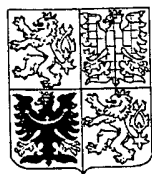


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 02.05.1996

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 03.05.1995

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1995/433773

(33) Země priority: US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 16.02.2000
(Věstník č. 2/2000)

(86) PCT číslo: PCT/US96/06303

(87) PCT číslo zveřejnění: WO96/34914

(21) Číslo dokumentu:

1997 - 3488

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 9/06

C 08 L 23/28

C 08 K 5/098

(71) Přihlašovatel:

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

(72) Původce:

Frechet Jean M., Ithaca, NY, US;
Li Dongming, Webster, NY, US;
Powers Kenneth William, Berkeley Heights, NJ,
US;
Wang Hsien Chang, Bellaire, TX, US;
White Donald Andrew, Keabey, NJ, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Interpolymerové vytvrzování směsí,
obsahujících halogenované isoolefin/para-
alkylstyrenové elastomery a nenasycené
elastomery**

(57) Anotace:

Vulkanizovatelné směsi obsahují halogenovaný kopolymer C₄₋₇ isomonoolefinu a para-alkyl-styrenu smísený s jedním nebo více olefinicky nenasycenými elastomerními polymery. Vulkanizace se výhodně provádí za použití stearátu zinečnatého jako vulkanizačního činidla v množstvích pod asi 3,0 phr. /tj. hmotn. dílů vulkanizačního činidla vztahených na 100 hmotn. dílů polymerního podílu/, což poskytuje vulkanizáty, mající selektivní interpolymerovou adici mezi benzylickým halogenem přítomným v halogenovaném kopolymeru ke dvojné vazbě nenasyceného polymeru s tím, že nedochází k žádné významné samovulkanizaci.

08.01.98

Interpolymerové vytvrzování směsí, obsahujících halogenované isoolefin/para-alkylstyrenové elastomery a nenasycené elastomery

Oblast techniky

Vynález se týká kovytvrzovatelných elastomerních kompozic na bázi směsi halogenovaných kopolymerů isomonoolefin/para-alkylstyren a olefinicky nenasycených elastomerů.

Dosavadní stav techniky

Vulkanizáty na bázi směsí elastomerů, které obsahují malé množství nebo žádné nenasycení, s více vysoce nenasycenými elastomery jsou středem zájmu v průmyslu kaučuku v první řadě proto jejich speciální vlastnosti, např. vynikající odolnost k ozonové degradaci a následně lámavosti, zlepšené odolnosti k chemickému ataku, zlepšené teplotní stabilitě a jedinečné dynamické odezvě. Tyto směsi mohou dosáhnout synergismu, jestliže kompozitní směs vykazuje kombinace vlastností nedosažitelných u jednotlivých elastomerů. Nicméně mohou být tyto žádoucí vlastnosti realizovány pouze tehdy, jestliže je produkována intimní homogenní směs elastomerů s fázovými velikostmi méně než 5 mikrometrů, obecně 1 mikrometr nebo méně a udržována ve směsi a je dosaženo dostatečné hladiny mezipovrchové adheze.

Bohužel je obecně známo, že většina polymerů není vzájemně kompatibilní, pokud nejsou přítomny specifické příznivé interakce, protože žádoucí entropie mísení je příliš

08.01.98

malá k překonání nežádoucí entalpie mísení, tak aby tato volná energie mísení byla nepříznivá. Směsi produkované normálními technikami jsou většinou nehomogenní s fázovými velikostmi mnoho mikrometrů v průměru. Tato velká nekompatibilita jednotlivých polymerů s následnou neschopností produkovat a zachovat homogenní jemné fázové velikosti vyžadované v synergických směsích je zvláště zřejmá, když se jednotlivé polymery liší významně v parametrech rozpustnosti jako v případě, kdy byly činěny pokusy o smísení nízkonenasycených elastomerů s více nenasycenými elastomery. Dalším problémem je že i když je možno produkovat intimní disperze během operací s vysokostříhovým mísením, směsi se fázově oddělují, jakmile se mísení ukončí, takže konečné směsi jsou vysoce nehomogenní s jednotlivými fázovými velikostmi mnoho mikrometrů v průměru. Tyto vysoce nehomogenní směsi obecně mají velmi špatné kombinace vlastností, obvykle horší než jednotlivé polymery, spíše než by představovaly žádoucí synergickou kombinaci vlastností získatelných v intimněji homogenních směsích s fázovými velikostmi menšími než 5 mikrometrů, výhodně 1 mikrometr nebo méně.

Další problémy se směsmi nízkonenasycených elastomerů s výše nenasycenými elastomery jsou problémy spojené s vulkanizací elastomerních kompozic, obsahujících takové chemicky odlišné materiály a neschopností dosáhnout rovnovážného vytvrzení každé jednotlivé složky a také správně intervulkanizované kompozice, tj. kompozice, kde probíhá zesíťení převládajícího interpolymery mezi různými polymerovými molekulami v různých fázích. Například v sírou vulkanizovatelných systémech, obsahujících směs vysoce nenasycených elastomerů jako je přírodní kaučuk a

nízkonenasycených elastomerů jako je butylkaučuk, se vysoce nenasycená dienová fáze vulkanizuje mnohem rychleji než nízko nenasycená fáze a vulkanizační činidla rychle difundují z nízko nenasycených elastomerních fází, což vede k vysoce vulkanizované polydienové fázi a podvulkanizované, vulkanizačním činidlem ochuzené nízko nenasycené fázi s malým nebo žádným interpolymerním zesílením probíhajícím na fázových rozhraních. Následkem této ztráty vulkanizační rovnováhy je adheze na mezifázovém rozhraní nízká a fázové velikosti jsou velké a vulkanizáty vykazují nežádoucí mechanické vlastnosti jako je nízká pevnost v tahu, nízký modul, špatná hystereze a podobně.

Jednou z technik použitých k minimalizaci problému vulkanizační nerovnováhy v takových směsích je použití nízko nenasycené nebo vůbec nenasycené směsi složek, které byly modifikovány zahrnutím funkčních skupin, např. halogenu, do polymerového řetězce, kde tyto funkční skupiny jsou náchylné k zesíťovacímu mechanismu nezávisle na sírovém vulkanizačním systému použitému k zesílení vysoce nenasyceného elastomeru. Například směsi, obsahující halogenované interpolymery isobutylenu a para-methylstyrenu mohou být vulkanizovány společně s vysoce nenasycenými kaučuky při zahrnutí nezávislého vulkanizačního systému pro každý typ elastomeru do vulkanizačního předpisu, např. vulkanizačního systému na bázi oxidu zinečnatého, který normálně vulkanizuje halogenkaučuk a urychlovacího sírového vulkanizačního systému, který normálně vulkanizuje vysoce nenasycený kaučuk. Tato technika překonává vulkanizační nerovnováhu, ale neovlivňuje vysokou nekompatibilitu diskutovanou výše, neprodukuje vysokou adhezi na rozhraní a neposkytuje zvýšení správně intervulkanizovaných

08.01.98

směsí.

Příklady takových směsí jsou ty, které obsahují: (a) jeden nebo směs nízkonenasycených kaučuků jako jsou halogenované interpolymery C₄ až C₇ isomonoolefinu, např. isobutylenu, s až asi 20 % hmotn. para-alkylstyrenu, např. para-methylstyrenu, smísené s: (b) jedním nebo více olefinicky nenasycenými elastomery jako je přírodní kaučuk, polybutadien, polyisopren, kopolymery butadienu se styrenem nebo akrylonitrilem a podobně.

Brožura Exxon Chemical company nazvaná "Exxon Bromo XP-50 Rubber Compounding and Applications", květen, 1992, popisuje, že bromované kopolymery isobutylen/para-methylstyren mohou být samovulkanizovány použitím kombinace oxidu zinečnatého a kyseliny stearové, použité v množství asi 1,0 a 2,0 díly hmotnostní na 100 dílů kaučuku (phr). Práce dále uvádí, že ani oxid zinečnatý ani kyselina stearová použité samotné nevulkanizují kaučuk, ale stearát zinečnatý použitý samotný v množství nad 3,0 phr bude zvyšovat rychlé, spálené vulkanizování, které má sklon reverze ke stárnutí. V nižších množstvích stearát zinečnatý použitý samotný poskytuje pomalé a nepraktické rychlosti vulkanizace.

Navíc serie referátů předložených Exxon Chemical Company na Spring and Fall 1992 meetings of the Rubber Division of the American Chemical society naznačuje, že bromid zinečnatý a kombinace bromidu zinečnatého nebo oxidu zinečnatého s kyselinou stearovou, jsou účinné k měnění stupňů, nejen k samovulkanizaci bromovaných kopolymerů isobutylen/para-methylstyren (zde dále označovány jako

BI-PMS), al také pro současné vytvrzování takových materiálů, při jejich smísení s vysoce nenasyčenými elastomery jako je přírodní kaučuk, polybutadien a podobné materiály. Závěrem těchto studií bylo, že vulkanizační reakce zvyšují jak intramolekulární vytvrzení, tj. elektrofilní substituční reakce, zahrnující aromatické skupiny v různých BI-PMS molekulách, jakož i interpolymerní vytvrzení, zahrnující elektrofilní adiční reakce benzylického bromu přes dvojné vazby přítomné v nenasyčeném elastomeru.

