnego mieszania się kauczków syntetycznych z naturalnym kauczukiem jest uważana za wartościową właściwość.

Ta zdolność do jednorodnego mieszania się jest często brana pod uwagę tylko w stosunku do możliwości kowulkanizacji. Kopolimery ety-

lenu z propylenem i (albo) butenem wskutek swej parafinowej natury mogą być kowulkanizowane z naturalnym kauczukiem za pomocą nadtlenuków organicznych jako czynników wulkanizujących. Dwa polimery można zmieszać w mieszarce walcowej otrzymując jednorodny produkt końcowy. Jednakże, jeżeli te dwa kauczuki wprowadzi się w zetknięcie ze sobą, po czym podda wulkanizacji przez ogrzewanie w prasie, to stwierdza się, że warstwy te łatwo można oddzielić. Na tym polega różnica pomiędzy zdolnością do jednorodnego mieszania się z czynnikami wulkanizującymi i fizyczną zdolnością do jednorodnego mieszania się zależną od tego, jak łatwo różne cząstki mogą dyfundować wzajemnie.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Falcone Luigi.

Kopolimery etylenu z propylenem i (albo) butenem są całkowicie niezdolne do jednorod-

nego mieszania się z naturalnym kauczukiem z powodu różnicy w budowie chemicznej i ograniczonej wzajemnej dyfuzji ich cząsteczek. Kopolimery olefin są całkowicie nasycone, podczas gdy naturalny kauczuk jest w wysokim stopniu nienasycony. Do wielu celów przemysłowych byłoby nadzwyczaj pożyteczne mieć zdolne do kowulkanizacji mieszanki, z których otrzymywaloby się wulkanizowane wyroby, składające się z warstw naturalnego kauczuku i kopolimeru olefinowego, ściśle połączonych ze sobą. Produkty takie łączyłyby korzystne właściwości naturalnego kauczuku z wartościowymi właściwościami nasyconego elastomeru.

Wynalazek dotyczy sposobu kowulkanizowania mieszanin złożonych z naturalnego kauczuku i kopolimeru olefinowego, w których oba typy kauczuków są trwale ze sobą połączone.

Stwierdzono, że jeżeli do kopolimeru olefinowego wprowadza się grupy chlorosulfonowe, wówczas obecność takiego chlorosulfonowego kopolimeru powoduje zdolność jednorodnego mieszania się niemodyfikowanego kopolimeru olefinowego z naturalnym kauczukiem. Jeżeli dwie warstwy, składające się z naturalnego kauczuku i chlorosulfonowego kopolimeru olefinowego ogrzewa się w prasie obserwuje się nieoczekiwane stopienie się obu warstw. To stopienie prowadzi do godnej uwagi dyfuzji cząsteczkowej i utworzenia w obecności czynników wulkanizujących mieszanych mostków pomiędzy dwoma elastomerami.

Chlorosulfonowany kopolimer olefinowy jest również zdolny do jednorodnego mieszania się z niemodyfikowanym kopolimerem olefinowym. Umożliwia to otrzymywanie pożądanej adhezji kopolimeru niemodyfikowanego z naturalnym kauczukiem przez wstawianie warstwy chlorosulfonowanego kopolimeru. Warstwa modyfikowanego kopolimeru może być zastąpiona przez środek spajający wytworzony przez rozpuszczenie chlorosulfonowanego kopolimeru w rozpuszczalniku węglowodorowym szeregu alifatycznego, takim jak heptan lub szeregu aromatycznego, takim jak toluen lub w chlorowanym węglowodorze takim jak czterochlorek węgla.

W sposobie według wynalazku unika się oddziaływania wzajemnego powszechnie stosowanych czynników wulkanizujących do kauczuków dwuolefinowych (siarka i tym podobne) i powszechnie stosowanych przyspieszaczy (dwufenyloguanidyna i tym podobne) z działaniem czynników wulkanizujących kopolimery (nadtlénki). Stosowanie dolnej warstwy lub spoiwa z chlorosulfonowanego kopolimeru olefinowego umożliwia połączenie niemodyfikowanego kopolimeru olefinowego z każdym handlowym artykułem opartym na naturalnym kauczuku.

