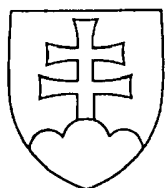


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: 10. 12. 2001
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 00126552.9
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 12. 12. 2000
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: EP
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 2. 7. 2002
Vestník ÚPV SR č.: 7/2002
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11), (21) Číslo dokumentu:

1811-2001

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

**C08L 23/22,
C08L 23/28**

(71) Prihlasovateľ: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;**

(72) Pôvodca: **Langstein Gerhard, Dr., Kürten, DE;
Bohnenpoll Martin, Dr., Leverkusen, DE;
Sumner Anthony, Köln, DE;
Verhelst Marc, Schoten, BE;**

(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Kaučuková kompozícia na výrobu behúňa pneumatiky, spôsob jeho výroby a behúň pneumatiky obsahujúci túto kaučukovú kompozíciu**

(57) Anotácia:

Je opísaná kaučuková kompozícia vhodná na výrobu behúňa pneumatiky, ktorá zahrnuje izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, konkrétne butylový kaučuk s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu alebo izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý je syntetizovaný z izobuténu, izoprénu a prípadne ďalších monomérov, pričom tieto kopolyméry obsahujú viac ako 2,5 molárneho percenta polyénu, ich hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a obsah gélu v týchto kopolyméroch je menší ako 1,2 % hmotn. alebo halogenizovaný izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorého hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240kg/mol a obsah gélu v týchto kopolyméroch je menší ako 1,2 hmotnostného percenta. Ďalej je opísaný spôsob výroby uvedenej kaučukovej kompozície a behúň pneumatiky zahrnujúci uvedenú kaučukovú kompozíciu.

SK 1811-2001 A3

**KAUČUKOVÁ KOMPOZÍCIA NA VÝROBU BEHÚŇA PNEUMATIKY,
SPÔSOB JEHO VÝROBY A BEHÚŇ PNEUMATIKY OBSAHUJÚCI TÚTO
KAUČUKOVÚ KOMPOZÍCIU**

Oblasť techniky

Predmetný vynález sa týka kaučukovej kompozície, ktorá je vhodná na výrobu behúňa pneumatiky, spôsobu výroby takejto kompozície a behúňa pneumatiky, ktorý obsahuje uvedenú kaučukovú kompozíciu.

Doterajší stav techniky

Priliehavosť behúňa pneumatiky za mokra a zlepšenie priliehavosti behúňa pneumatiky za mokra je dôležitým cieľom súčasného pneumatikárskeho priemyslu. Je známe, že vloženie butylového kaučuku a/alebo halogenovaného butylového kaučuku do zmesí na výrobu behúňov pneumatík vedie k zlepšeniu priliehavosti daného behúňa pneumatiky za mokra, avšak takéto behúne pneumatík majú všeobecne nízku odolnosť voči oteru, čo je príčinou neprijateľne nízkej životnosti pneumatík (pozri patent Spojených štátov amerických číslo US 2,698,041, zverejnená prihláška britského patentu číslu GB 2,072,576 a zverejnená európska patentová prihláška číslo EP 0 385 760).

Butylový kaučuk je kopolymérom izoolefínu a jedného alebo viacerých polyénov, ktoré sa označujú ako komonoméry. Komerčne butylový kaučuk obsahuje hlavný podiel tvorený izoolefínom a menšinový podiel, ktorého množstvo neprevyšuje 2,5 hmotnostného percenta, tvorený polyénom. Výhodným izoolefínom je v tomto prípade izobutylén.

Skupina vhodných polyénov zahrňuje izoprén, butadién, dimetylbutadién, piperylén, atď., pričom výhodným polyénom je izoprén.

Halogenovaným butylovým kaučukom je butylový kaučuk obsahujúci chlór a/alebo bróm.

Butylový kaučuk sa obvykle vyrába polymerizáciou v suspenzii, pri ktorej sa ako vehikulum používa metylchlorid a Friedel-Craftsov katalyzátor, ktorý slúži ako iniciátor polymerizácie. Výhodou použitia metylchloridu je fakt, že v tomto rozpúšťadle je rozpustný tak pomerne lacný Friedel-Craftsov katalyzátor, ktorým je $AlCl_3$, ako i kopolyméry, ktorými sú izobutylén a izoprén. Okrem toho je vznikajúci butylový kaučuk v metylchloride nerozpustný a počas procesu dochádza k jeho zrážaniu z roztoku vo forme jemných častíc. Uvedená polymerizácia sa uskutočňuje obvykle pri teplote v rozpätí od približne $-90^{\circ}C$ do $-100^{\circ}C$. Bližšie informácie je možné nájsť napríklad v patente Spojených štátov amerických číslo US 2,356,128 a v publikácii *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, volume A 23, 1993, str. 288-295. Použitie uvedených nízkych teplôt je žiaduce na dosiahnutie takých molekulových hmotností, ktoré sú dostatočne vysoké pre ďalšie použitie v kaučukových výrobkoch.

Avšak väčší stupeň nenasýtenosti môže byť žiaduci z hľadiska účinnejšieho siet'ovania inými, vysoko nenasýtenými diénovými kaučukmi (ako je BR, NR alebo SBR), ktoré sú rovnako prítomné v danej pneumatike, takže dochádza ku zlepšeniu odolnosti voči oteru a tým k prekonaniu problému s príliš krátkou životnosťou.

Zvyšovanie reakčnej teploty alebo zvyšovanie množstva izoprénu v nástreku monoméru vedie ku zhoršeniu vlastností produktu, konkrétne ku zníženiu molekulovej hmotnosti vznikajúceho produktu. Účinok polyénových komonomérov na zníženie molekulovej hmotnosti môže byť v princípe vyrovnaný použitím ešte nižšej reakčnej teploty. Avšak v tomto prípade môže vo väčšom rozsahu dochádzať ku sekundárnej reakcii, ktorá vedie ku gelovateniu produktu. Gelovatenie pri reakčnej teplote približne $-120^{\circ}C$ a možné volby potlačenia tohto javu boli opísané napríklad v prednáške W. A. Thaler, D. J. Buckley Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland, Ohio, 6. - 9. mája 1975, ktorá bola publikovaná v *Rubber Chemistry &*

Technology, 1976, 49960-966. Čo sa týka pomocných rozpúšťadiel, ako je CS_2 , ktoré sa za týmto účelom používajú, nielen, že sa s týmito rozpúšťadlami problematicky manipuluje, ale navyše je treba tieto rozpúšťadlá používať v relatívne vysokých koncentráciách, čo negatívne ovplyvňuje vlastnosti vzniknutého butylového kaučuku, ktorý obsahujú behúne pneumatík podľa tohto vynálezu.

Zo zverejnenej európskej prihlášky číslo EP 818 476 je známe použitie iniciátorovho systému na báze vanádu pri pomerne nízkych teplotách a v prítomnosti koncentrácie izoprénu, ktorý je mierne vyšší ako je obvyklé (približne 2 molárne percentá v nástreku), avšak rovnako ako v prípade kopolymerizácie pri teplote -120°C katalyzovanej AlCl_3 , dochádza pri koncentrácii izoprénu $> 2,5$ molárneho percenta ku gelovateniu vznikajúceho produktu i pri teplota -70°C . Takto získaný produkt je vhodný na použitie v korunách pneumatík.

V danej oblasti techniky sú dobre známe halogenované butylové kaučuky, ktoré majú vynikajúce vlastnosti, ako je odolnosť voči oleju a ozónu a zvýšená nepriepustnosť vzduchu. Komerčným halobutylovým kaučukom je halogenovaný kopolymér izobutylénu a až 2,5 hmotnostného percenta izoprénu. Pretože použitie väčších množstiev izoprénu vedie ku gelovateniu produktu a/alebo pretože obvyklý butylový kaučuk, ktorý slúži ako východisková látka pre halogenovaný butylový kaučuk, má príliš nízku molekulovú hmotnosť, neboli až doposiaľ opísané halogenované butylové kaučuky, ktoré obsahujú viac ako 2,5 hmotnostného percenta komonoméru, ktorých hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a ktoré obsahujú menej ako 1,2 hmotnostného percenta gélu.