Ve všech těchto kovulkanizačních systémech se objevují dva soupeřící reční mechanismy (samovulkanizační a kovulkanizační) k měnění stupňů, což znamená, že není dosaženo výlučné interpolymerní vulkanizace mezi BI-PMS molekulárními řetězci a nenasyčenými elastomerními řetězci. Tato vulkanizační nerovnováha se může samotná odrazit v poklesu důležitých vlastností jako je modul, pevnost v tahu, prodloužení a podobně ve srovnání s tím, co by bylo možno očekávat na základě průměrných vlastností každého samotného vulkanizovaného elastomeru, ze kterého je kompozice složena, tj. "spojovací linie" vlastností.

Je třeba poznamenat, že dosažení spojovací linie nebo hodnot nad spojovací linií rheometricky stanovené účinnosti vulkanizace ve vulkanizovatelných elastomerních směsných systémech, je neobvyklý fenomén a představuje optimum vulkanizační účinnosti. Ve většině systémů zvýšení kroutivého momentu rheometru pro vulkanizované směsi různých elastomerů leží přinejmenším částečně pod spojovací linií, kterou lze graficky znázornit jako přímoú linii nad rozmezím směsí, spojující hodnoty zvýšení kroutivého momentu rheometru

08.01.98

spojeného s každým jednotlivým elastomerem při jeho samostatném vytvrzení. Jeden směsný systém, který údajně dosahuje výše uvedené účinnosti na spojovací linii je uveden v Hopper a spol., "Ozone Resistant Blends", International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Lucerne, Švýcarsko, 23.-25. května 1984. Publikace popisuje sírou vulkanizovatelné směsi modifikovaného EPDM kaučuku a polydienového kaučuku jako ~~přírodní nebo polybutadienový kaučuk, vykazující směsná~~ zvýšení kroutivého momentu, která jsou obecně mírně nad hodnotami spojovací linie. Modifikovaný použitý EPDM je adiční produkt N-chlorthio-methyl-p-toluensulfonamidu k elastomerním terpolymerům ethylenu, propylenu a nekonjugovaného dienu jako je 1,4-hexadien nebo dicyklopentadien.

Podstata vynálezu

Předložený vynález je veden na správně intervulkanizovatelné, intimně homogenní, kopatibilizované směsi s fázovými velikostmi menšími než 5 mikrometrů:

- a) halogenovaného náhodného kopolymeru, majícího číselnou průměrnou molekulovou hmotnost alespoň 10000, obsahující alespoň asi 80 % hmotn. polymerovaného isomonoolefinu, obsahujícího od 4 do 7 atomů uhlíku a od asi 0,05 do asi 20 hmotn. % pra-alkylstyrenových monomerových jednotek;
- b) olefinicky nenasyčeného polymeru; a
- c) od asi 0,05 do méně než 3 dílů hmotnostních, na 100 dílů hmotnostních obsahu polymeru ve směsi, vulkanizačního činidla, obsahujícího uhlovodíkovou rozpustnou sloučeninu vybranou ze skupiny, zahrnující jednu nebo směs sloučenin

hliníku, železitých sloučenin, cínu a zinku a karboxylové sloučeniny vybrané ze skupiny, zahrnující kyselinu naftenovou, salicylovou a C₁₀ až C₂₈mastnou kyselinu.

Hmotnostní poměr náhodného kopolymeru a nenasyceného polymeru přítomného ve směsi se může pohybovat v rozmezí od asi 1:99 do 99 :1.

Vynález také poskytuje způsob přípravy částečně vulkanizované, kompatibilizované tepelně zpracovatelné elastomerní kompozice s fázovými velikostmi menšími než 5 mikrometrů, zahrnující:

- a) smísení olefinicky nenasyceného polymeru a vulkanizačního činidla při teplotě v rozmezí od asi 80 °C do asi 170 °C za vzniku homogenní směsi;
- b) přidání náhodného kopolymeru ke kompatibilizované směsi a pokračování v mísení při teplotě v rozmezí od asi 100 °C do asi 150 °C až do získání částečně vulkanizované, kompatibilizované směsi, ve které byl halogenovaný kopolymer částečně navázán k nenasycenému polymeru.

Předpokládá se, že se získá a udržuje intimní homogenní směs s preferovanými fázovými velikostmi 1 mikrometr nebo méně a nenasycený polymer produkuje kompatibilizér, který působí v disperzi nekompatibilních elastomerů a stabilizuje disperzi za vzniku požadované homogenní směsi s fázovými velikostmi 1 mikrometr nebo méně s dobrou adhezí na rozhraní.

Vynález dále poskytuje intervulkanizované elastomerní směsné kompozice připravené tak, že se výše připravená částečně vulkanizovaná směs podrobí dalším vulkanizačním

08.01.98

podmínkám, s případným přídavkem urychlovacího sírového nebo peroxidového vulkanizačního systému pro olefinovou polymerovou složku směsi.

Použití vulkanizačních činidel popsaných v tomto vynálezu, výhodně stearátu zinečnatého, poskytuje zvýšení správně intermolekulárně vulkanizovaných kompozic, tj. selektivně působí interpolymernou adicí benzylického halogenu přítomného v halogenovaném náhodném kopolymeru ke dvojným vazbám přítomným v nenasyceném polymeru s nevýznamnou intramolekulární samovulkanizací halogenovaného kopolymeru, probíhající tak, že je produkován kompatibilizér, který napomáhá dosažení a stabilizaci jemné fázové velikosti kompozitu. Výsledný vulkanizát vykazuje velmi vyváženou vulkanizaci a fyzikální vlastnosti, které jsou nad spojovací linií nebo průměrnými hodnotami, které by mohly být očekávány na základě vulkanizace kompozic, obsahujících jednotlivé polymerové komponenty samotné.

Popis obrázků na připojených výkresech

Obrázky 1 a 2 jsou grafy chování vulkanizace jak je indikována hodnotami kroutivého momentu rheometru pro kompozice, obsahující různá množství polymerových složek směsí podle tohoto vynálezu.

Obrázek 3 je obecné grafické znázornění hodnot spojovací linie a zvýšených hodnot kroutivého momentu pro elastomerní směsné kompozice na bázi měnícího se obsahu směsných složek.

08.01.98

Podrobný popis vynálezu

Předložený vynález poskytuje vulkanizovatelnou kompozici na bázi směsi nebo směsí halogenovaného náhodného kopolymeru (a) a odlišného olefinicky nenasyceného polymeru nebo kopolymeru (b), charakterizovanou tím, že je-li formulována s vulkanizačním činidlem zde popsaným a podrobena vulkanizačním podmínkám, vykazuje směsná kompozice maximální zvýšení poměru kroutivého momentu rheometru v souladu se vzorcem:

$$\Delta M_{a+b} / (\Delta M_a f_a + \Delta M_b f_b)$$

větší než 1,25, výhodně větší než 1,5 a výhodněji větší než 2,0, kde

ΔM_{a+b} = zvýšení kroutivého momentu pozorované pro směs polymeru (a) a polymeru (b);

ΔM_a = zvýšení kroutivého momentu pozorované pro polymer (a) jako takový;

f_a = hmotnostní podíl polymeru (a) ve směsi;

ΔM_b = zvýšení kroutivého momentu pozorované pro polymer (b) jako takový;

f_b = hmotnostní podíl polymeru (b) ve směsi.

Vulkanizační charakteristika zvýšení kroutivého momentu (M) také označovaná jako M_H - M_L je hodnocena za použití Monsanto Rheometru při 3° obloukového úhlu v souladu s postupem podle ASTM D-2084-71T. M_L představuje minimum pre vulkanizačního kroutivého momentu a M_H představuje nejvyšší kroutivý moment dosažený za vulkanizačních podmínek, např. při 150 °C a 60 minutách doby vulkanizace. Zvýšení kroutivého momentu

způsobené vulkanizací je proto hodnota M_H minus hodnota M_L ($M_H - M_L$) měřená v pound-palec (lb.-in.).

Směsná kompozice podle vynálezu vykazuje synergický vulkanizační účinek v tom smyslu, že vulkanizační činidlo promotuje intermolekulární vazbu mezi molekulami polymeru (a) a polymeru (b). Obrázek 3 zobrazuje koncepčně graf kroutivého momentu rheometru proti složení směsí podle předloženého vynálezu. Směsi podle předloženého vynálezu budou zobrazeny grafem podobným zakřivené linii DAE na obrázku 3. Body D a E dále označené čtverci, představují zvýšení kroutivého momentu rheometru pozorovaná pro polymery (a) a (b) jako takové. Charakteristický rys předloženého vynálezu zobrazený na tomto grafu je to, že pro mnoho směsí (tj. s vyloučením bodů D a E), je zakřivená linie DAE konzistentně nad přímoú linií DBE. Přímoú linie DBE je označena jako "spojovací linie" a představuje hmotnostní průměr zvýšení kroutivých momentů rheometru pro jednotlivé polymery (a) a (b). Dosud byly linie účinnosti považována za těsně dosaženou v kovulkanizaci. Avšak je třeba poznamenat, že toto může být a často je dosaženo jednoduše optimalizací jednotlivého intrapolymery současně vulkanizovaného s každým z polymerů ve směsi. Dosažení spojovací linie účinnosti neimplikuje výskyt interpolymery kovulkanizace. Naopak, když je graf zvýšení kroutivého momentu rheometru takový, že je konzistentně a významně nad spojovací linií, jak v zakřivené linii DAE na obr. 1, toto je indikací účinné interpolymery kovulkanizace.