Korzystne jest jeżeli warstwa pośrednia do kowulkanizacji lub środek sklejający, składa się z mieszaniny kopolimeru olefinowego zawierającego grupy chlorosulfonowane z naturalnym kauczukiem i (albo) syntetycznymi żywicami, zdolnymi do zwiększania przyczepności na zimno takimi jak żywice fenolowo-formaldehydowe i żywica kałafoniowa. Takie środki sklejające nadają chlorosulfonowanemu kopolimerowi olefinowemu przyczepność wymaganą do kształtowania przedmiotów na zimno.

Stosowane w sposobie według wynalazku kopolimery etylenu z propylenem i (albo) butenem zawierają 10 — 80% etylenu na mol i mają ciężar cząsteczkowy 50000—600000. Wulkanizację ich prowadzi się za pomocą nadtlénków i siarki, w ilości 0,3 — 1,5, korzystnie 1 grama atom siarki na 1 mol nadtlénku. Chlorosulfonowany kopolimer zawiera do 35%, korzystnie do 25% chloru i do 5%, korzystnie do 3% siarki.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady, w których podane części oznaczają części wagowe.

Przykład I. W tablicy 1 podany jest skład niektórych mieszanek stosowanych w sposobie według wynalazku. W tablicy 2 podany jest skład środków klejących na podstawie chlorosulfonowanego kopolimeru olefinowego, a w tablicy 3, wynik prób oddzierania warstw według ASTM D 413 — 39. Probki zawierające warstwę klejącą wulkanizowano w prasie w ciągu 40 minut w temperaturze 165°C.

Stosowany chlorosulfonowany kopolimer olefinowy zawiera około 10% chloru i 1 — 1,5% siarki.

TABLICA 1

Składniki	Skład mieszaniny			
	a	b	c	d
kopolimer etylenowo-propylenowy lub etylenowo - butanowy	100	100	—	—
naturalny kauczuk	—	—	100	100
sadza HAF	50	—	50	—
sadza EPC	—	50	—	50
ZnO	—	—	5	5
Durosil (krzemionka)	—	—	—	50
TiO ₂	—	—	—	—
MgO	—	2	—	—
cykloheksylo-sulfamid (Santocure)	—	—	1.2	1.2
dwufenyloguanidyna	—	1	0.5	0.5
siarka	0.3	0.3	2.5	2.5
nadtlenek III-rzęd.	—	—	—	—
butylokumylu	2	2	—	—

TABLICA 2

Symbole CS₁, CS₂, CS₃ i CS₄ oznaczają cztery polimer według wynalazku. CS jest skrótem kompozycje zawierające chlorosulfonowany ko- wyrazu chlorosulfonowany.

Składniki	Skład środka sklejącego			
	CS ₁	CS ₂	CS ₃	CS ₄
chlorosulfonowany kopolimer	100	100	100	100
naturalny kauczuk	20	—	—	—
TiO ₂	20	20	—	20
sadza SAF	—	—	50	—
MgO	2	2	2	20
dwufenyloguanidyna	1	1	1	—
nadtlenek III-rzęd. butylokumylu	3	3	3	—
kwasy ftalowy	—	—	—	2
żywica kalafoniowa	—	—	—	5
dwusiarczek tetrametylotiokarbonylu	—	—	—	—
Tiuram	—	—	—	1
Tetrani A	—	—	—	1
Durosil	50	50	—	50

Tablica 3

Wartości oddzierania

Środek klejący	kopolimer (a) G N (c)		kopolimer (b) G N (c)		kopolimer (b) G N (c)		Guma warstwowa Michelin'a			
							kopolimer (a)		kopolimer (b)	
	kg/cm	lb/in	kg/cm	lb/in	kg/cm	lb/in	kg/cm	lb/in	kg/cm	lb/in
CS ₁	13	11.5	17	14.7	16	14	12x	15.5x	12x	10.5x
CS ₂	13	11.5	—	—	—	—	—	—	—	—
CS ₃	13	11.5	xx	—	—	—	—	—	—	—
CS ₄	8	7	12	10.5	10	8.7	—	—	—	—
roztwór naturalnego kautczuku	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
plus nadtlenek i siarka	—	—	—	—	—	—	5	2.6	5	4.4
bez środka kleją- cego	—	—	—	—	—	nie klei	—	—	3	2.6