Podstata vynálezu

Jedným predmetom predloženého vynálezu je kaučuková kompozícia vhodná na výrobu behúňa pneumatiky, ktorá je charakteristická tým, že táto kaučuková kompozícia zahŕňa izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, konkrétne butylový kaučuk s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, alebo izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý je syntetizovaný z izobuténu, izoprénu a prípadne ďalších monomérov, pričom tieto kopolyméry obsahujú viac ako 2,5 molárneho percenta polyénu, ktorých hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a obsah gélu v týchto kopolyméroch je menší ako 1,2 hmotnostného percenta, alebo halogenovaný izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, konkrétne halogenovaný butylový kaučuk s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, alebo halogenovaný izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý je syntetizovaný z izobuténu, izoprénu a prípadne ďalších monomérov, pričom tieto kopolyméry obsahujú viac ako 2,5 molárneho percenta polyénu, ktorých hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a obsah gélu v týchto kopolyméroch je menší ako 1,2 hmotnostného percenta.

Ďalším predmetom predloženého vynálezu je spôsob výroby uvedenej kaučukovej kompozície.

Ďalším predmetom tohto vynálezu je behúň pneumatiky obsahujúci uvedenú kaučukovú kompozíciu.

Čo sa týka monomérov, ktoré sa polymerizujú s cieľom získať kopolymér, ktorý sa používa v kompozíciách podľa tohto vynálezu, rozumejú sa v tejto súvislosti výrazom izoolefín výhodne izoolefíny obsahujúce od 4 do 16 atómov uhlíka, z ktorých najvýhodnejším je izobutén.

Ako polyén je možné podľa tohto vynálezu použiť akýkoľvek polyén, ktorý je kopolymerizovateľný s uvedeným izoolefínom, pričom takéto polyény sú

odborníkovi v danej oblasti techniky dobre známe. Podľa tohto vynálezu sa výhodne používajú diény. Zvlášť výhodne sa podľa tohto vynálezu používa izoprén.

Ako prípadný monomér je podľa tohto vynálezu možné použiť akýkoľvek monomér kopolymerizovateľný s uvedenými izoolefínmi a/alebo diény, pričom tieto monoméry sú odborníkovi v danej oblasti dobre známe. Výhodne sa podľa tohto vynálezu používa styrén, α -metylstyrén, rôzne alkylstyrény, ktorých skupina zahŕňa okrem iného p-metylstyrén, p-metoxystyrén, 1-vinylnaftalén, 2-vinylnaftalén, 4-vinylnaftalén.

Obsah uvedeného polyénu v kopolyméroch podľa predmetného vynálezu predstavuje viac ako 2,5 molárneho percenta, výhodne viac ako 3,5 molárneho percenta, výhodnejšie viac ako 5 molárnych percent a ešte výhodnejšie viac ako 7 molárnych percent.

Hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w kopolymérov podľa tohto vynálezu je väčšia ako 240 kg/mol, výhodne väčšia ako 300 kg/mol, výhodnejšie väčšia ako 350 kg/mol a ešte výhodnejšie väčšia ako 400 kg/mol.

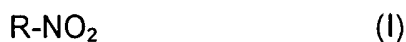
Obsah gélu v kopolyméroch podľa tohto vynálezu je menší ako 1,2 hmotnostného percenta, výhodne menší ako 1 hmotnostné percento, výhodnejšie menší ako 0,8 hmotnostného percenta a najvýhodnejšie menší ako 0,7 hmotnostného percenta.

Polymerizácia podľa tohto vynálezu sa výhodne uskutočňuje v prítomnosti organickej nitrozlučieniny a katalyzátora/iniciačného činidla vybraného zo skupiny zahrňujúcej zlučieniny vanádu, halogenid zirkónia, halogenidy hafnia, zmesi dvoch alebo troch z uvedených látok a zmesi jednej, dvoch alebo troch z uvedených látok s $AlCl_3$, katalyzátorové systémy odvoditeľné od $AlCl_3$, dietylalumíniumchlorid, etylalumíniumchlorid, chlorid titaničitý, chlorid cíničitý, fluorid boritý, chlorid boritý alebo metylalumoxán.

Polymerizácia podľa predmetného vynálezu sa výhodne uskutočňuje vo vhodnom rozpúšťadle, ako sú chlóralkány, a to takým spôsobom, že

- v prípade katalýzy vanádom prichádza daný katalyzátor do kontaktu s organickou nitrozlučeninou len v prítomnosti daného monoméru,
- v prípade katalýzy zirkóniom/hafniom prichádza daný katalyzátor do kontaktu s organickou nitrozlučeninou len v neprítomnosti daného monoméru.

Nitrozlučeniny, ktoré sa používajú pri spôsobe podľa tohto vynálezu sú všeobecne dostupné. Nitrozlučeniny používané podľa predmetného vynálezu boli opísané v súbežne prejednávanej nemeckej patentovej prihláške číslo DER 100 42 118.0, ktorej obsah je tu zahrnutý ako odkazový materiál, a je možné ich definovať všeobecným vzorcom (I)



kde

R je vybrané zo skupiny zahrňujúcej atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu od 1 do 18 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu od 3 do 18 atómov uhlíka alebo cykloarylovú skupinu obsahujúcu od 6 do 24 atómov uhlíka.

Výrazom alkylová skupina obsahujúca od 1 do 18 atómov uhlíka sa v tomto texte rozumejú akékoľvek lineárne alebo rozvetvené alkylové zvyšky obsahujúce od 1 do 18 atómov uhlíka, ktoré sú odborníkovi v tejto oblasti techniky známe a ktorých príkladom je metylová skupina, etylová skupina, n-propylová skupina, izopropylová skupina, n-butylová skupina, izobutylová skupina, terc.-butylová skupina, n-pentylová skupina, izopentylová skupina, neopentylová skupina, hexylová skupina a ďalšie homológy, ktoré môžu byť prípadne substituované, ako je benzylová skupina. Skupina substituentov prichádzajúcich v tejto súvislosti do úvahy zahrňuje najmä alkylovú skupinu, alkoxylovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, arylovú skupinu, ako je benzoylová

skupina, trimetylfenylová skupina, etylfenylová skupina. Z výhodných skupín je možné uviesť metylovú skupinu, etylovú skupinu a benzylovú skupinu.

Výrazom arylová skupina obsahujúca od 6 do 24 atómov uhlíka sa v tomto texte rozumejú akékoľvek mono- alebo polycyklické arylové zvyšky obsahujúce od 6 do 24 atómov uhlíka, ktoré sú odborníkovi v tejto oblasti techniky známe, ako je fenylová skupina, naftylová skupina, antracenylová skupina, fenantracenylová skupina a fluórenylová skupina, ktoré môžu byť prípadne substituované. Skupina substituentov prichádzajúcich v tejto súvislosti do úvahy zahrňuje alkylovú skupinu, alkoxylovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, arylovú skupinu, ako je tolylová skupina a metylfluórenylová skupina. Ako výhodnú skupinu je možné uviesť fenylovú skupinu.

Výrazom cykloalkylové skupina obsahujúca od 3 do 18 atómov uhlíka sa v tomto texte rozumejú akékoľvek mono- alebo polycyklické cykloalkylové zvyšky obsahujúce od 3 do 18 atómov uhlíka, ako je cyklopropylová skupina, cykloheptylová skupina, cyklooktylová skupina a ďalšie homológy, ktoré môžu byť prípadne substituované. Skupina substituentov prichádzajúcich v tejto súvislosti do úvahy zahrňuje najmä alkylovú skupinu, alkoxylovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, arylovú skupinu, ako je benzoylová skupina, trimetylfenylová skupina, etylfenylová skupina. Z výhodných skupín je možné uviesť cyklohexylovú skupinu a cyklopentylovú skupinu.

Koncentrácia organickej nitrozlučieniny podľa tohto vynálezu vo vyššie opísanom reakčnom médiu je výhodne v rozpätí od 1 ppm do 15 000 ppm, výhodnejšie v rozpätí od 5 ppm do 500 ppm. Pomer uvedenej nitrozlučieniny k vanádiu je výhodne rádovo 1 000:1, výhodnejšie rádovo 100:1 a najvýhodnejšie v rozpätí od 10:1 do 1:1. Pomer uvedenej nitrozlučieniny k zirkóniu/hafniu je výhodne rádovo 100:1, výhodnejšie 25:1 a najvýhodnejšie v rozpätí od 14:1 do 1:1.