Je třeba uvést, že dosažení spojovací linie účinnosti je neobvyklým fenoménem a že pro většinu systémů bude graf

zvýšení kroutivého momentu rheometru versus složení, alespoň částečně, pod spojovací linií.

Rozsah interpolymerní kovulkanizace polymerové směsi může být měřen poměrem AC/BC na obr. 1. Tento poměr je grafickým znázorněním maximálního poměru zvýšení kroutivého momentu rheometru ($M_a + b$) popsaného výše. Pro typické kompozice podle stavu techniky, pro které zjištěný graf není konzistentně nad spojovací linií, toto množství není běžně měřitelné. Pro málo kompozic podle stavu techniky, které dosahují spojovací linie účinnosti, je hodnota pro tento poměr jednotná. Pro kompozice podle předloženého vynálezu je tento poměr větší než 1,25, výhodně větší než 15, nejvýhodněji větší než 2,0.

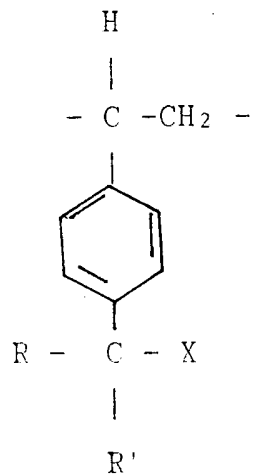
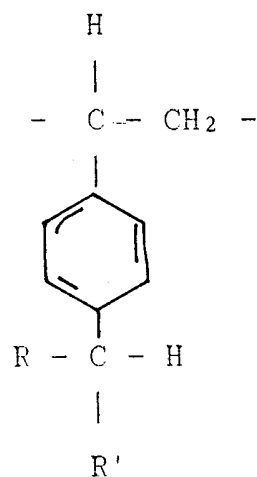
Halogenované C_4 - C_7 isoolefin/para-alkylstyren výchozí materiály použité ve směsích podle předloženého vynálezu jsou halogenačním produktem náhodných kopolymerů C_4 až C_7 isomonoolefinu, jako je isobutylem, a para-alkylstyrenového komonomeru, výhodně para-methylstyrenu, obsahujícího alespoň asi 80 %, výhodněji alespoň asi 90 % hmotnostních para isomeru, a kde alespoň některé alkyl substituované skupiny přítomné ve styrenových monomerních jednotkách obsahují halogen. Preferované materiály mohou být charakterizovány jako isobutylenové interpolymery, obsahující následující monomerní jednotky náhodně umístěné podél polymerového řetězce:

08.01.98

1

a

2.



kde R a R' jsou nezávisle vodík, nižší alkyl, výhodně C₁ až C₄ alkyl a X je brom nebo chlor a kde interpolymery jsou jinak prostý kruhového halogenu nebo halogenu v polymerovém základním řetězci. Výhodně jsou R a R' každý vodík. Od asi 5 až do asi 60 mol % para-alkylstyrenu přítomného v interpolymerní struktuře může mít halogenovanou strukturu (2) uvedenou výše.

Nejvhodnější z takových materiálů jsou elastomerní interpolymery isobutylenu a para-methylstyrenu, obsahující od asi 0,5 do asi 20 mol.% para-methylstyrenu, kde až asi 60 % mol methylsubstituentových skupin přítomných na benzylovém kruhu obsahuje atom bromu nebo chloru, výhodně atom bromu. Tyto interpolymery mají v podstatě homogenní kompozitní distribuci takovou, že alespoň 95 % hmotnosti polymeru má obsah para-alkylstyrenu průměrně 10 % para-alkylstyrenového obsahu polymeru. Tyto jsou také charakterizovány úzkou distribucí molekulové hmotnosti (M_w/M_n) menší než asi 5,

výhodněji menší než asi 2,5, preferovanou viskozitní průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí od asi 300000 až do asi 2000000 a preferovanou číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí od asi 25000 do asi 750000, stanoveno gelovou permeační chromatografií.

Interpolymery mohou být připraveny suspenzní polymerací monomerové směsi za použití Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru s následující halogenací, výhodně bromací, v roztoku za přítomnosti halogenu a radikálového iniciátoru jako je teplo a/nebo světlo a/nebo chemický iniciátor.

Preferované bromované interpolymery obecně obsahují od asi 0,1 do asi 5 mol.% brommethylskupin, z nichž nejvýhodnější je monobrommethyl, s méně než 0,05 mol.% dibrommethylových substituentů přítomných v kopolymeru. Tyto polymery, způsob jejich přípravy, způsob jejich vulkanizace a roubování nebo funkcionalizované polymery z nich odvozené, jsou zvláště popsány v US patentu č. 5162445, jehož celý popis je zde zahrnut jako odkaz.

Olefinicky nenasycená polymerová složka se kterou halogenovaný elastomerní kopolymer může být smísen, zahrnuje elastomerní konjugované dienové (diolefinové) polymery jako je polybutadien, přírodní kaučuk, syntetický polyisopren, kopolymery butadienu s až asi 40 % hmotn. styrenu nebo akrylonitrilu, polychloropren a jejich směsi. Nenasycený polymer může také být neelastomerní a může obsahovat kapalné až voskovité polybutadienové nebo butadienové kopolymery, mající číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí asi 300 až 10000. Jiné nenasycené polymery zahrnují elastomerní

kopolymery, obsahující nižší obsah olefinického nenasycení, zahrnují kopolymery isobutylenu, obsahující od asi 0,5 do 10 % hmotn. kopolymerovaného isoprenu (tak zvaný butylkaučuk) a kaučukové terpolymery ethylenu, 25 až 60 % hmotn. propylenu a od asi 1 do 15 % hmotn. nekonjugovaného dienu jako je ethylidennorbornen, 1,4-pentadien, cyklohexadien, 1,4-hexadien, dicyklopentadien a podobné komonomery (tak zvaný EPDM kaučuk).

Kompozice mohou obsahovat halogenovaný polymerové a nenasycené polymerové složky ve hmotnostním poměru od asi 1:99 do 99:1 každé, výhodněji v rozmezí od asi 10:90 do 90:10 a nejvýhodněji od asi 25:75 do 75:25.

Vulkanizační činidlo použité k promotování kovulkanizační reakce mezi halogenovaným polymerem a nenasyceným elastomerem v předloženém vynálezu je uhlovodíková rozpustná sloučenina kovu, která vykazuje silnou aktivitu Lewisovy kyseliny. Výhodně jsou tyto sloučeniny vybrány ze skupiny, zahrnující sloučeniny (soli) hliníku, železa, cínu a zinku s karboxylovými kyselinami jako je kyselina salicylová, kyselina naftenová a C₁₀ až C₂₀ mastné kyseliny jako je kyselina stearová a olejová. Stearát zinečnatý je nejvíce preferován z těchto vulksnizačních činidel a vynález je ilustrován za použití tohoto preferovaného materiálu.

Jak je diskutováno výše, je stearát zinečnatý známým kovulkanizačním činidlem pro bromované isobutylen/para-methylstyren (BI-PMS) kopolymery použité jako složka směsí podle předloženého vynálezu, zejména je-li použit v kombinaci s oxidem zinečnatým a kyselinou stearovou. Je-li

08.01.98

použit samotný jako vulkanizační činidlo, vykazuje malou vulkanizační aktivitu v koncentracích pod 3,0 phr a žádnou vulkanizační aktivitu, je-li použit k vulkanizaci nenasycených polymerů jako jsou diolefinové polymery. Tak je nejvýše neočekávatelné, že vulkanizační činidlo, které nevulkanizuje nebo velmi špatně vulkanizuje jednotlivé polymerní složky směsí podle předloženého vynálezu, bude vulkanizovat směsi těchto polymerů. Vulkanizační činidlo tvoří vazbu mezi molekulou halogenovaného polymeru a molekulou olefinicky nenasyceného polymeru (interpolymerová kovulkanizace) snadněji než tvoří vazby mezi podobnými molekulami přítomnými ve směsi (intrapolymerová vulkanizace).

Stearát zinečnatý je obchodně dostupný materiál běžně produkovaný působením stearátu sodného na vodný roztok síranu zinečnatého.