x — guma odrywa się od sklejk

xx — próbka łamie się na zewnątrz powierzchni sklejan

xxx G N — naturalny kauczuk

Przykład II. Przez roztwór kopolimeru etylenowo-propylenowego w czterochloru węgla przepuszcza się strumień chloru i dwutlenku siarki przy promieniowaniu fotochemicz-

nym. Kopolimer zawiera około 50 : 50% molietylen i propylen i ma ciężar cząsteczkowy około 150.000. Proces zakończy się gdy produkt zawiera około 15% chloru i około 1,5% siarki. Z chlorosulfonowanego kopolimeru wytwarza się kilka mieszanin podanych w tablicy 4 w mieszalniku walcowym. Otrzymane mieszaniny rozpuszcza się w heptanie i otrzymane środki klejące oznacza się przez CS.

Tablica 4

Składniki	Skład środków klejących			
	CS ₁	CS ₂	CS ₃	CS ₄
chlorosulfonowany kopolimer (etylenowo-propylenowy, etylenowo-butenowy)	100	100	100	100
naturalny kauczuk	20	—	—	—
Durosil	50	50	—	50
TiO ₂	20	20	—	20
Sadza SAF	—	—	50	—
MgO	2	2	2	20
dwufenyloguanidyna	1	1	1	—
nadtlenek III-rzęd. butyloksymyłu	3	3	3	—
siarka	2.8	2.8	2.8	—
żywica kalafoniowa	—	—	—	5
kwasy ftalowe	—	—	—	2
Tiuram M	—	—	—	1
czterosiarczek dwupięciometylenotioramu	—	—	—	—
Tetrone A	—	—	—	1

Zawartość kopolimeru i naturalnego kauczuku w mieszaninach podana jest w tablicy 5.

Tablica 5

Składniki	Skład mieszanin					
	a	b	c	d	e	f
kopolimer etylenowo-propylenowy	100	100	—	—	—	—
kopolimer etylenowo-butenowy	—	—	—	—	100	100
naturalny kauczuk	—	—	100	100	—	—
Sadza HAF	50	—	50	—	50	—
sadza IPC	—	—	5	5	—	—
ZnO	—	—	5	5	—	—
Durosil	—	—	—	50	—	—
MgO	—	2	—	—	—	2
Santocure (cykloheksylosulfamid)	—	—	1.2	1.2	—	—
dwufenyloguanidyna	—	1	0.5	0.5	—	1
siarka	0.3	0.3	2.5	2.5	0.3	0.3
nadtlenek III-rzęd. butylokumylu	2	2	—	—	2	2

Powierzchnie zetknięcia kopolimeru i naturalnego kauczuku powleka się bardzo cienką warstwą środka klejącego i wulkanizuje w prasie w temperaturze 40°C w ciągu 40 minut.

Z otrzymanych arkuszy przygotowano kilka próbek, które poddano próbom na oddzieranie warstw według ASTM D 413—39. Tablica 6 przedstawia wyniki otrzymane, wyrażone w kg/cm i lbs/inch.

Tablica 6

Środek klejący	wartości oddzierania warstwy z mieszanin połączonych przez wulkanizację					
	a—c		b—c		b—d	
	kg/cm	lbs/inch	kg/cm	lbs/inch	kg/cm	lbs/inch
CS ₁	13	72.8	17	14.7	16	89.6
CS ₂	13	72.8	—	—	—	—
CS ₃	13	72.8	x	—	—	—
CS ₄	8	44.8	12	10.5	10	56.0

x — próbka łamie się na zewnątrz powierzchni sklejenia.

Przykład III. Środek klejący CS₁ z tablicy 4 stosuje się do łączenia mieszanin kopolimeru (patrz tablica 5) i tkaniny pokrytej handlowym kauczukiem. W próbach na naprężenie wartość oddzierania warstwy między kopolimerem i naturalnym kauczukiem nie mo-

że być oznaczona, ponieważ podczas naprężania wiązanie między naturalnym kauczukiem i tkaniną jako słabsze ustępuje. Wyniki tych badań są podane w tablicy 7 i są porównywalne z próbą prowadzoną ze środkiem klejącym opartym na naturalnym kauczuku i z próbą, w której powierzchnia kopolimeru styka się bezpośrednio z powierzchnią naturalnego kauczuku.