Monoméry podľa predmetného vynálezu sa obvykle polymerizujú kationovo pri teplote v rozpätí od -120°C do $+20^{\circ}\text{C}$, výhodne pri teplote v rozpätí od -100°C do -20°C a pri tlaku v rozpätí od 10 kilopascalov do 400 kilopascalov (t.j. od 0,1 baru do 4 barov).

Inertné rozpúšťadlá alebo riedidlá (ktoré sa označujú tiež ako reakčné médium) pre polymerizáciu za vzniku butylových kaučukov sú odborníkovi v danej oblasti techniky dostatočne známe a ich skupina zahŕňa alkány, chlóralkány, cykloalkány alebo aromatické zlúčeniny, ktoré sú často rovnako substituované jedným alebo viacerými halogénmi. V tejto súvislosti je najmä možné uviesť zmesi hexán/chlóralkán, metylchlorid, dichlórmetán alebo rôzne zmesi uvedených látok. Pri spôsobe podľa predmetného vynálezu sa výhodne používajú chlóralkány.

Zlúčeniny vanádu, ktoré sú vhodné pre potreby tohto vynálezu, sú odborníkovi v danej oblasti známe zo zverejnenej európskej patentovej prihlášky číslo EP 818 476, ktorej obsah je zahrnutý v tomto texte ako odkazový materiál. Výhodne sa podľa tohto vynálezu používa chlorid vanádu. Táto zlúčenina môže byť výhodne použitá vo forme roztoku v bezvodom, kyslíku prostom alkáne alebo chlóralkáne alebo v zmesi uvedených dvoch látok, pričom koncentrácia vanádu predstavuje menej ako 10 hmotnostných percent. Môže byť výhodné skladovať (ponechať zrietať) roztok obsahujúci vanád pri teplote miestnosti alebo pri nižšej teplote, a to po dobu niekoľkých minút do 1 000 hodín pred vlastným použitím. Toto zretie sa výhodne môže uskutočniť spolu s vystavením uvedeného roztoku na svetlo.

Vhodné halogenidy zirkónia a halogenidy hafnia boli opísané v nemeckej patentovej prihláške číslo DE 100 42 118.0, ktorej obsah je v tomto texte zahrnutý ako odkazový materiál. Z týchto zlúčenín sa podľa predmetného vynálezu používa chlorid zirkonátý, chlorid zirkonitý, chlorid zirkoničitý, oxidchlorid zirkoničitý, fluorid zirkoničitý, bromid zirkoničitý, jodid zirkoničitý, chlorid hafnatý, chlorid hafnitý, oxidchlorid hafničitý, fluorid hafničitý, bromid hafničitý, jodid hafničitý a chlorid hafničitý. Menej vhodné na použitie podľa

tohto vynálezu sú všeobecne halogenidy zirkónia a/alebo hafnia obsahujúce stericky objemné substituenty, ako je napríklad zirkónocéndichlorid alebo bis(metylcyklopentadienyl)zirkóniumdichlorid. Výhodne sa podľa predmetného vynálezu používa chlorid zirkoničitý.

Halogenidy zirkónia a halogenidy hafnia sa výhodne používajú vo forme roztoku v alkáne, chlóralkáne alebo zmesi uvedených látok, pričom dané rozpúšťadlo neobsahuje vodu a kyslík, a v prítomnosti organických nitrozlúčenín, pričom koncentrácia zirkónia/hafnia v týchto roztokoch je menšia ako 4 hmotnostné percentá. Uvedené roztoky môžu byť výhodne skladované (alebo ponechané zrieť) pri teplote miestnosti alebo nižšej, a to od niekoľkých minút až po dobu 1 000 hodín pred ich použitím. Rovnako môže byť výhodné vystaviť uvedené roztoky počas skladovania (zretia) pôsobeniu svetla.

Polymerizáciu podľa tohto vynálezu je možné uskutočniť tak kontinuálne, ako i diskontinuálne. V prípade kontinuálneho uskutočnenia, sa spôsob podľa predmetného vynálezu uskutočňuje s použitím nasledujúcich troch nástrekových prúdov:

- I) rozpúšťadlo/riedidlo + izoolefín (výhodne izobutén)
- II) polyén (výhodne dién, izoprén) (+ organická nitrozlúčenina v prípade katalýzy vanádom)
- III) katalyzátor (+ organická nitrozlúčenina v prípade katalýzy zirkóniom/hafniom).

V prípade diskontinuálneho uskutočnenia, sa spôsob podľa predmetného vynálezu uskutočňuje napríklad takto:

Do reaktora, ktorý bol vopred ochladený na reakčnú teplotu, sa pridá rozpúšťadlo alebo riedidlo, monoméry a v prípade katalýzy vanádiom i vyššie opísaná organická nitrozlúčenina. Následne sa do reaktora privádza iniciačné činidlo (v prípade katalýzy zirkóniom/hafniom spolu s vyššie opísanou organickou nitrozlúčeninou) vo forme zriedeného roztoku, a to takým spôsobom, aby bolo možné bez problémov rozptylovať teplo uvoľňujúce sa pri

polymerizácii. Priebeh reakcie je možné monitorovať prostredníctvom vyvíjaného tepla.

Akémkoľvek úkony sa uskutočňujú v ochrannej atmosfére. Akonáhle je polymerizácia dokončená, uskutoční sa terminácia uvedenej reakcie pomocou fenolického antioxidantného činidla, ako je napríklad 2,2'-metylénbis(4-metyl-6-terc. butylfenol), rozpusteného v etanole.

Spôsobom podľa predmetného vynálezu je možné vyrábať nové izoolefinové kopolyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou, ktoré obsahujú zvýšené množstvo dvojitých väzieb a zároveň malé množstvo gélu. Obsah dvojitých väzieb sa stanovuje protónovou rezonančnou spektroskopiou.

Spôsobom podľa predmetného vynálezu je možné vyrobiť izoolefinové kopolyméry, ktoré obsahujú viac ako 2,5 molárneho percenta komonoméru, ktorých hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a ktoré obsahujú menej ako 1,2 hmotnostného percenta gélu.

Podľa ďalšieho aspektu slúžia uvedené kopolyméry ako východisková surovina pri halogenačnom procese, pri ktorom vznikajú zodpovedajúce halogenované kopolyméry, ktoré sú rovnako vhodné na výrobu zmesi podľa predmetného vynálezu. Uvedené halogenované kopolyméry je možné použiť spolu s vyššie opísanými nehalogéenanými kopolymérmi.

Halogenovaný izoolefinový kaučuk, najmä halogenovaný butylový kaučuk, je možné vyrobiť pomocou pomerne ľahkých iónových reakcií, pri ktorých sa kontaktuje polymér podľa tohto vynálezu, výhodne rozpustený v organickom rozpúšťadle, so zdrojom halogénu, ktorým je napríklad molekulárny bróm alebo chlór, a následne sa výsledná zmes zahrieva na teplotu v rozpätí od približne 20° C do približne 90° C, pričom toto zahrievanie trvá po dobu, ktorá postačuje k naviazaniu akéhokoľvek voľného halogénu prítomného v uvedenej reakčnej zmesi na základný reťazec uvedeného polyméru.

Ďalší kontinuálny spôsob sa uskutočňuje takto: Studená suspenzia butylového kaučuku v chlóralkáne (výhodne metylchlorid) z uvedeného polymerizačného reaktora sa privádza do miešaného roztoku, ktorý sa nachádza v bubne, ktorý obsahuje kvapalný hexán. Do tejto zmesi sa zavádzajú horúce pary hexánu, čím dochádza k odstráneniu alkylchloridového riedidla a nezreagovaných monomérov hornej časti bubna. Potom dochádza k rýchlemu rozpusteniu jemných častíc obsiahnutých v pôvodnej suspenzii. Vzniknutý roztok sa za účelom odstránenia stôp alkylchloridu a monomérov stripuje a odparením rozpúšťadla sa zahusťuje na koncentráciu, ktorá je vhodná pre halogenáciu. Hexán izolovaný pri tomto odparovaní sa po skondenzovaní vracia späť do uvedeného bubna. Pri vlastnom halogenačnom procese sa roztok butylového kaučuku kontaktuje s chlóróm alebo brómom v sérii stupňov s vysokou intenzitou miešania. Počas uvedenej halogenácie dochádza ku vzniku kyseliny chlorovodíkovej alebo bromovodíkovej, ktorá musí byť neutralizovaná. Detailný opis uvedeného halogenačného procesu je možné nájsť v patentoch Spojených štátov amerických číslo US 3,029,191 a US 2,940,960 a v patente Spojených štátov amerických číslo US 3,099,644, ktorý opisuje kontinuálny spôsob chlorácie, a ďalej vo zverejnených európskych patentových prihláškach číslo EP 803 518 a EP 709 401, pričom obsah všetkých uvedených dokumentov je zahrnutý v tomto texte ako odkazový materiál.