Koncentrace vulkanizačního činidla stearátu zinečnatého, inkorporovaná do složení elastomerní směsi může mít rozmezí od asi 0,05 až do méně než asi 3,0 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních spojeného polymerového obsahu směsi (phr), výhodněji v koncentraci od asi 0,05 do asi 2 phr a nejvýhodněji v koncentraci od asi 0,1 do 0,3 phr. Vyjádřeno jinak, stearát zinečnatý se výhodně použije v takových koncentracích, že molární poměr stearátu zinečnatého k benzylickému halogenu, např. bromu, přítomnému v halogenovaném polymeru je pod asi 0,5, nejvýhodněji v rozmezí asi 0,05 až asi 0,25. Jestliže se stearát zinečnatý použije ve vyšších koncentracích 0,05 až méně než 3,0 phr rozmezí, je preferováno provádění compoundovacího procesu při nižších teplotách v rozmezí 80 °C až 170 °C pro vyloučení spálení nebo předčasné

08.01.98

vulkanizace.

Kompozice může také obsahovat jedno nebo více přídavných vulkanizačních činidel, je-li to žádoucí pro modifikaci nebo jemné vyladění vulkanizace kaučuku. Doplnková vulkanizační činidla se výhodně nepřidávají ke směsi dokud není vyvinuta počáteční vulkanizace během horkého mísení halogenovaného polymeru, nenasyčeného elastomeru a stearátu zinečnatého. Taková doplnková vulkanizační činidla zahrnují peroxidy, síru nebo běžné síru obsahující urychlovače vulkanizace.

Příklady vhodných peroxidů zahrnují organické peroxidy jako jsou dialkylperoxidy, ketalperoxidy, aralkylperoxidy, peroxyethery a peroxyestery. Preferované peroxidy zahrnují dikumylperoxid, di-terc.butylperoxid, benzoylperoxid, terc.butylperbenzoát a podobné známé generátory volných radikálů. Množství peroxidu se obecně pohybuje od asi 0,5 do 10 dílů hmotnostních na sto dílů hmotnostních kaučuku (phr), výhodněji od asi 1,5 do 6 dílů phr. ✓

Urychlující sírové vulkanizační systémy, které mohou být použity jako vulkanizační činidla podle předloženého vynálezu obsahují síru nebo směs síry a urychlovačů, obsahujících síru a/nebo fenol-formaldehydové pryskyřice. Vhodné urychlovače zahrnují benzothiazylidisulfid, N-oxydiethylen-benzothiazol-2-sulfenamid, 2-merkaptobenzothiazol, alkylfenoldisulfidy, alkyl-thiuramsulfidy, m-fenylenbismaleimid, N,N¹-diarylguanidiny, dialkyl a diaryldithiokarbamáty a podobné materiály.

08.01.98

Vhodné dialkyldithiokarbamáty zahrnují dialkyldithiokarbamáty zinku, vismutu, kadmia, mědi, olova, selenu a teluru, kde alkylskupina obsahuje od 1 do 5 atomů uhlíku, piperidiniumpentamethylendithiokarbamát a jejich směsi.

Vhodné diarylthiokarbamáty zahrnují diaryldithiokarbamáty zinku, vismutu, kadmia, mědi, olova, selenu, teluru a jejich směsi.

Vhodné alkylthiuramsulfidy zahrnují dipentamethylenthauramtetrasulfid, tetrabutylthiuramdisulfid, tetraethylthiuramdisulfid, tetramethylthiurammonosulfid, tetrabenzylthiuramdisulfid a jejich směsi.

Síra a urychlovače vulkanizace se normálně přidávají ke kompozici v koncentracích v rozmezí od asi 0,5 do asi 8 hmotnostních dílů phr.

Urychlovací sírový vulkanizační systém může být také použit jako kovulkanizační činidlo ve vulkanizačních činidlech také obsahujících oxid zinečnatý nebo jeho ekvivalent, jako pomocné vulkanizační činidlo. Oxid zinečnatý se normálně používá v takových systémech v koncentraci od asi 0,2 do asi 7 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních elastomeru. Předložený vynález poskytuje zejména dobrou nízkou reverzi, je-li oxid zinečnatý přítomen v množství od asi 0,5 do asi 5,0 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních elastomeru.

Použití běžných kovulkanizačních činidel na bázi mastných kyselin jako je kyselina stearová je výhodně vyloučeno,

08.01.98

protože bylo zjištěno, že přítomnost běžných množství volné karboxylové kyseliny v kompozici má sklon k přerušení vulkanizační reakce. Výhodně tvoří vulkanizační činidlo stearát zinečnatý a neobsahuje jakákoliv jiná vulkanizační aditiva, která mají sklon k nežádoucímu poškození dosažených vyvážených intervulkanizačních vlastností.

Elastomerní kompozice může také obsahovat jiná aditiva jako jsou retardéry spálení, lubrikanty, plniva, plastifikátory, zahušťovadla, barvící činidla, nadouvací činidla a antioxidanty s tou podmínkou, že tato neinterferují s vulkanizací jak popsáno výše.

Příklady plniv zahrnují anorganická plniva jako jsou ztužovací saze, oxid křemičitý, uhličitán vápenatý, talek a hlinka a organická plniva jako vysoko-styrenová pryskyřice, kumaron-indenová pryskyřice, fenolická pryskyřice, lignin, modifikované melaminové pryskyřice a ropné pryskyřice.

Příklady lubrikantů zahrnují lubrikanty ropného typu jako jsou oleje, parafiny a kapalné parafiny, lubrikanty typu uhelného dehtu jako je uhelný dehet a smola uhelného dehtu; vosky jako je včelí vosk, karnaubský vosk a lanolin; a syntetické polymerní složky jako jsou ropné pryskyřice.

Příklady plastifikátorů zahrnují uhlovodíkové oleje např. parafinové, aromatické a naftenické oleje, estery kyseliny ftalové, estery kyseliny adipové, estery kyseliny sebakové a podobné plastifikátory.

Příklady zahušťovadel jsou ropné pryskyřice,

08.01.98

kumaron-indenové pryskyřice, terpen-fenolové pryskyřice a xylen/formaldehydové pryskyřice.

Příklady barvicích činidel jsou anorganické a organické pigmenty.

Příklady nadouvacích činidel jsou hydrogenuhličitan sodný, uhličitan amonný, N,N'-dinitrosopentamethylentetramin, azokarbonamid, azobisisobutyronitril, benzensulfonylhydrazid, toluensulfonylhydrazid, p-toluensulfonylazid, močovina a podobně.

Vulkanizovatelná, kompatibilizovaná kompozice může být připravena a smíšena za použití jakéhokoli vhodného mísícího zařízení jako je vnitřní mixer (Brabender Plasticorder), Banbury Mixer, extruder, mlecí mixer, hnětač nebo podobné mísící zařízení. Preferované mísící teploty a doby se mohou pohybovat od asi 100 °C do 150 °C a od asi 1 do 15 minut. Všechny složky, tj. polymerové složky a szearát zinečnatý, mohou být kombinovány v mixéru současně nebo postupně.

Ve výhodném provedení se nenasycený polymer a alespoň část nebo veškeré vulkanizační činidlo stearát zinečnatý nejprve mísí při teplotě 130 °C až 150 °C po dobu od 1 do 5 minut do dosažení homogenní směsi. Potom se přidá halogenovaný kopolymer a jakýkoliv zbytek vulkanizačního činidla stearátu zinečnatého ke směsi a v míchání se pokračuje při 130 °C až 150 °C po dobu 1 až 5 minut do homogenní dispergace halogenovaného interpolymery v matrici.

Během procesu mísení bude docházet k částečné vulkanizaci

08.01.98

směsi jak je naznačeno zvýšením Mooney viskozity směsi. Během jednoho nebo obou stupňů mísení mohou být přidány běžné přísady jako plniva, činidla, usnadňující zpracování, i když tento přídatek je výhodný v prvním stupni. Po prvním stupni mísení mohou být také přidány další elastomery.

Po mísení za horka za vzniku kovulkanizace a kompatibilizace mezi halogenovaným polymerem a vysoce nenasyčeným polymerem a dosažení stabilní kompatibilizované směsi mohou být popřípadě přidána a vmísena doplňková vulkanizační činidla jako je síra a běžné akcelerátory jak jsou popsány výše pro úpravu vulkanizace vysoce nenasyčených elastomerních fází během následných tvarovacích a vulkanizačních operací.

Směs se pak odstraní z mixéru a může být následně vulkanizována za tvarování směsi do tvarů a zahříváním při teplotě asi 150 °C až 190 °C po dobu od asi 5 do 60 minut.

Následující příklady jsou pro vynález ilustrativní. Materiály použité v příkladech byly následující:

A. Bromované kopolymery isobutylen/para-methylstyren:

Označení	BI-PMS	BI-PMS	BI-PMS	BI-PMS
	90-3	89-4	90-10	126-40
ML, 1+8, 125 °C	54,0	46,8	43,8	32,9
PMS, mol. %	1,77	1,74	2,35	2,32
BrPMS, mol. %	0,48	0,59	1,15	1,96
BR, hmotn. %	0,85	1,04	1,94	2,83

Jak uvedeno výše, ML [1+8, 125 °C] je polymerová Mooney viskozita, PMS a BrPMS jsou obsahy polymerových nebromovaných a bromovaných 4-methylstyrenových jednotek měřené nukleární magnetickou rezonanční spektroskopií a BR, hmotn.% je obsah bromu v polymeru měřený rentgenovou fluorescenční spektroskopií.