Środek klejący oparty na naturalnym kauczuku wytworzono przez rozpuszczenie w heptanie mieszaniny o następującym składzie:

naturalny kauczuk	100
sadza HAF	50
nadtlenek III-rzęd	
butylokumylu	2
siarka	0,3

Tablica 7

Przyczepność do tkaniny powleczonej handlowym kauczukiem

Środek Klejący	Zastosowana mieszanina kopolimeru							
	a		b		c		d	
	kg/cm	lbs/inch	kg/cm	lbs/inch	kg/cm	lbs/inch	kg/cm	lbs/inch
CS ₁	12X	67.2	12X	67.2	12X	27.2	12X	67.2
środek klejący z naturalnego kauczuku	3	16.8	5	28.0	2	11.2	4	22.4
bez środka klejącego	brak przyczepności	—	3	16.8	2	11.2	4	22.4

* -- naturalny kauczuk schodzi z tkaniny.

Przykład IV. Oponę skutera (rozmiar 4.00—8) wytworzono z warstw pokrytych handlowym naturalnym kauczukiem i bieżników składających się z następującej mieszaniny na podstawie niemodyfikowanego kopolimeru etylenowo-propylenowego:

kopolimer	100
sadza HAF	50
siarka	0,3
nadtlenek III-rzęd.	
butylokumylu	2

Warstwy cięte pod kątem 60°C i umieszczono je ostrymi krawędziami na bębnie. Środek sklejący CS₁ rozprowadzono na większej podstawie trapezoidalnie wytłoczonego bieżnika i nałożono na nią bardzo cieką warstwą (około 0,8 mm) gumy otrzymanej z mieszaniny d z tablicy 5.

Następnie bieżnik umieszczono na pokrytych gumą warstwach podtrzymywanych przez bęben. Kształtowanie prowadzono techniką stosowaną w aparacie typu „bag-o-matic“ pod ciśnieniem pary wodnej 1—2 atm. Wulkanizację prowadzono w ciągu 1 godziny parą pod ciśnieniem 7 atmosfer wewnątrz mieszalnika i pod ciśnieniem 8 atm na zewnątrz formy. Utworzony bieżnik badano na 2000 km na powierzchni radełkowanej „kole jezdne” o średnicy 35 cm, z obciążeniem osi 160 kg, przy szybkości 80 km na godzinę. Podczas badania bieżnik osiągnął temperaturę około 60°C na zewnętrznej powierzchni.

Surowsze badania prowadzono ze zwiększającym się obciążeniem osiowym. Przy obciążeniu 250 kg obserwowano, że warstwy pękają po paru godzinach odpowiednio do strefy zginania lecz nie stwierdzono oddzielania się bieżnika od warstw. Opona wytworzona w ten sam sposób lecz wykonana całkowicie z naturalnej gumy zachowywała się w zupełnie podobny sposób w badaniach na kole jezdny.

Przykład V. Oponę samochodową (5.20—14) już zużytą zeszkrobano i nałożono na nią nowy bieżnik wykonany z niemodyfikowanego kopolimeru (mieszanina jak w przykładzie IV). Po między bieżnik i karkas wstawiono warstwę z naturalnej gumy (mieszanina d z tablicy 5). Użycie tej warstwy ułatwiło połączenie bieżnika z karkasem. Jako łącznik tej warstwy z bieżnikiem zastosowano środek sklejący CS₁ (tablica 4). W celu ułatwienia połączenia wspomnianej warstwy z karkasem, zastosowano środek sklejący utworzony przez rozpuszczenie mieszaniny d z tablicy 5 w heptanie.

Wulkanizację prowadzono w ciągu 1,5 godziny pod ciśnieniem 8 atm. pary przy ciśnieniu prasowania około 20 atm. Opona badana na radełkowanym „kole jezdny” o średnicy 88 cm, na długości 2.000 km, przy szybkości 60 km/godzinę i obciążeniu osiowym 500 kg nie wykazała zupełnie zdarcia.