Ďalší spôsob, ktorý je rovnako možné použiť podľa tohto vynálezu, bol opísaný vo zverejnenej európskej patentovej prihláške číslo EP 803 518, ktorá opisuje vylepšený spôsob bromácie kopolyméru izoolefínu obsahujúceho od 4 do 6 atómov uhlíka a konjugovaného diénu obsahujúceho od 4 do 6 atómov uhlíka. Spôsob opísaný vo vyššie uvedenej európskej patentovej prihláške zahŕňa prípravu roztoku uvedeného polyméru vo vhodnom rozpúšťadle, prídanie brómu k tomuto roztoku, reakciu brómu s uvedeným polymérom pri teplote v rozpätí od 10° C do 60° C, separáciu bromovaného kopolyméru uvedeného izoolefínu a uvedeného diénu, pričom množstvo brómu v uvedenom polyméri predstavuje od 0,30 mólu do 1,0 mólu na každý mol konjugovaného

diénu obsiahnutom v uvedenom polyméri. Charakteristickým znakom vyššie opísaného spôsobu je, že uvedené rozpúšťadlo zahŕňa inertný uhl'ovodík obsahujúci halogén zahŕňa parafínový uhl'ovodík obsahujúci od 2 do 6 atómov uhlíka alebo halogenovaný aromatický uhl'ovodík, a ďalej je tento spôsob charakteristický tým, že uvedené rozpúšťadlo ďalej obsahuje až 20 objemových percent vody alebo až 20 objemových percent vodného roztoku oxidačného činidla, ktoré je rozpustné vo vode a zároveň vhodné na oxidáciu bromovodíka na bróm počas uvedeného procesu, a to v podstate bez oxidácie uvedeného polymérneho reťazca.

Priemernému odborníkovi v danej oblasti je známych mnoho ďalších vhodných spôsobom halogenácie, avšak pokračovanie vo výpočte možných spôsobov halogenácie nie je z hľadiska ďalšieho uľahčenia pochopenia podstaty predmetného vynálezu považované za užitočné.

Vo výhodnom uskutočnení tohto vynálezu sa obsah brómu pohybuje v rozpätí od 4 hmotnostných percent do 30 hmotnostných percent, výhodnejšie v rozpätí od 6 hmotnostných percent do 17 hmotnostných percent, zvlášť výhodne v rozpätí od 6 hmotnostných percent do 12,5 hmotnostného percenta, zatiaľ čo obsah chlóru sa vo výhodnom uskutočnení predmetného vynálezu pohybuje v rozpätí od 2 hmotnostných percent do 15 hmotnostných percent, výhodnejšie v rozpätí od 3 hmotnostných percent do 8 hmotnostných percent, zvlášť výhodne v rozpätí od 3 hmotnostných percent do 6 hmotnostných percent.

Odborníkovi v danej oblasti techniky je zrejmé, že v polyméroch podľa tohto vynálezu môže byť prítomný samotný chlór, samotný bróm alebo zmes obidvoch týchto prvkov.

Kaučukové kompozície podľa tohto vynálezu, ktoré sú vhodné na výrobu behúňa pneumatiky, je možné získať zmiešaním uvedeného halogenovaného a/alebo nehalogenovaného izoolefín-polyénového kopolyméra s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu s prírodným kaučukom a/alebo syntetickým diénovým kaučukom.

Výhodné syntetické diénové kaučuky, ktoré sú vhodné pre použitie v kompozíciách podľa predmetného vynálezu, boli opísané v publikácii I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Amsterdam 1989 a ich skupina zahrňuje

- BR polybutadién
- ABR kopolyméry butadiénu a alkylesterov kyseliny akrylovej, ktoré v alkylovom reťazci obsahujú od 1 do 4 atómov uhlíka
- CR polychlóprén
- IR polyizoprén
- SBR styrén-butadiénové kopolyméry obsahujúce od 1 do 60 hmotnostných percent, výhodne od 20 do 50 hmotnostných percent styrénu
- NBR butadién-akrylonitrilové kopolyméry obsahujúce od 5 do 60 hmotnostných percent, výhodne od 10 do 40 hmotnostných percent akrylonitrilu
- HNBR čiastočne alebo úplne hydrogenovaný NBR kaučuk
- EPDM etylén-propylén-diénové kopolyméry
- FKM fluórpolyiméry alebo fluórkaučuky

a zmesi uvedených polymérov.

Z uvedených syntetických diénových kaučukov sa zvlášť výhodne používajú BR kaučuky s vysokým obsahom cis- väzieb, pričom v prípade použitia kombinácie prírodného kaučuku (NR) a BR kaučuku s vysokým obsahom cis- väzieb, predstavuje pomer prírodného kaučuku (NR) ku BR kaučuku s vysokým obsahom cis- väzieb od 80:20 do 30:70, výhodne od 70:30 do 40:60. Okrem toho je podiel uvedenej kombinácie prírodného kaučuku (NR) a BR kaučuku s vysokým obsahom cis- väzieb rovný 70 hmotnostným percentám alebo viac, výhodne 80 hmotnostným percentám alebo viac a ešte výhodnejšie 85 percentám alebo viac.

Na výrobu pneumatík pre motorové vozidlá je zvlášť vhodné použiť nižšie uvedené kaučuky v kombinácii s plnivami s modifikovaným povrchom. Skupina uvedených kaučukov zahrňuje: prírodný kaučuk, SBR kaučuky vyrobené polymerizáciou v emulzii a v suspenzii, ktorých teplota skleného prechodu je vyššia ako -50°C , ktoré môžu byť prípadne modifikované silyléterovými skupinami alebo inými funkčnými skupinami, ako sú kaučuky opísané napríklad vo zverejnenej európskej patentovej prihláške číslo EP 447 066, polybutadiénový kaučuk obsahujúci vysoký podiel (viac ako 90 percent) 1,4-cis- väzieb, ktorý sa pripravuje s použitím katalyzátorov na báze niklu, kobaltu, titánu alebo neodymu, polybutadiénový kaučuk obsahujúci od 0 percent do 75 percent vinylových skupín a zmesi uvedených látok.

Vo výhodnom uskutočnení kompozícia podľa tohto vynálezu ďalej zahrňuje od 0,1 hmotnostného dielu do 20 hmotnostných dielov organickej mastnej kyseliny, výhodne nenasýtenej mastnej kyseliny obsahujúcej vo svojej štruktúre jednu, dve alebo viac dvojitých väzieb medzi atómami uhlíka, ktorá výhodnejšie obsahuje 10 hmotnostných percent alebo viac kyseliny odvodenej od konjugovaného diénu, ktorý vo svojej štruktúre obsahuje aspoň jednu konjugovanú dvojitú väzbu medzi atómami uhlíka.

Vo výhodnom uskutočnení obsahujú tieto mastné kyseliny vo svojom reťazci od 8 do 22 atómov uhlíka, výhodnejšie od 12 do 18 atómov uhlíka. Ako príklad takejto mastnej kyseliny je možné uviesť kyselinu stearovú, kyselinu palmitovú a kyselinu olejovú a ich vápenaté, horečnaté, draselné a amónne soli.

Vo výhodnom uskutočnení kompozícia podľa tohto vynálezu ďalej zahrňuje od 5 hmotnostných dielov do 500 hmotnostných dielov, výhodnejšie od 40 hmotnostných dielov do 100 hmotnostných dielov na každých 100 hmotnostných dielov kaučuku aktívneho alebo neaktívneho plniva.