B. Obecný význam nenasycených polymerů:

NR přírodní kaučuk, mající Mooney viskozitu ML(1+4) při 100 °C 45 až 55 (SMRL)

IR Syntetický polyisopren, mající Mooney viskozitu ML(1+4) při 100 °C 70 až 90 (NATSYN[®]2200)

E-SBR Kopolymer butadienu a 23,5 % hmotn. vázaného styrenu, mající Mooney viskozitu ML (1+4) při 100 °C 35 připravený emulzní polymerací (SBR-1502).

S-SBR Kopolymer butadienu a 12 % hmotn. styrenu, mající Mooney viskozitu ML (1+4) při 100 °C 84 vyrobený polymerací v roztoku (SOLFLEX[®]1216)

BR Polybutadienový homopolymer, mající Mooney viskozitu ML (1+4) při 100 °C 50 až 60 vyrobený polymerací v roztoku (BUDENE[®] 1208)

Dále uvedené příklady zahrnují kontrolní pokusy, ve kterých nebyl přítomen stearát zinečnatý ve složení a tyto jsou post script označeny "a". Příklady "a" nejsou příklady podle předloženého vynálezu. Příklady s jinými post script jsou nebo nejsou příklady podle předloženého vynálezu a toto je označeno dále.

V příkladech 1 až 21 byly polymery míseny v Brabender

08.01.98

mixéru při teplotách obecně menších než 150 °C. Vliv stearátu zinečnatého na polymerové zesítnění byl hodnocen faktorem "DELTA(ML)", který představuje rozdíl v Mooney viskozitách mezi produkty z pokusu, kdy byl přítomen stearát zinečnatý a z kontrolního pokusu (označeného "a"), ve kterém nebyl přítomen.

Pokud není uvedeno jinak, byl použit následující mísicí postup za využití Brabender mixéru:

- a) nenasycený polymer, inertní polymer (je-li přítomen) a plnivo (je-li přítomno), se vloží do mixéru a uvede na teplotu;
- b) přidá se stearát zinečnatý, je-li přítomen;
- c) míchá se při teplotě 3 minuty;
- d) přidá se BI-PMS polymer, je-li přítomen a mísí se při teplotě dalších 5 minut;
- e) produkt se vyjme z mixéru.

Množství materiálů uvedená v příkladech jsou v gramech.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 3

V příkladech 1b až 1d reagovaly směsi (85:15 hmotnostní poměr) BR a BI-PMS v mixéru při 140 až 150 °C s malými množstvími stearátu zinečnatého (0,1 až 0,3 phr). Zvýšené

08.01.98

Mooney viskozity, DELTA(ML) produktů ve srovnání s viskozitami kontroly (příklad 1a) ukazují, že proběhlo zesítnění. Rozsah zesítnění hodnocený magnitudou DELTA(ML) se zvyšuje se zvyšováním koncentrace stearátu zinečnatého. Naopak jestliže byly stejnému zpracování podrobeny buď BR samotný (příklady 2a, 2b) nebo BI-PMS polymer samotný (příklady 3a, 3b) nedošlo zde ke zvýšení Mooney viskozity ve srovnání s kontrolním pokusem bez stearátu zinečnatého. Ve skutečnosti je zde slabě negativní DELTA(ML). Je třeba poznamenat, že stearát zinečnatý není v těchto koncentracích aktivní a teploty v BI-PMS samovulkanizující. Dále ekvivalent poměru stearátu zinečnatého k BI-PS benzylickému bromu ($\text{ZnST}_2/\text{BrPMS}$ v poslední řádce tabulky 1) je pod požadovanou hodnotou hodnoty pro optimální vulkanizaci BI-PMS polymeru deriváty zinku. Tato data naznačují, že zvýšení Mooney viskozity pozorované v příkladech 1b až 1d je způsobeno zesítněním interpolymery. Toto jsou příklady podle předloženého vynálezu. Ostatní příklady v tabulce 1 ne.

08.01.98

Tabulka 1

Příklad	1a	1b	1c	1d	2a	2b	3a	3b
Budene 1208	204	204	204	204	240	240		
BI-PMS	36	36	36	36			240	240
stearát								
zinečnatý	0,00	0,24	0,48	0,72		0,48		0,48
DUMP TEMP, C	150	148	142	150	147	146	137	139
ML, 1+8, 100C	38,3	42,2	78,2	99,4	46,7	46,3	78,0	77,8
DELTA (ML)	0,0	3,9	39,9	61,1		-0,4		-0,2
ZnST ₂ , phr	0,0	0,1	0,2	0,3	0,0	0,2	0,0	0,2
ZnST ₂ /BrPMS	0,00	0,05	0,11	0,16			0,00	0,02

Poznámky k tabulce 1.

ZnST₂ = stearát zinečnatýZnST₂/BrPMS = ekvivalentní poměr (tj. dvakrát atomový poměr)

Zn k benzylickému Br v reakční směsi.

Příklady 4 až 7

V těchto příkladech byl měněn obsah BR v reakčních směsích zatímco BI-PMS polymerový obsah byl udržován konstantní. Toto vyžaduje přidavek třetího inertního polymeru a pro tento účel byl použit nebromovaný kopolymer isobutylene/4-methylstyren (označený XP-50). Výsledky v tabulce 2 ukazují, že se zvyšováním koncentrace BR v reakční směsi se zvyšuje DELTA (ML). Toto potvrzuje, že BR polymer hraje roli v

08.01.98

zesíťovacím procesu nalezeném v příkladech 1b až 1d. Je třeba uvést, že DELTA(ML) je blízké nule v příkladu 4B, což potvrzuje, že XP-50 polymer je skutečně inertní ve smyslu zde vyžadovaném.

Příklady 5b až 7b jsou příklady podle předloženého vynálezu a ostatní příklady v tabulce 2 ne.

08.01.98

Tabulka 2

Příklad	4a	5a	6a	7a	4b	5b	6b	7b
XP-50	204	136	102		204	136	102	
Budene								
1208		68	102	204		68	102	204
stearát								
zinečnatý					0,72	0,72	0,72	0,72
BI-PMS	36	36	36	36	36	36	36	36
DUMP TEMP,								
C	139	138	139	150	139	140	142	150
ML, 1+8,								
100C	76,0	50,4	44,8	38,3	72,8	74,0	72,0	99,4
DELTA (ML)					-3,2	23,6	27,2	61,1
Budene,								
hmotn. %					0,0	28,3	42,5	85,0

Poznámky k tabulce 2:

XP-50 je nehalogenovaný kopolymer
isobutylem/para-methylstyren, mající obsah
para-methylstyrenu asi 5,0 % hmotn. (asi 2,2 % mol.)

Příklady 8 až 11

Tyto příklady jsou podobné příkladům 4 až 7 s tím
rozdílem, že se mění obsah BI-PMS v reakčních směsích, zatímco
obsah BR polymer je udržován konstantní. Zvýšení DELTA (ML) se
zvýšením obsahu BI-PMS polymeru reakční směsi potvrzuje, že

08.01.98

BI-PMS polymer je také zahrnut do zesíťovacího procesu nalezeného v příkladech 1b až 1d.

Příklady 9b až 11 b jsou příklady podle předloženého vynálezu a ostatní příklady v tabulce 3 ne.

Tabulka 3

Příklad	8a	9a	10a	11a	8b	9b	10b	11b
XP-50	104	86	68	32	104	86	68	32
Budene								
1208	136	136	136	136	136	136	136	136
stearát					0,72	0,72	0,72	0,72
zinečnatý								
BI-PMS90-								
10		18	36	72		18	36	72
DUAL TEMP,								
C	141	141	140	141	142	143	142	140
ML,1+8.								
100C	43,2	42,8	41,2	40,1	39,7	62,2	103,7	120,2
DELTA(ML)					-3,5	19,4	62,5	80,1
Budene (% hmotn.)					0,0	7,5	15,0	30,0

Příklady 12 až 15

Tyto příklady jsou podobné příkladům 8 až 11 s tím rozdílem, že místo měnění obsahu BI-PMS polymeru v reakční

08.01.98

směsi se použije konstatní hmotnost BI-PMS polymeru s měnícím se obsahem bromovaných 4-methylstyrenových jednotek. Výsledky v tabulce 4 ukazují zvýšení v DELTA(ML) se zvyšováním obsahu bromovaných 4-methylstyrenových jednotek. Toto indikuje, že enzylický brom BI-PMS polymeru, je aktivní v interpolymerním zesíťovacím procesu nalezeném v příkladech 1b až 1d.

Příklady 12b až 15b jsou příklady podle předloženého vynálezu a ostatní příklady v tabulce 4 ne.

08.01.98

Tabulka 4

Příklad	12a	13a	14a	15a	12b	13b	14b	15b
XP50								
(5%PMS)	68	68	68	68	68	68	68	68
Budene								
1208	136	136	136	136	136	136	136	136
stearát								
zinečnatý					0,48	0,48	0,48	0,48
BI-PMS								
90-3	36				36			
BI-PMS								
89-4		36				36		
BI-PMS								
90-10			36				36	
BI-PMS								
126-40				36				36
DUMP TIME,								
C	138	138	140	139	140	138	141	142
ML, 1+8,								
100C	34,3	36,3	36,8	38,4	42,6	52,3	54,9	66,0
DELTA (ML)					8,3	16,0	24,1	27,6
BrPMS, mol. %					0,48	0,59	1,15	1,96

 Poznámky k tabulce 4:

 BrPMS je obsah bromovaných para-methylstyrenových jednotek
 přítomných v polymeru.