Następnie oponę rozebrano, przy czym w strefie przyczepności wartość oddzierania wynosiła 18 kg/cm.

Przykład VI. Pas przenośnika o szerokości 80 cm i grubości 0,9 cm wytworzono z tkanin pokrytych handlowym kauczukiem. Trzy z tych tkanin zebrano razem i umieszczono pomiędzy dwoma arkuszami polimeru, odpowiednio o grubości 3 i 2 mm. Na powierzchniach zetknięcia się naturalnego kauczuku z kopolimerem wprowadzono środek sklejający CS₁ (patrz tablica 4).

Po wulkanizowaniu w prasie kilka próbek odciętych z pasa użyto do badań na oddzieranie.

Wartość przyczepności pomiędzy naturalnym kauczukiem i kopolimerem była wyższa od wartości przyczepności między naturalnym kauczukiem i tkaniną i dlatego nie mogła być oznaczona. Jako kopolimeru użyto następującej mieszaniny:

kopolimer	100
sadza I S A F	60
siarka	0,3
nadtlenek dwu-III rzęd.	-
butyloksymylny	2

Przykład VII. Przepuszcza się strumień chloru i dwutlenku siarki przez otwór kopolimeru etylenowo-butenowego w CCl₄ podczas promieniowania działającego fotochemicznie. Kopolimer miał następujące właściwości: zawartość etylenu 50%, ciężar cząsteczkowy 130.000. W końcu reakcji (po około 1 godzinie) kopolimer zawierał 12% chloru i 18% siarki. Z tego chlorosulfonowanego kopolimeru utworzono mieszaniny, podane w tablicy 4. Otrzymane mieszaniny rozpuszczono w heptanie, przy czym otrzymano różne środki klejące oznaczone przez CS w tablicy 4.

W tablicy 5, kolumny c, d, e i f podano różne stosowane mieszaniny. Środek sklejający stosowano jak w przykładzie II. Wulkanizację i próby na oddzieranie prowadzono jak w przykładzie II. Wyniki wyrażone w kg/cm i lbs/inch, podane są w tablicy 8.

Tablica 8

Środki klejące	Łączone mieszaniny					
	e - c		f - c		f - d	
	kg cm	lbs/inch	kg/cm	lbs/inch	kg/cm	lbs/inch
CS ₁	14	78,4	16	89,6	16	89,6
CS ₂	14	4	—	—	—	—
CS ₃	14	4	—	—	—	—
CS ₄	10	56,0	13	72,8	10	56,0

Środki klejące z tego przykładu można stosować w taki sam sposób jak w przykładach III—IV, przy czym otrzymuje się podobne wyniki do otrzymanywanych ze środkami klejącymi sporządzonymi z chlorosulfonowanego kopolimeru etylenowo-propylenowego.

Przykład VIII. Przyczepność kopolimeru etylenowo-propylenowego do metali.

Próby prowadzono według A S T M D 429-56 T

stosując płytki ze stali węglowej. Warstwę żywicy rezorcynowo-formaldehadowej rozprowadzono na metalu i bez środka klejącego połączono z mieszaniną a, a w drugim przypadku zastosowano środek klejący CS₁. Badania i wyniki podane są na tablicy 9. Widoczne jest, że zastosowanie środka klejącego polepsza znacznie odporność na oddzieranie. Analogiczne wyniki otrzymano stosując środki klejące CS₂, CS₃ i CS₄.

Tablica 9

Kombinacje	Odporność na oddzieranie w kg/cm ²
Metal — żywica rezorcynowo-formaldehadowa mieszanina a	20 — 25 — 23 — 30 — 26
Metal — żywica rezorcynowo-formaldehadowa — CS ₁ mieszanina a	46 — 47 — 36 — 52 — 45

Przykład IX. Przyczepność kopolimeru etylenowo-propylenowego do tkaniny.