Uvedené plnivo sa môže skladať z

- vysoko dispergovaných rôznych modifikácií oxidu kremičitého, ktoré sa pripravujú napríklad zrážaním z roztoku kremičitanu alebo plameňovou hydrolyzou halogenidov kremíka, pričom merný povrch BET týchto častíc oxidu kremíka je od 5 m²/gram do 100 m²/gram, výhodne od 20 m²/gram do 400 m²/gram, pričom ich primárna veľkosť je v rozpätí od 10 nanometrov do 400 nanometrov; uvedené rôzne modifikácie oxidu kremičitého môžu mať prípadne formu zmesových oxidov s oxidmi iných kovov, ako sú oxidy hliníka, horčíka, vápnika, bária, zinku, zirkónia a titánu;
- syntetických kremičitanov, ako je kremičitan hlinitý a kremičitan kovu alkalických zemín, ako je kremičitan horečnatý alebo kremičitan vápenatý, ktorých merný povrch BET je v rozpätí od 20 m²/gram do 400 m²/gram a ich častice majú primárnu veľkosť od 10 nanometrov do 400 nanometrov;
- prírodných kremičitanov, ako je kaolín a ďalšie v prírode sa nachádzajúce kremičitany;
- sklených vlákien a z produktov zo sklených vlákien (rohoží, extrudátov) alebo zo sklených mikroguličiek;
- oxidov kovov, ako je oxid zinočnatý, oxid vápenatý, oxid horečnatý a oxid hlinitý;
- uhličitanov kovov, ako je uhličitan horečnatý, uhličitan vápenatý a uhličitan zinočnatý;
- hydroxid kovov, ako je napríklad hydroxid hlinitý a hydroxid horečnatý;
- sadzí; sadzami, ktoré sa používajú na tento účel sú lampové sadze, komorové sadze alebo plynové sadze a ich merný povrch BET je výhodne v rozpätí od 20 m²/gram do 200 m²/gram, pričom ako príklad je možné uviesť SAF, ISAF, HAF, FEF, SRF alebo GPF sadze;

- kaučukových gélov, najmä z kaučukových gélov na báze polybutadiénu, butadién-styrénových kopolymérov, butadién-akrylonitrilových kopolymérov a polychlóprénu;

alebo zo zmesí uvedených látok.

Ako príklad výhodného minerálneho plniva je možné uviesť oxid kremičitý, kremičitany, íl, ako je bentonit, sádrovec, oxid hlinitý, oxid titaničitý, mastenec, zmesi uvedených látok a podobne. Uvedené minerálne častice obsahujú na svojom povrchu hydroxylové skupiny, ktoré ich robia hydrofilnými a oleofóbnymi. Táto skutočnosť ešte zhoršuje ťažkosť dosiahnutia dobrej interakcie medzi uvedenými časticami plniva a vyššie opísaným butylovým elastomérom. Pre mnoho účelov sa výhodne ako minerálne plnivo používa oxid kremičitý, najmä oxid kremičitý vyrobený vyzrážaním z roztoku kremičitanu sodného pomocou oxidu uhličitého.

Vysušené častice amorfného oxidu kremičitého, ktoré sú vhodné na použitie podľa tohto vynálezu, môžu mať veľkosť zhluknutých častíc v rozpätí od 1 mikrometra do 100 mikrometrov, výhodne v rozpätí od 10 mikrometrov do 50 mikrometrov a ešte výhodnejšie od 10 mikrometrov do 25 mikrometrov. Je výhodné, pokiaľ veľkosť menej ako 10 objemových percent z uvedených zhluknutých častíc je menšia ako 5 mikrometrov alebo väčšia ako 50 mikrometrov. Avšak vysušené častice amorfného oxidu kremičitého, ktoré sú vhodné na použitie podľa tohto vynálezu, majú merný povrch BET (meraný podľa DIN 66 131) v rozpätí od 50 m²/gram do 450 m²/gram a absorpciu DBP (meranú podľa DIN 53 601) v rozpätí od 150 gramov/100 gramov oxidu kremičitého do 400 gramov/100 gramov oxidu kremičitého, pričom úbytok hmotnosti pri sušení týchto častíc (meraný podľa DIN ISO 787/11) predstavuje od 0 hmotnostných percent do 10 hmotnostných percent. Plnivá na báze oxidu kremičitého, ktoré sú vhodné na použitie podľa predmetného vynálezu, sú komerčne dostupné od spoločnosti PPG Industries Inc. pod obchodnými názvami HiSil 210, HiSil 233 a HiSil 243 a ďalej od spoločnosti Bayer AG pod obchodnými názvami Vulkasil S a Vulkasil N. Výhodne sa podľa tohto vynálezu

používajú vysoko dispergovateľné oxidy kremičité, ktoré sú dostupné pod obchodným názvom Ultrasil 7000 alebo Perkasil 1165 mp.

V zmesi podľa predmetného vynálezu môže byť výhodné použiť kombináciu sadzí a minerálneho plniva. V tejto kombinácii je pomer minerálnych plnív ku sadziám v rozpätí od 0,05 do 20, výhodne v rozpätí od 0,1 do 10.

Kaučukové kompozície podľa predmetného vynálezu obvykle výhodne obsahujú od 20 hmotnostných dielov do 200 hmotnostných dielov, výhodne od 45 hmotnostných dielov do 80 hmotnostných dielov, výhodnejšie od 48 hmotnostných dielov do 70 hmotnostných dielov sadzí.

Ďalej môže byť výhodné pridávať do zmesí podľa tohto vynálezu silánové zlúčeniny, a to najmä v kombinácii s vysoko aktívnymi plnidlami. Uvedenou silánovou zlúčeninou môže byť silánová zlúčenina obsahujúca atóm síry. Vhodné silánové zlúčeniny obsahujúce atóm síry boli opísané v patente Spojených štátov amerických číslo US 4,707,414, vo zverejnenej európskej patentovej prihláške číslo DE 44 35 311. Jednou z vhodných látok je zmes bis[3-(triethoxysilyl)propyl]monosulfánu, bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfánu a vyšších sulfánových homológov, ktoré sú dostupné pod obchodným názvom Si-69 (obsahujúce priemerne 3,5 sulfánovej skupiny), Silquest[®] RC-2. Ako príklad ďalšej silánovej zlúčeniny obsahujúcej síru je možné uviesť:

bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfán,

bis[2-(triethoxysilyl)etyl]tetrasulfán,

bis[2-(triethoxysilyl)etyl]trisulfán,

bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfán,

3-merkaptopropyltriethoxysilán,

3-merkaptopropylmetyldiethoxysilán a

3-merkptoetylpropyletoxyethoxysilán, bez obmedzení na uvedené príklady.

Ďalšími výhodnými silánovými zlúčeninami obsahujúcimi atóm síry sú zlúčeniny opísané vo zverejnenej nemeckej patentovej prihláške číslo DE 44 35 311, ktorej obsah je zahrnutý v tomto texte ako odkazový materiál.

Uvedené síran sa obvykle používa v množstve od 2 do 6 hmotnostných dielov na každých 100 hmotnostných dielov kompozície podľa tohto vynálezu.

Kaučukové kompozície podľa predmetného vynálezu môžu prípadne rovnako obsahovať sieťovacie činidlá. Ako sieťovacie činidlo je v tomto prípade možné použiť síru alebo peroxidy, pričom výhodným sieťovacím činidlom je síra. Sieťovanie pomocou síry je možné uskutočňovať spôsobom, ktorý je odborníkovi v danej oblasti známy. Pozri napríklad 2. kapitola nazvaná *"The Compounding and Vulcanisation of Rubber"*, ktorá je súčasťou publikácie *"Rubber Technology"*, 3. vydania, Chapman & Hall, 1995.

Kaučuková kompozícia podľa predmetného vynálezu môže obsahovať ďalšie pomocné produkty, ktoré sa bežne používajú v kaučukoch, ako sú činidlá na urýchlenie reakcie, činidlá na urýchlenie vulkanizácie, pomocné činidlá na urýchlenie vulkanizácie, antioxidačné činidlá, penotvorné činidlá, činidlá brániace starnutiu, tepelné stabilizátory, svetelné stabilizátory, ozónové stabilizátory, činidlá uľahčujúce spracovanie, zmäkčovadlá, činidlá na zlepšenie lepivosti, nadúvadlá, farbivá, pigmenty, vosky, nastavovacie prísady, organické kyseliny, inhibítory, oxidy kovov a aktivačné činidlá, ako je trietanolamín, polyetylénglykol, hexántriol atď., pričom tieto činidlá sú v gumárskom priemysle všeobecne známe.

Uvedené pomocné činidlá sa v kaučukoch podľa tohto vynálezu používajú v obvyklých množstvách, pričom toto množstvo závisí okrem iného i na použití, pre ktoré je daný kaučuk určený. Bežne používaným množstvom sa rozumie obsah pomocného činidla napríklad v rozpätí od 0,1 hmotnostného percenta do 50 hmotnostných percent, vzťahujúc na hmotnosť kaučuku.