08.01.98

Příklady 16 až 18

Příklady 16 a 17 byly provedeny způsobem podle příkladu 1c s tím rozdílem, že místo BR polymeru byl použit SBR polymer. Výsledky v tabulce 5 ukazují, že se s oběma SBR polymery objevuje určité zvýšení v Mooney viskozitě produktu díky přítomnosti stearátu zinečnatého [DELTA(ML)]. Nicméně zvýšení pro emulzi SBR polymeru, SBR 1502, je významně menší než zvýšení pro roztok SBR polymeru, SOLFLEX 1216. Toto je přičítáno přítomnosti až 6 až 8 hmotnostních procent karboxylových kyselin (vztaženo na údaje výrobce) v emulzi SBR, která zůstávají v polymeru z procesu emulzní polymerace. Když se v příkladu 18 opakuje reakce z příkladu 17, ale s přídavkem 4 hmotnostních procent stearové kyseliny, je zesíťovací reakce zcela přerušena a byla pozorována slabě negativní DELTA(ML). Tento pokus ukazuje, že reakce interpolymerního zesíťování je inhibována karboxylovými kyselinami jako je kyselina stearová, které jsou běžně používány ve zpracování elastomerů.

DELTA(ML) pro SBR polymer, SOLFLEX 1216, v příkladu 17 je menší než je uvedeno v příkladu 1c pro podobnou reakci s BR polymerem. Tak je, pokud jde o vyjádření reaktivity v předložené interpolymerní zesíťovací reakci, pořadí reaktivity BR > SBR. Toto je v souladu s nižším obsahem olefinických dvojných vazeb v posledně uvedeném a s poznámkou, že reakce je skutečně reakcí adice benzylického bromu ke dvojným vazbám nenasyceného polymeru.

08.01.98

Tabulka 5

Příklad	16a	17a	18a	16b	17b	18b
SBR 1502	204			204		
Solflex 1216		204	204		204	204
kyselina stearová			12			12
stearát zinečnatý				0,48	0,48	0,48
BI-PMS 90-10	36	36	36	36	36	36
DUMP TEMP, C	140	139	143	138	143	140
ML, 1+8, 100C	44,2	78,6	54,2	45,6	101,3	52,6
DELTA (ML)				1,4	22,7	-1,6
ZnST ₂ , phr				0,2	0,2	0,2

Příklady 19 až 21

V těchto příkladech se porovnává relativní pořadí reaktivity v interpolymerním zesílení BR polymeru (Budene 1208), IR polymeru (Natsyn 2200), NR polymeru. Protože je zde vzata v úvahu vyšší reaktivita polyisoprenových polymerů (IR a NR) oproti reaktivitě polybutadienu, byla použita nižší koncentrace stearátu zinečnatého (0,1 phr) než byla použita v příkladech 1c a 17 (0,2 phr) pro porovnání relativních reaktivit BR a roztoku SBR.

Příklady 19b až 21b jsou příklady podle předloženého vynálezu, ostatní příklady v tabulce 6 ne.

08.01.98

Výsledky v tabulce 6 ukazují, že pořadí reaktivity je NR>IR>BR. Spojením těchto údajů s údaji uvedenými výše bylo zjištěno, že celková reaktivita v interpolymerním zesíťení je NR>IR>BR>SBR. Toto pořadí je v souladu se skutečností, že interpolymerní zesíťení probíhá jako elektrofilní adice ke dvojné vazbě diolefinového polymeru.

Tabulka 6

Příklad	19a	20a	21a	19b	20b	21b
Budene 1208	204			204		
Natsyn 2200		204			204	
SMR L			204			204
stearát zinečnatý				0,24	0,24	0,24
BI-PMS	36	36	36	36	36	36
DUMP TEMP, C	150	147	148	148	146	143
ML, 1+8, 100C	38,3	30,9	57,6	42,2	40,1	74,2
DELTA ML	--	--	--	3,9	9,2	16,6
ZnST ₂ , phr	--	--	--	0,1	0,1	0,1

Příklady 22 a 23

V těchto příkladech byly vulkanizovány směsi BR polymeru a BI-PMS polymeru s a bez N-660 sazového plniva, v oscilačním diskovém rheometru při teplotách 140 °C a 170 °C. Výsledky jsou uvedeny na obr. 1 a 2. Ačkoliv BR polymer se jako takový nevulkanizuje ($M_h - M_l = 0$) a BI-PMS polymer se vulkanizuje

08.01.98

jako takový spíše špatně, je zde pozorovatelný vývoj vulkanizace pro směsi dvou polymerů, s píkem při BI-PMS obsahu asi 60 % hmotnostních. Tyto obrázky jasně ukazují synergismus přítomnosti jak BI-PMS tak nenasyčených polymerů přítomných ve směsi. Tato synergická vulkanizace se získá za použití podmínek, které jsou typické pro běžnou praxi (vulkanizační teploty nad 150 °C a přítomnost sazového plniva).

Výše uvedené příklady jasně demonstrují, že stearát zinečnatý je vulkanizační činidlo, které poskytuje zvýšení selektivní interpolymerní adice benzylického bromu přítomného v BI-PMS kopolymerech ke dvojně vazbě nenasyčených diolefinových polymerů za cenu intrapolymerové samovulkanizace BI-PMS kopolymerů. Porovnání rozdílných rheometrových hodnot uvedené na obr. 1 a 2 (MH minus ML) také ukazuje, že při všech koncentracích polybutadienu a BI-PMS, hodnoty spojovací linie konzistentně přesahují očekávané hodnoty spojovací linie založené na vulkanizaci každého polymeru samotného při 150 °C a 170 °C. Toto indikuje zvýšenou účinnost vulkanizace jako následek intermolekulárního zesílení.

Příklady 24 až 30

Tyto příklady ulustrují, že elastomerní směsi, obsahující BI-PMS polymera relativně nízkonenasycené elastomery jako je butylkaučuk a EPDM kaučuk, mohou být kovulkanizovány podle předloženého vynálezu.

Za použití výše popsaného postupu byly vyrobeny na kaučukovém mlýnu dvě sady binnárních směsí BI-PMS 90-10 s elastomery, majícími měnící se stupně nenasyčení. Složení

08.01.98

těchto dvou sad ve hmotn.% je uvedeno dále:

BI-PMS 90-10	60	40
druhý elastomer	40	60
stearát zinečnatý	1	1

Druhé elastomery (přibližný obsah nenasycení) byly:

př. 25	XP-50, kopolymer isobutylene/4-methylstyren (0,0 mmol/g)
př. 26	Vistanex ^{RL} -80, polyisobutylene (0,0 mmol/g)
př. 27	Vistalon ^R 404, kopolymer ethylene/propylene (0,0 mmol/g)
př. 28	Butyl 268, kopolymer isobutylene/isoprene (0,3 mmol/g)
př. 29	Vistalon ^R 6505, EPDM na bázi ethylenbornoru (0,8 mmol/g)
př. 30	Budene ^R 1208 (18,2 mmol/g)

Dvě sady směsí byly vulkanizovány v oscilačním diskovém rheometru. Pozorované zvýšení kroutícího momentu je uvedeno v tabulce 7. První údaj v tabulce 7 (př. 24) představuje kontrolní vzorek, kterým byl 100% BI-PMS 90-10. Výsledky uvedené ukazují, že všechny nasycené elastomery vykazují sníženou hodnotu ($M_H - M_L$) ve srovnání se 100% BI-PMS 90-10 kontrolou. Toto je jednoduše ředící efekt. Avšak všechny směsi, obsahující nenasycený elastomer vykazují zvýšenou hodnotu ($M_H - M_L$) ve srovnání se 100% BI-PMS 90-10 kontrolou. Dále se rozsah zvyšuje se zvýšením obsahu nenasycení nenasyceného elastomeru (jsou zde strukturní rozdíly v typech

přítomných olefinů a nepředpokládá se exaktní úměra). Zvýšená rheometrová odezva je přičítána objevení se interpolymerního kovuulkanizačního procesu mezi bromovaným kopolymerem isobutylem/4-methylstyren (BI-PMS 90-10) a nenasyceným elastomerem. Je třeba uvést, že příklady 24-27 nejsou v rozsahu předloženého vynálezu, ale příklady 28 až 30 spadají do předloženého vynálezu.