Tkaninę z włókna sztucznego typu „Cord“ traktowaną w znany sposób żywicą rezorcynowo-formaldehidową w lateksie naturalnego kauczuku, zanurzono w roztworze heptanowym chlorosulfonowanego polimeru (mieszanina CS₂ i CS₄). Tkaninę odpowiednio wyciśnięto i wysuszono w strumieniu ciepłego powietrza. Kilka włókien kondu wzięto i poddano badaniom na przyczepność do kopolimerów etylenowo-propylenowych (mieszanina a) według metody „H Test“ (Rubber Chem. and Technology — Vol XX — Nr 1, 1947, str. 268).

W tablicy 10 są podane warunki badania i war-

tości przyczepności między tkaniną „Cord“ i mieszaniną kopolimeru.

Wyniki wskazują na polepszenie właściwości, otrzymane przez wstępne traktowanie tkaniny roztworem chlorosulfonowanego polimeru.

Tablica 10

Warunki badania	
średnica przędzy	0.47 mm
długość robocza przędzy	
poddawanej obróbce	9 mm
powierzchnia przędzy	
podlegająca adhezji	0.133 cm ²
szybkość traktowania	300 mm/min.

Wyniki:

Odporność na oddzieranie kg/cm ²	Przeciętna wartość	U w a g i
52.5 — 71.5 — 36.0 — 49.0 67.5 — 46.5 — 64.0 — 50.0 41.0 — 41.0	51.9	tkanina traktowana roztworem chlorosulfonowanego polimeru (CS ₁)
47.3 — 57.1 — 45.1 — 45.1 53.9 — 52.6	50.19	tkanina traktowana roztworem chlorosulfonowanego polimeru CS ₄
30.0 — 28.6 — 22.6 — 24.8 28.1 — 27.8 — 26.3	26.7	tkanina nietraktowana roztworem chlorosulfonowanego polimeru.

Przykład X. W następującym przykładzie wykazana jest dalsza korzyść wynikająca ze stosowania chlorosulfonowanego kopolimeru w nakładaniu nowego bieżnika na duże opony lub w nakładaniu nowego bieżnika na normalne opony. W tych przypadkach łączy się główną taśmę, z dwoma elementami o trójkątnym przekroju i dwoma kalandrowanymi arkuszami. Podczas operacji formowania podłoże z naturalnej gumy, które jest plastyczniejsze przenika wskutek poślizgu między elementy pokrywające utworzone z kopolimeru, i tworzy słabe strefy atakowania właśnie tam gdzie są bardzo wysokie zewnętrzne naprężenia. Tę niedogodność można zauważyć postępując jak następuje:

Na oponę 12.00—20 po zeszkrobaniu nakłada się nowy bieżnik z pokrywą otrzymaną przez wyciąganie następującej mieszanki (1):

kopolimer etylenowo-propylenowy	100 części
sadza H A F	50 „
nadtlenek kumylu	2.5 „
siarka	0.3 „

(1) Kopolimer zawiera etylen i propylen w stosunku 1:1, ciężar cząsteczkowy około 100 000,

plastyczność Mconey'a (1+4 w temperaturze 100°C) 50.

Bok pokrywy powleka się środkiem klejącym, otrzymanym przez zdyspersgowanie w heptanie następującej mieszanki (2):

chlorosulfonowany kopolimer etylenowo-propylenowy (zawartość siarki 1%, chloru — 10%)	100 części
naturalna guma	20 „
Durosil	50 „
TiO ₂	20 „
MgO	2 „
dwufenyloguanidyna	1.0 „
siarka	2.8 „
nadtlenek III-rzęd. butylo-kumylu	3.0 „

Następnie sporządzono mieszaninę (3) naturalnego kauczuku, o następującym składzie:

naturalny kauczuk	100 części
przeciwutleniacz 2246	1 „
Durosil	50 „
ZnO	5 „
dwufenyloguanidyna	0.5 „
Santocure	1.2 „
siarka	2.5 „

Mieszaninę (3) ciągnie się w postaci arkusza, o grubości 0,8—1,0 mm i przykładła do boku bieżnika, powleczonego uprzednio środkiem klejącym (2) z chlorosulfonowanym kopolimerem.

Bieżnik zaopatrzony w podkład otrzymany z mieszaniki kauczukowej (3) nawija się na karkas powleczoney handlowym środkiem klejącym typu normalnie stosowanego przy nakładaniu nowego bieżnika.