Kaučuk/kaučuky podľa tohto vynálezu a prípadne jedna alebo viac zložiek vybraných zo skupiny zahrňujúcej plnivo/plnivá, jedno alebo viac vulkanizačných činidiel, silány a ďalšie prísady sa spolu zmiešajú, a to vhodne pri zvýšenej teplote v rozpätí od 30° C do 200° C. Vo výhodnom uskutočnení je teplota pri miešaní viac ako 60° C, zvlášť výhodne je teplota miešania v rozpätí od 90° C do 160° C. Za normálnych podmienok nie je doba miešania dlhšia ako 1 hodina, pričom obvykle je dostatočné, pokiaľ doba miešania predstavuje od 2 do 30 minút. K uvedenému miešaniu dochádza vhodne v uzatvorenom miešači, ako je miešač Brabender alebo Haake alebo miniatúrny uzatvorený miešač Brabender. Dobré disperzie vyššie uvedených prísad v štruktúre elastoméru podľa tohto vynálezu je rovnako možné dosiahnuť pomocou mlynového miešača s dvoma valcami. Dobré premiešanie je rovnako dosiahnuté pri použití extrudéra, pričom použitie extrudéra zároveň umožňuje skrátiť dobu miešania. Miešanie je možné uskutočniť v dvoch alebo viac stupňoch, pričom miešanie sa môže uskutočňovať v rôznych zariadeniach. Tak je napríklad možné použiť v jednom stupni uzatvorený miešač a v druhom stupni extrudér.

Vulkanizácia zmesí podľa predmetného vynálezu sa obvykle uskutočňuje pri teplote v rozpätí od 100° C do 200° C, výhodne pri teplote v rozpätí od 130° C do 180° C (prípadne pri tlaku v rozpätí od 1 megapascalu do 20 megapascalov (t.j. od 10 barov do 200 barov).

Spôsob výroby uvedených zmesí a vulkanizácie sú opísané napríklad v publikácii *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 4, str. 66 a nasledujúce (spôsob výroby) a Vol. 17, str. 666 a nasledujúce (vulkanizácia).

Príklady uskutočnenia vynálezu

Nasledujúce príklady slúžia len na bližšiu ilustráciu a ľahšie pochopenie podstaty tohto vynálezu a v žiadnom prípade neobmedzujú jeho rozsah.

Obsah gélu bol stanovený v toluéne po 24 hodinách rozpustenia pri teplote 30° C a koncentrácii vzorky 12,5 gramu/liter. Nerozpustné frakcie boli oddelené na ultracentrifúge (odstreďovaním 1 hodinu pri teplote 25° C a 20 000 otáčkach za minútu).

Viskozita η roztoku rozpustných frakcií bola stanovená pomocou Ubbelohdovho kapilárneho viskozimetra, a to v toluéne pri teplote 30° C. Viskozitne stredná molekulová hmotnosť M_v bola vypočítaná pomocou vzorca $\ln(M_v) = 12,48 + 1,565 \ln \eta$.

Analýza gélovou permeačnou chromatografiou (GPC) bola uskutočňovaná s použitím kombinácie štyroch kolón s dĺžkou 30 centimetrov, ktorých výrobcom bola spoločnosť Polymer Laboratoires (PL-Mixed A). Vnútorňý priemer uvedených kolón bol 0,75 centimetrov. Objem nástreku predstavoval 100 mikrolitrov. Elúcia tetrahydrofuránom (THF) bola uskutočňovaná rýchlosťou 0,8 mililitra/minútu. Detekcia bola uskutočnená ultrafialovým žiarením ($\lambda=260$ nanometrov) a refraktometrom. Príslušné výpočty boli uskutočnené s použitím Mark-Houwinkovho vzťahu pre izobutylén ($dn/dc = 0,114$; $\alpha = 0,6$; $K = 0,05$).

Viskozita Mooney bola meraná pri teplote 125° C a celkovom čase 8 minút (ML 1+8 125° C).

Koncentrácia monomérov v danom polyméri a tzv. "bod vetvenia" boli stanovované pomocou NMR (pozri publikácia J.L.White, T.D. Shaffer, C.J. Ruff, J. P. *Cross Macromolecules*, 1995, 28, 3290).

Izobutén (Gerlitz + Holz, SRN, kvalita 2.8) bol prečistený premytím cez kolónu naplnenú sodíkom na oxide hlinitom (obsah sodíka predstavoval 10 percent).

Izoprén (Acros, 99 percent) bol prečistený premytím cez kolónu naplnenú suchým oxidom hlinitým a destilovaný v argónovej atmosfére nad hydridom vápenatým. Obsah vody predstavoval 25 ppm.

Metylchlorid (Linde, kvalita 2.8) bol prečistený premytím cez kolónu naplnenú aktívnym uhlím a cez ďalšiu kolónu naplnenú výrobkom Sicapent.

Dichlórmétán (Merck, kvalita: pre analýzu ACS, ISO) bol destilovaný v argónovej atmosfére nad oxidom fosforečným.

Hexán bol destilovaný v argónovej atmosfére nad hydridom vápenatým.

Nitrometán (Aldrich, 96 percent) bol 2 hodiny miešaný nad oxidom fosforečným a počas tohto miešania bola zmes premývaná argónom. Potom bol nitrometán predestilovaný vo vákuu (pri tlaku približne 2 kilopascaly (t.j. 20 milibarov)).

Chlorid vanadičitý (Aldrich) bol pred použitím prefiltrovaný v argónovej atmosfére cez sklenú fritu.

Príklad 1

Do reaktora bol najprv pridaných v argónovej atmosfére pri teplote -90°C a bez prístupu svetla 300 gramov (5,35 mólu) izobuténu spolu so 700 gramami metylchloridu a 27,4 gramu (0,4 mólu) izoprénu. Pred začatím reakcie bolo k tomuto roztoku monomérov pridaných 0,61 gramov (9,99 milimólu) nitrometánu. Ku vzniknutej zmesi bol pomaly prikvapávaný (po dobu približne 15 až 20 minút) roztok chloridu vanadičitého v hexáne (koncentrácia roztoku bola 0,62 gramu chloridu vanadičitého v 25 mililitroch n-hexánu), a to až do okamihu, kedy došlo k začatiu reakcie. Začiatok reakcie bolo možné rozoznať vďaka zvýšeniu teploty reakčnej zmesi.

Po približne 10 až 15 minútach bola exotermná reakcia ukončená pridaním vopred ochladeného roztoku 1 gramu 2,2'-metylenbis(4-metyl-6-terc.butylfenolu) (dodávaného pod označením Vulkanox BKF spoločnosťou

Bayer AG, Leverkusen, SRN) v 250 mililitroch etanolu. Po dekantácii kvapaliny bol vyžrážaný polymér premytý 2,5 litrom etanolu, vyváľaný do podoby tenkej dosky a sušený jeden deň vo vákuu pri teplote 50° C.

Bolo izolovaných 8,4 gramu polyméru. Vzniknutý kopolymér mal vnútornú viskozitu 1,28 dl/gram, obsahoval 0,8 hmotnostného percenta gélu, 4,7 molárneho percenta izoprénu, jeho číselne stredná molekulová hmotnosť M_n bola 126 kg/mol, jeho hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w bola 412,1 kg/mol a jeho pučiaci index v toluéne pri teplote 25° C bol 59,8.

Príklad 2

100 gramov polyméru z príkladu 1 bolo narezaných na kúsky o veľkosti 0,5 x 0,5 x 0,5 centimetra a tieto kúsky boli 12 hodín ponechané pučať v tme pri teplote miestnosti v sklenej fľaši o objeme 2 litre, v ktorej bolo 833 mililitrov (615 gramov) hexánu (50 percent n-hexánu a 50 percent zmesi izomérov hexánu). Potom bola reakčná zmes 3 hodiny zahrievaná v tme na teplotu 45° C.

K tejto zmesi bolo pridaných 20 mililitrov vody. Za intenzívneho miešania bol v tme pri teplote 45° C pridaný do reakčnej zmesi roztok 17 gramov (0,106 mólu) brómu v 411 mililitroch (271 gramov) hexánu. Po 30 sekundách bola prebiehajúca reakcia zastavená pridaním 187,5 mililitrov vodného molárneho roztoku hydroxidu sodného. Reakčná zmes bola intenzívne miešaná po dobu 10 minút, počas ktorej došlo ku zmene sfarbenia reakčnej zmesi zo žltej na mliečne bielu.

Po oddelení vodnej fázy bola zmes trikrát premytá 75 mililitrami destilovanej vody. Potom bola zmes naliata do vriacej vody a došlo ku koagulácii kaučuku. Získaný koagulát bol sušený na kaučukovom mlyne pri teplote 105° C. Akonáhle došlo k vyčíreniu kaučuku, boli k nemu pridané 2 gramy stearátu vápenatého, ktorý slúžil ako stabilizačné činidlo. Získané analytické údaje sú zhrnuté v tabuľke 1. Nomenklatura použitá pri

mikroštruktúrnej analýze je stavom techniky. Avšak túto nomenklatúru je rovnako možné nájsť v kanadskom patente číslo CA 2,282,900, konkrétne na obrázku 3 a v celom texte opisu uvedeného patentu.

Tabuľka 1

Výt'azok	98 percent
Obsah brómu	6,5 percenta
Mikroštruktúra podľa NMR (v molárnych percentách)	
1,4 izoprén	0,11
1,2 izoprén	0,11
exometylén	2,32
Produkty prešmykov	0,59
Konjugované dvojité väzby v endo-štruktúre	0,16
Dvojité väzby v endo-štruktúre	0,11
Celkom	3,40

Príklad 3

Do reaktora bolo najprv pridaných v argónovej atmosfére pri teplote -95°C 110,15 gramu (1,96 mólu) izobuténu spolu so 700 gramami metylchloridu a 14,85 gramu (0,22 mólu) izoprénu. K tejto zmesi bol počas 30 minút pomaly prikvapkaný roztok 0,728 gramu (3,12 milimólu) chloridu zirkoničitého a 2,495 gramu (40,87 milimólu) nitrometánu v 25 mililitroch dichlórmétánu.

Do približne 60 minút bola exotermná reakcia ukončená pridaním vopred ochladeného roztoku 1 gramu činidla Irganox 1010 (dodávaného spoločnosťou Ciba) v 250 mililitroch etanolu. Po dekantácii kvapaliny bol vyzrážaný polymér premytý 2,5 litrom acetónu, vyváľaný do podoby tenkej dosky a sušený jeden deň vo vákuu pri teplote 50° C.

Bolo izolovaných 47,3 gramu polyméru. Vzniknutý kopolymér mal vnútornú viskozitu 1,418 dl/gram, obsahoval 0,4 hmotnostného percenta gélu, 5,7 molárneho percenta izoprénu, jeho číselne stredná molekulová hmotnosť M_n bola 818,7 kg/mol, jeho hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w bola 2696 kg/mol a jeho pučiacci index v toluéne pri teplote 25° C bol 88,2.

Príklad 4

100 gramov polyméru z príkladu 3 bolo narezaných na kúsky o veľkosti 0,5 x 0,5 x 0,5 centimetra a tieto kúsky boli 12 hodín ponechané pučať v tme pri teplote miestnosti v sklenej fľaši s objemom 2 litre, v ktorej bolo 933 mililitrov (615 gramov) hexánu (50 percent n-hexánu a 50 percent zmesi izomérov hexánu). Potom bola reakčná zmes 3 hodiny zahrievaná v tme na teplotu 45° C.

K tejto zmesi bolo pridaných 20 mililitrov vody. Za intenzívneho miešania bol v tme pri teplote 45° C pridaný do reakčnej zmesi roztok 17 gramov (0,106 mólu) brómu v 411 mililitroch (271 gramov) hexánu. Po 30 sekundách bola prebiehajúca reakcia zastavená pridaním 187,5 mililitra vodného molárneho roztoku hydroxidu sodného. Reakčná zmes bola intenzívne miešaná po dobu 10 minút, počas ktorej došlo k zmene sfarbenia reakčnej zmesi zo žltej na mliečne bielu.

Po oddelení vodnej fázy bola zmes trikrát premytá 500 mililitrami destilovanej vody. Potom bola zmes naliata do vriacej vody a došlo ku koagulácii kaučuku. Získaný koagulát bol sušený na kaučukovom mlyne pri teplote 105° C. Akonáhle došlo ku vyčíreniu kaučuku, boli k nemu pridané 2

gramy stearátu vápenatého, ktorý slúžil ako stabilizačné činidlo. Získané analytické údaje sú zhrnuté v tabuľke 1. Nomenklatúra použitá pri mikroštruktúrnej analýze je stavom techniky. Avšak túto nomenklatúru je rovnako možné nájsť v kanadskom patente číslu CA 2,282,900, konkrétne na obrázku 3 a v celkom texte opisu uvedeného patentu.

Tabuľka 2

Výt'azok	96 percent
Obsah brómu	6,9 percenta

Príklad 5

Z produktu pripraveného v príkladoch 1 a 2 bola pripravená obvyklá zmes na výrobu behúňa pneumatiky a táto zmes bola vulkanizovaná.

Krynoi[®] 1712 je styrénbutadiénový kaučuk vyrobený polymerizáciou v emulzii, ktorý obsahuje 23,5 molárneho percenta polymerizovaného styrénového monoméru, 37,5 hmotnostného percenta vysoko aromatického minerálneho oleja. Krynoi[®] 1721 je styrénbutadiénový kaučuk vyrobený polymerizáciou v emulzii, ktorý obsahuje 40 molárnych percent polymerizovaného styrénového monoméru, 37,5 hmotnostného percenta vysoko aromatického minerálneho oleja. Obidva tieto produkty sú komerčne dostupné od spoločnosti Bayer AG, SRN. BUNA[®] CB 24 je butadiénový kaučuk obsahujúci vysoké množstvo cis- väzieb, k jeho výrobe sa používajú katalyzátory na báze neodýmu a ktorý je komerčne dostupný rovnako od spoločnosti Bayer AG, SRN.

Pre porovnanie bola pripravená zmes na báze produktu POLYSAR Bromobutyl[®] 2030, ktorý dodáva spoločnosť Bayer, Inc. Kanada. Množstvo jednotlivých zložiek je uvedené v hmotnostných dieloch v tabuľke 3.

Vulkacit[®] CZ je sulfenamidový urýchľovač dodávaný spoločnosťou Bayer AG, SRN.

Vulkacit[®] Merkpto je urýchľovač dodávaný spoločnosťou Bayer AG, SRN.

Vulkanox[®] HS a Vulkanox 4020 sú činidlá proti starnutiu dodávané spoločnosťou Bayer AG, SRN.

Rhenopal[®] je činidlo dostupné od spoločnosti Rhein Chemie Rheinau GmbH, SRN.

Tabuľka 3 Zloženie jednotlivých zmesí v hmotnostných dieloch jednotlivých vrstiev

Príklad	5a	5b	5c	5d	5e
Krynox [®] 1712	103		82,5	82,5	82,5
Krynox [®] 1721		103			
Príklad 1					15
Príklad 2				15	
Bromobutyl [®] 2030			15		
BUNA [®] CB 24	25	25	25	25	25
Sadze N-234	75	75	75	75	75
Rhenopal [®] 450	12	12	17,5	17,5	17,5
ZnO RS	4	4	4	4	4
Kyselina stearová	2	2	2	2	2
Vulkanox [®] HS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulkanox [®] 4020	1	1	1	1	1
Antilux 654	1	1	1	1	1
Síra	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulkacit [®] CZ	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Vulkacit [®] Merkpto					0,5

Zmesi boli miešané v miešači Brabender pri teplote 150° C, vytvrdzovacie činidlá boli do zmesí pridané pri teplote 50° C.

Tabuľka 4 Vlastnosti jednotlivých zmesí pred vytvrdením

	5a	5b	5c	5d	5e
Viskozita Mooney ML 1+4 pri 100° C DIN 53 523	61,7	57,7	63,1	66	51,3
MR 30	13,4	12,5	15,2	15,3	13,6

Tabuľka 5 Vlastnosti jednotlivých zmesí po vytvrdení

	5a	5b	5c	5d	5e
Merané na reometri Monsanto MDR 2000 pri teplote 165° C					
MIN DIN 53 529	2,5	2,4	2,7	2,8	2,3
Ts1 DIN 53 529	2,4	2,6	2,5	1,7	1,6
T50 DIN 53 529	4,7	4,8	4,8	4,3	2,6
T90 DIN 53 529	8,4	8,5	8,9	9,3	4,6
MH DIN 53 529	14,7	13,9	14,1	15,3	13,9
Vlastnosti po 20 minútach vytvrdzovania v horúcej forme pri teplote 165° C					
Ťahové vlastnosti-štandard DIN 53504					
Pevnosť v ťahu (MPa)	23,14	21,74	19,38	19,64	19,94
Ťažnosť pri pretrhnutí (%)	667	643	625	554	631
25 % modul pružnosti (MPa)	0,78	0,84	0,82	0,89	0,72
50 % modul pružnosti (MPa)	1,05	1,13	1,11	1,27	1
100 % modul pružnosti (MPa)	1,5	1,59	1,64	2,02	1,5
150 % modul pružnosti (MPa)	2,16	2,28	2,4	3,02	2,24
200 % modul pružnosti (MPa)	3,23	3,45	3,6	4,56	3,4
300 % modul pružnosti (MPa)	6,73	6,94	6,93	8,75	6,82
Tvrdosť pri 23° C	60	61	60	63	59
Oter DIN 53516	60	86	86	92	77
Valivý odpor pri 0° C DIN 53513					
Valivý odpor pri 0° C DIN 53513	0,37	0,461	0,405	0,374	0,422
Valivý odpor pri 60° C DIN 53513					
Valivý odpor pri 60° C DIN 53513	0,235	0,259	0,241	0,221	0,233

Príklad 5a predstavoval štandardnú zmes na výrobu behúňa pneumatiky, ktorá sa používa pri výmene pneumatík. Zmes podľa príkladu 5b obsahovala viac styrénu (40 percent, namiesto 23,5 percenta), čo sa prejavilo vo väčšej priliehavosti za mokra (tan δ pri meraní valivého odporu pri 0° C), avšak táto zmes mala horšiu odolnosť proti oteru (straty oterom merané podľa štandardu DIN v cumm) a horšiu hodnotu valivého odporu (tan δ pri teplote 60° C).

Z výsledkov vo vyššie uvedenej tabuľke je jasné, že pridaním štandardnej prísady, ktorou bol Bromobutyl 2030, v množstve 15 hmotnostných dielov na každých 100 hmotnostných dielov zmesi (pozri príklad 5c) viedlo k určitému zvýšeniu priliehavosti za mokra, avšak ku strate odolnosti danej zmesi proti oteru a ku zhoršeniu hodnoty valivého odporu.

Zmes podľa príkladu 5d rovnako vykázala vyššiu priliehavosť za mokra, avšak rovnako bola u tejto zmesi zistená lepšia hodnota valivého odporu, zatiaľ čo opotrebovanie tejto zmesi (t.j. jej odolnosť voči oteru) bolo horšie.

Zmes podľa príkladu 5e, ktorá obsahovala vysoký podiel nenasýtených butylových skupín, rovnako vykazovala dobrú priliehavosť za mokra a dobrú hodnotu valivého odporu a len malé zvýšenie hodnoty strát spôsobených oterom.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kaučuková kompozícia vhodná na výrobu behúňa pneumatiky, **vyznačujúca sa tým**, že táto kaučuková kompozícia zahrňuje izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý obsahuje viac ako 2,5 molárneho percenta polyénu, ktorého hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a obsah gélu v tomto kopolyméry je menší ako 1,2 hmotnostného percenta, alebo halogenovaný izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý obsahuje viac ako 2,5 molárneho percenta polyénu, ktorého hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a obsah gélu v tomto kopolymére je menší než 1,2 hmotnostného percenta alebo zmes uvedeného nehalogenovaného a halogenovaného izoolefínového kopolyméru.
2. Kaučuková kompozícia podľa nároku 1, **vyznačujúca sa tým**, že uvedená kaučuková kompozícia zahrňuje butylový kaučuk s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu alebo halogenovaný butylový kaučuk s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu alebo zmes uvedeného nehalogenovaného a halogenovaného butylového kaučuku.
3. Kaučuková kompozícia podľa nároku 1 alebo 2, **vyznačujúca sa tým**, že uvedená kaučuková kompozícia zahrňuje izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý je syntetizovaný z izobuténu, izoprénu a prípadne ďalších monomérov, alebo halogenovaný izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý je syntetizovaný z izobuténu, izoprénu a prípadne ďalších monomérov, alebo zmes

uvedeného nehalogenovaného a halogenovaného izoolefín-polyénového kopolyméra.

4. Kaučuková kompozícia podľa ktoréhokol'vek z nárokov 1 až 3, **vyznačujúca sa tým**, že uvedená kaučuková kompozícia ďalej zahrňuje kaučuk vybraný zo skupiny zahrňujúcej prírodný kaučuk, BR, ABR, CR, IR, SBR, NBR, HNBR, EPDM, FKM a zmesi uvedených látok.
5. Kaučuková kompozícia podľa ktoréhokol'vek z nárokov 1 až 4, **vyznačujúca sa tým**, že uvedená kaučuková kompozícia ďalej zahrňuje plnivo vybrané zo skupiny zahrňujúcej sadze, minerálne plnivo a zmesi uvedených látok.
6. Kaučuková kompozícia podľa ktoréhokol'vek z nárokov 1 až 5, **vyznačujúca sa tým**, že uvedená kaučuková kompozícia ďalej zahrňuje silánovú zlúčeninu a/alebo vulkanizačné činidlo.
7. Spôsob výroby kaučukovej kompozície podľa ktoréhokol'vek z nárokov 1 až 6, **vyznačujúci sa tým**, že izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý obsahuje viac ako 2,5 molárneho percenta polyénu, ktorého hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a ktorý obsahuje menej ako 1,2 hmotnostného percenta gélu, alebo halogenovaný izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu, ktorý obsahuje viac ako 2,5 molárneho percenta polyénu, ktorého hmotnostne stredná molekulová hmotnosť M_w je väčšia ako 240 kg/mol a ktorý obsahuje menej ako 1,2 hmotnostného percenta gélu, alebo ich zmes sa mieša s jednou alebo viacerými látkami vybranými zo skupiny zahrňujúcej kaučuk, plnivo, vulkanizačné činidlo, silánovú zlúčeninu a prísady.

8. Spôsob výroby podľa nároku 7, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený izoolefín-polyénový kopolmér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu a/alebo uvedený halogenovaný izoolefín-polyénový kopolymér s vysokou molekulovou hmotnosťou a nízkym obsahom gélu sa vyrába spôsobom zahrňujúcim
- polymerizáciu aspoň jedného izoolefínu, aspoň jedného polyénu a prípadne ďalších monomérov v prítomnosti katalyzátora a organickej nitrozlučieniny a prípadne
 - kontaktovanie vzniknutého kopolyméru s aspoň jedným halogenačným činidlom za podmienok halogenácie.
9. Spôsob výroby podľa nároku 8, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organickou nitrozlučeninou je zlúčenina všeobecného vzorca (I)



kde

R je vybraná zo skupiny zahrňujúcej atóm vodíka, alkylovú skupinu obsahujúcu od 1 do 18 atómov uhlíka, cykloalkylovú skupinu obsahujúcu od 3 do 18 atómov uhlíka alebo cykloarylovú skupinu obsahujúcu od 6 do 24 atómov uhlíka.

10. Spôsob výroby podľa nároku 8 alebo 9, **vyznačujúci sa tým**, že koncentrácia uvedenej organickej nitrozlučieniny v reakčnom médiu je v rozpätí od 1 ppm do 1000 ppm.

11. Spôsob výroby podľa ktoréhokol'vek z nárokov 8 až 10, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený katalyzátor/iniciátor je vybraný zo skupiny zahrňujúcej zlúčeniny vanádu, halogenidy zirkónia, halogenidy hafnia, zmesi dvoch alebo troch z uvedených látok a zmesi jednej, dvoch alebo troch z uvedených látok s AlCl_3 , katalyzátorové systémy odvoditeľné od AlCl_3 , dietylalumíniumchlorid, etylalumíniumchlorid, chlorid titaničitý, chlorid cíničitý, fluorid boritý, chlorid boritý alebo metylalumoxán.

12. Behúň pneumatiky **vyznačujúci sa tým**, že je vyrobený z materiálu obsahujúceho kaučukovú kompozíciu podľa ktoréhokol'vek z nárokov 1 až 6.