Tabulka 7

	Druhý elastomer	MH- ML	MH-ML(40 % 2.elastomeru)	MH-ML(60 % 2.elastomeru)
př.24	BI-PMS 90-10	23,82	--	--
př.25	XP-50 712	---	16,61	21,53
př.26	VISTANEX ^{RL} -80	---	11,45	18,18
př.27	VISTALON ^R 404	---	5,37	5,89
př.28	BUTYL 268	---	25,55	32,44
př.29	VISTALON ^R 6505	---	43,92	45,20
př.30	BUDENER ^R 1208	---	55,34	58,73

Příklad 31

V tomto příkladu byla připravena kontrolní směs 25/75 % hmotn. BI-PMS (89-4) a BR s 50 phr sazí (N-660) v B-Banbury Moxéru za použití standardního 6-minutového cyklu mísení s teplotou vyklopení 140 °C. Vzorek směsi byl předbarven ponořením na 48 hodin do 0,5% hmotn. vodného roztoku oxidu osmičelého a pak byly kryokrotometricky připraveny tenké řezy ($t = 100$ nm) a zobrazeny v TEM (použití 100 KV el.).

08.01.98

Mikrofotografie ukazuje, že nevulkanizovaná směs byla velmi nehomogenní s fázovými velikostmi mnohem většími než 1 mikrometr a s veškerými sazemi v polybutadienových (BR) fázích.

Příklad 32

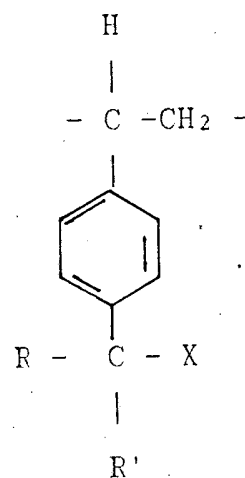
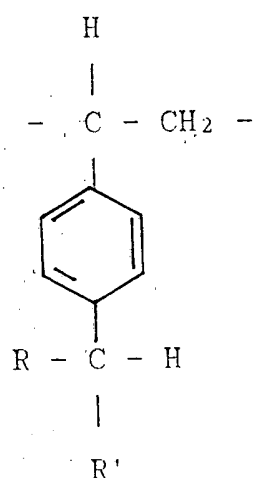
V souběžném pokusu provedeném podle předloženého vynálezu bylo přidáno 0,1 phr stearátu zinečnatého společně s polymery a teplota vyklopení po 6 minutách míchání byla 150 °C. Bylo je značné zvýšení krouticího momentu během mísení, protože probíhalo interpolymerní zesíťování mezi BI-PMS a BR elastomery. Vzorek této směsi, připravené podle poznatků vynálezu, byl předem vybarven oxidem osmičelým jako výše a pak kryometronován a zobrazen v TEM jako v příkladu 31 výše. Mikrofotografie ukazuje, že byla produkována intimní homogenní směs elastomerů s fázovými velikostmi mnohem menšími než 1 mikrometr a s dobrou jednotnou distribucí sazí mezi elastomery.

08.01.98

P A T E N T O V É N A R O K Y

1. Vulkanizovatelná, kompatibilizovaná elastomerní kompozice, připravitelná smísením:

- a) halogenovaného náhodného kopolymeru, majícího číselnou průměrnou molekulovou hmotnost alespoň 10000, obsahující alespoň asi 80 % hmotn. polymerovaného isomonoolefinu, obsahujícího od 4 do 7 atomů uhlíku a od asi 0,05 do asi 20 hmotn. % aromatických monomerových jednotek, obsahujících směs v nich náhodně distribuovaných následujících struktur



kde R a R' jsou nezávisle vodík, nižší alkyl, výhodně C₁ až C₄ alkyl a X je brom nebo chlor;

08.01.98

b) olefinicky nenasyceného polymeru; a

c) od asi 0,05 do méně než 3 dílů hmotnostních, na 100 dílů hmotnostních obsahu polymeru ve směsi, vulkanizačního činidla, obsahujícího uhlovodíkovou rozpustnou sloučeninu vybranou ze skupiny, zahrnující jednu nebo směs sloučenin hliníku, železitých sloučenin, cínu a zinku a karboxylové sloučeniny vybrané ze skupiny, zahrnující kyselinu naftenovou, salicylovou a C₁₀ až C₂₈mastnou kyselinu,

kde uvedené mísení se provádí při teplotě od asi 80 °C do asi 150 °C a hmotnostní poměr uvedeného náhodného kopolymeru a nenasyceného polymeru přítomných před mísením je v rozmezí asi 1:99 do 99:1.

2. Kompozice podle nároku 1, kde uvedené vulkanizační činidlo obsahuje v podstatě stearát zinečnatý.

3. Kompozice podle kteréhokoliv z předchozích nároků, obsahující alespoň asi 10 % hmotnostních uvedeného nenasyceného polymeru, který je vybrán ze skupiny, zahrnující polybutadien, kopolymery butadienu se styrenem nebo akrylonitrilem, polychloropren, syntetický polyisopren, přírodní kaučuk, elastomerní terpolymery ethylenu, propylenu a nekonjugovaného dienu, elastomerní kopolymery isobutylenu a isoprenu a jejich směsi.

4. Kompozice podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, kde fázová velikost polymerových složek uvedené směsi je 1 mikrometr nebo méně.

08.01.98

5. Vulkanizovatelná kompozice podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, dále se vyznačující tím, že, je-li podrobena vulkanizačním podmínkám, vykazuje kompozice maximální poměr zvýšení kroutivého momentu rheometru v souladu se vzorcem:

$$\Delta M_{a+b} / (\Delta M_a f_a + \Delta M_b f_b) \text{ větší než } 1,25,$$

kde

ΔM_{a+b} = zvýšení kroutivého momentu pozorované pro směs polymeru (a) a polymeru (b);

ΔM_a = zvýšení kroutivého momentu pozorované pro polymer (a) jako takový;

f_a = hmotnostní podíl polymeru (a) ve směsi;

ΔM_b = zvýšení kroutivého momentu pozorované pro polymer (b) jako takový;

f_b = hmotnostní podíl polymeru (b) ve směsi.

6. Vulkanizovatelná elastomerová kompozice, mající složení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, připravitelná:

a) smísením olefinicky nenasyceného polymeru a vulkanizačního činidla při teplotě v rozmezí od asi 80 °C do asi 170 °C za vzniku homogenní směsi;

b) přidání náhodného kopolymeru ke kompatibilizované směsi a pokračování v mísení při teplotě v rozmezí od asi 100 °C do asi 150 °C až do získání částečně vulkanizované, kompatibilizované směsi;

08.01.98

c) podrobení uvedené částečně vulkanizované směsi vulkanizačním podmínkám.

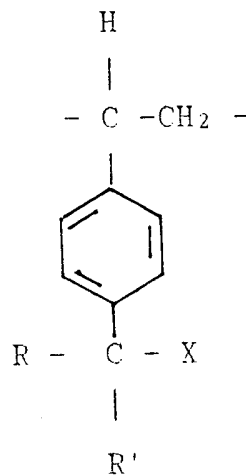
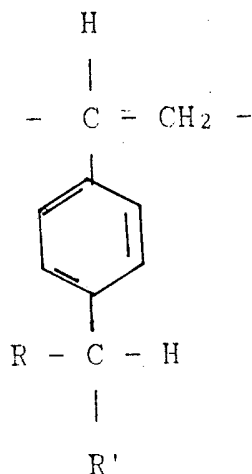
7. Intermolekulárně vulkanizovatelná elastomerní kompozice, mající složení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5.

8. Vulkanizovatelná kompozice podle nároku 7, obsahující alespoň asi 10 % hmotnostních uvedeného nenasyčeného polymeru, který je vybrán ze skupiny, zahrnující polybutadien, kopolymery butadienu se styrenem nebo akrylonitrilem, polychloropren, syntetický polyisopren, přírodní kaučuk, elastomerní terpolymery ethylenů, propylenů a nekonjugovaného dienu, elastomerní kopolymery isobutylenu a isoprenu a jejich směsí.

9. Částečně vulkanizovatelná, tepelně zpracovatelná elastomerní kompozice, obsahující homogenní směs:

a) halogenovaného náhodného kopolymeru, majícího číselnou průměrnou molekulovou hmotnost alespoň 10000, obsahujícího alespoň asi 80 % hmotn. polymerovaného isomonoolefinu, obsahujícího od 4 do 7 atomů uhlíku a od asi 0,05 do asi 20 hmotn. % pra-alkylstyrenových monomerních jednotek, obsahujících

směs v nich náhodně distribuovaných následujících struktur



kde R a R' jsou nezávisle vodík, C₁ až C₄ alkyl a X je brom nebo chlor;

b) olefinicky nenasyceného polymeru; a

c) od asi 0,05 do méně než 3 dílů hmotnostních, na 100 dílů hmotnostních obsahu polymeru ve směsi, vulkanizačního činidla, obsahujícího uhlovodíkovou rozpustnou sloučeninu vybranou ze skupiny, zahrnující jednu nebo směs sloučenin hliníku, železitých sloučenin, cínu a zinku a karboxylové sloučeniny vybrané ze skupiny, zahrnující kyselinu naftenovou, salicylovou a C₁₀ až C₂₈ mastnou kyselinu,

hmotnostní poměr uvedeného náhodného kopolymeru a nenasyceného polymeru přítomných v uvedené směsi je v rozmezí asi 1:99 až 99:1, uvedená kompozice je charakterizována jako obsahující dispergovanou polymerovou fázi (a) nebo (b), mající fázovou

08.01.98

velikost menší než 5 mikrometrů.

10. Kompozice podle nároku 9, obsahující alespoň asi 10 % hmotnostních uvedeného nenasyčeného polymeru, který je vybrán ze skupiny, zahrnující polybutadien, kopolymery butadienu se styrenem nebo akrylonitrilem, polychloropren, syntetický polyisopren, přírodní kaučuk, elastomerní terpolymery ethylenu, propylenu a nekonjugovaného dienu, elastomerní kopolymery isobutylenu a isoprenu a jejich směsi.

11. Způsob přípravy vulkanizovatelné elastomerní kompozice, mající složení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, zahrnující

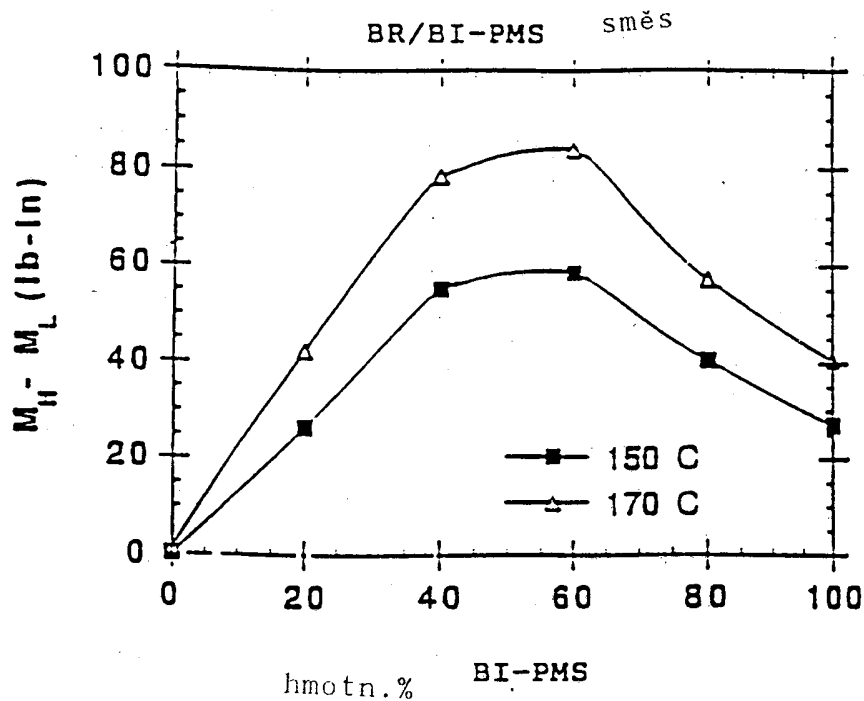
- a) smísení olefinicky nenasyčeného polymeru a vulkanizačního činidla při teplotě v rozmezí od asi 80 °C do asi 170 °C za vzniku homogenní směsi;
- b) přidání náhodného kopolymeru ke kompatibilizované směsi a pokračování v mísení při teplotě v rozmezí od asi 100 °C do asi 150 °C až do získání částečně vulkanizované, kompatibilizované směsi;
- c) podrobení uvedené částečně vulkanizované směsi vulkanizačním podmínkám.

JUDr. Petr KALENSKY
advokát

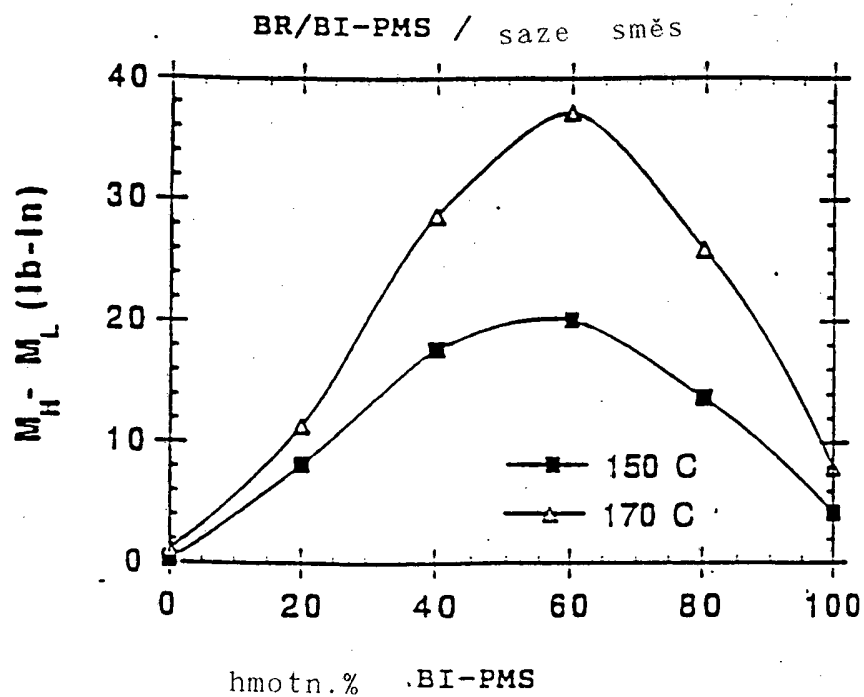


SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

08.01.98



Obrázek 1



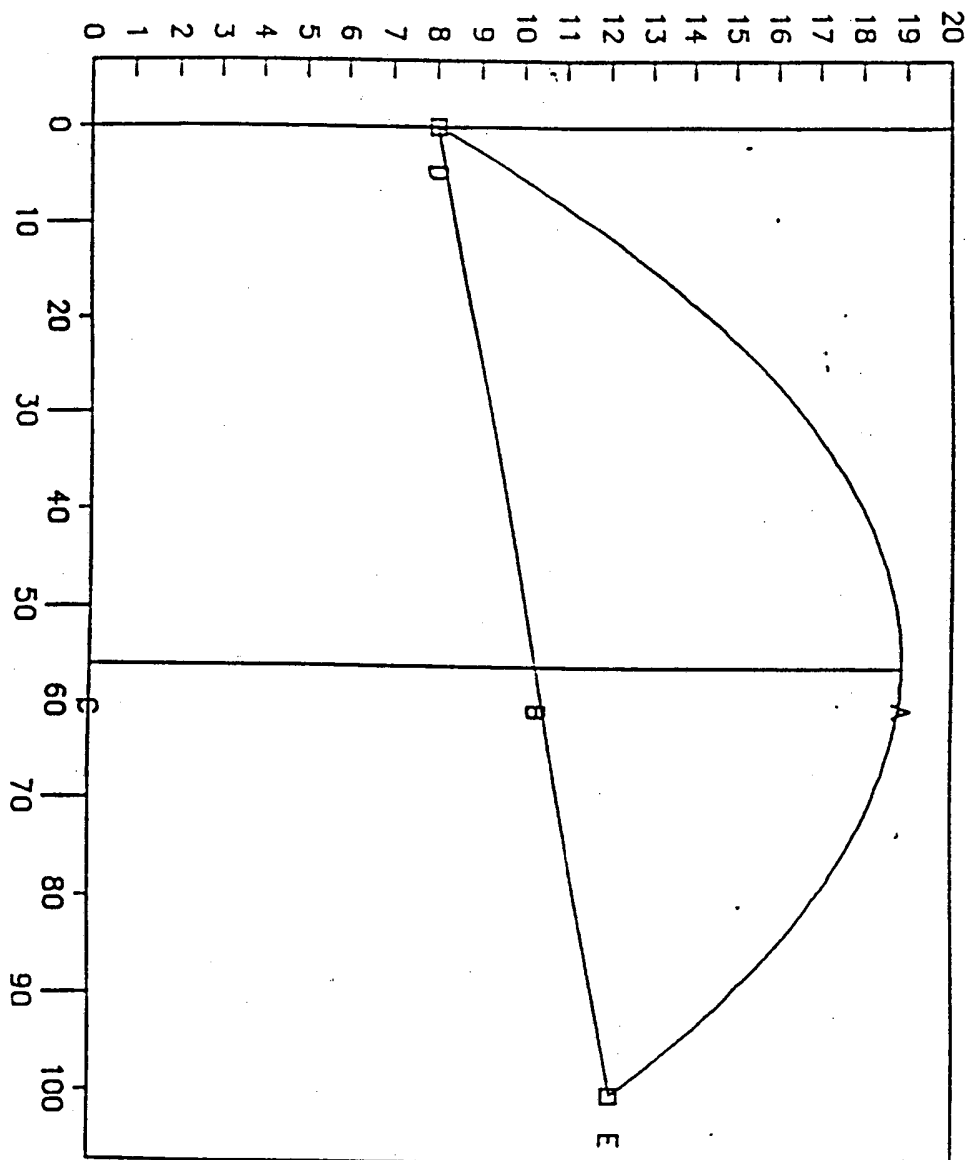
Obrázek 2

JUDr. Petr KALENSKY
advokát

[Signature]

zvýšení kroutícího momentu rheometru

Obečný interpolymerný kovulkanizační systém



složení směsi, procenta polymeru X

JUDr. Petr KALENSKY

advokát

Obrázek 3

08.01.99

tb-8848-20