Wymiary bieżnika wynoszą 230x16 mm i dlatego tylko na strefie głównej karkasu jest nałożony nowy bieżnik.

Z mieszaniki kopolimeru (1) wytwarza się dwa wyciągane elementy o trójkątnym przekroju i zaopatruje w podkład w wyżej podany sposób. Następnie zastosowuje się do karkasu, żeby połączyć podkład z bokami bieżnika opony.

Oponę wulkanizuje się w temperaturze 170°C w ciągu 2 godzin. Gdy wulkanizacja jest skończona oponę wyciąga się z formy. Stwierdza się przenikanie podkładu wzdłuż strony zewnętrznej w strefach zetknięcia wspomnianych wyciąganych elementów użytych do nakładania nowego bieżnika.

Oponę kolejno używano do badań na ścieranie na drodze. Po przebiegu paru kilometrów stwierdzono odrywanie się trójkątnych kawałków osnowy opony odpowiednio do wyżej wspomnianego przenikania.

Prowadząc teraz operację według następującej specjalnej metody eliminuje się powyższą niedogodność i otrzymuje się opony o dobrze nałożonym nowym bieżniku.

W celu nałożenia nowego bieżnika na opony 12.00—20 arkusz otrzymany z mieszaniny kauczukowej (3) o takim samym składzie jak bieżnik lub pokrywa z mieszaniny (1) umieszcza się pomiędzy pokrywą i podkład otrzymany z mieszaniki kauczukowej (3).

Podkład składający się z arkusza otrzymanego z mieszaniki kauczukowej (3), arkusza kopolimeru (1) związanych razem za pomocą warstwy mieszaniny chlorosulfonowanego kopolimeru jako środka klejącego, stosuje się wprost do karkasu.

Główną taśmę bieżnika i dwa wyciągane elementy o trójkątnym przekroju (dla połączenia taśmy głównej bieżnika z bokami bieżnika opony) stosuje się kolejno do karkasu.

Po wulkanizacji nie stwierdza się przenikania kauczuku z mieszaniki 3. Opona poddawana badaniom drogowym wykazuje właściwości opony zaopatrzonej w nowy bieżnik, który zachowuje się jak bieżnik tłoczony z jednego kawałka.

Ta ostatnia metoda jest szczególnie korzystna,

ponieważ przyczepność pomiędzy dwoma podkładami składającymi się z mieszaniny na podstawie naturalnego kauczuku, jest nadana przez chlorosulfonowany kopolimer jako środek sklejający. Umożliwia to wyeliminowanie każdej niedogodności i prowadzenie nakładania nowego bieżnika przez stosowanie do karkasu więcej niż jednego arkusza.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wulkanizowania nasyconego kopolimeru olefinowego, zwłaszcza kopolimeru etylenu z alfa olefiną, na nośniku, znamieny tym, że stosuje się pośrednią warstwę chlorosulfonowanego kopolimeru olefinowego jako środek klejący między nośnikiem i niemodyfikowanym kopolimerem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kopolimer olefinowy stosuje się kopolimer etylenowo-propylenowy.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kopolimer olefinowy stosuje się kopolimer etylenowo-butenowy.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako nośnik stosuje się naturalny kauczuk.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako nośnik stosuje się metal.
6. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako nośnik stosuje się tkaninę ze sztucznego włókna.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że jako środek klejący stosuje się mieszaninę chlorosulfonowanego kopolimeru etylenowego i naturalnego kauczuku.
8. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że jako środek klejący stosuje się mieszaninę chlorosulfonowanego kopolimeru etylenowego i żywicy fenolo-formaldehydowej.
9. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że jako środek klejący stosuje się mieszaninę chlorosulfonowanego kopolimeru etylenowego i żywicy kalafoniowej.
10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że stosuje się środek klejący z dodatkiem czynnika wulkanizującego, zawierającego siarkę i nadtlenek siarki w ilości 0,3—1,5 gramatomów na 1 mol nadtlenu.
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że stosuje się chlorosulfonowany kopolimer olefinowy zawierający do 35% chloru i do 5% siarki.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy