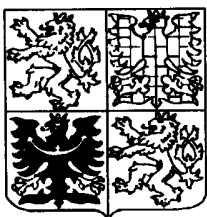


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 03.06.94
(32) 14.06.93
(31) 93/93201695
(33) EP
(40) 15.05.96

(21) 3306-95

(13) A3

6(51)

C 08 K 5/3415
C 08 K 5/09
C 08 L 21/00
C 08 F 4/10

(71) AKZO NOBEL N. V., Arnhem, NL;

(72) Datta Rabindra Nath, Deventer, NL;
Hoog Arie Jacob, Ugchelen, NL;
Wilbrink Johannes Hermanus, Bathmen, NL;

(54) **Materiál na bázi pryže, vulkanizovaný sírou
a způsob jeho výroby**

(57) Materiál na bázi pryže, který je produktem vulkanizační reakce směsi, obsahující kaučuk, síru nebo donor síry, zvláštní antireverzní pomocné činidlo, a zinek v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou. Vynález se dále zabývá způsobem vulkanizace sírou, prováděným v přítomnosti antireverzního pomocného činidla a komplexu zinku. Vulkanizované pryže, vyrobené podle vynálezu, mají významně zlepšené fyzikální vlastnosti.

Č. J.	0 1 2 7 9 4
DOŠLO	2 0 . 1 1 . 9 6
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL. -1-	

PV 3306-95

Materiál na bázi pryže, vulkanizovaný sírou, a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká pryže vulkanizované sírou se zlepšenými fyzikálními a
 5 mechanickými vlastnostmi. Zvláště se vztahuje k sírou vulkanizované pryži,
 která je vulkanizována v přítomnosti antireverzního pomocného činidla a
 účinného množství zinku v komplexu s karboxylovou kyselinou. Vynález se
 také týká způsobu vulkanizace sírou, která je prováděna v přítomnosti
 antireverzního činidla a komplexu zinku a použití antireverzního činidla a při
 10 vulkanizaci kaučuku sírou. Vynález se konečně také týká pryžových produktů,
 které obsahují kaučuk, vulkanizovaný sírou v přítomnosti antireverzního činidla
 a komplexu zinku.

Dosavadní stav techniky

15 V průmyslu pneumatik a pásů se mimo jiné požaduje lepší odolnost proti
 reverzi. Zlepšení této charakteristiky vulkanizace přináší zlepšené mechanické
 vlastnosti a zvýšenou odolnost proti teplu.

Bylo pozorováno, že vulkanizace sírou směsí, obsahující kaučuk a
 antireverzní pomocné činidlo, které obsahuje alespoň dvě skupiny z
 20 citrakonimidových a/nebo itakonimidových skupin, se projeví v podstatném
 snížení reverze sírou vulkanizovaných pryží. Tento pojem je obecně uveden v
 PCT patentových spisech WO 92/07904 a WO 92/07828.

Tyto produkty z pryže, vulkanizované sírou, však stále vykazují po
 skončení vulkanizace počáteční pokles momentu a „pochodující“ vulkanizaci
 25 (marching cure), která má za následek postupný vzrůst momentu během
 převulkanizace, což způsobuje náklon vulkanizační křivky. To vede k pryžím,
 jejichž vlastnosti nezůstávají konstantní s časem.

Hlavním předmětem předkládaného vynálezu je proto zlepšení materiálů uvedených ve WO 92/07904 a WO 92/07828 přísadou účinného množství zinku v komplexu s karboxylovou kyselinou, řešící problémy, které doprovázejí tyto materiály. Bylo zjištěno, že přítomnost komplexu zinku během vulkanizace
5 kaučuku sírou s antireverzním pomocným činidlem může zabránit počátečnímu poklesu momentu a „pochodující“ vulkanizaci což lze vidět na v podstatě konstantním modulu v čase po skončení vulkanizace a tím i na stejných, nebo i zlepšených fyzikálních a mechanických vlastnostech.

Přítomností antireverzního pomocného činidla v kombinaci se zinkovým
10 komplexem se například zlepší teplotní odolnost pryže. V materiálech podle výše uvedených mezinárodních patentových spisů nebyly pozorovány žádné škodlivé účinky na pryžové materiály při používání účinného množství komplexu zinku.

15 Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří sírou vulkanizovaný materiál na bázi pryže, který obsahuje produkt vulkanizační reakce směsi, obsahující alespoň:

- A) 100 hmotnostních dílů alespoň jednoho přírodního nebo syntetického kaučuku;
- 20 B) 0.1 - 25 hmotnostních dílů síry a/nebo takového množství donoru síry, které je schopno poskytnout ekvivalent 0.1 - 25 hmotnostních dílů síry.
- C) 0,1 - 5 hmotnostních dílů alespoň jednoho antireverzního pomocného činidla, které obsahuje alespoň dvě skupiny, vybrané z
25 citrakonimidových a/nebo itakonimidových skupin; a

D) 0,25 až 1 hmotnostních dílů zinku v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou vzorce



5 kde R je ze skupiny C₅ - C₂₄ alkylu, C₅ - C₂₄ alkenylu, C₅ - C₂₄ cykloalkylu, C₆ - C₂₄ arylu, C₇ - C₂₄ alkylarylu, C₇ - C₂₄ arylalkylu, popřípadě obsahujícího kyslík a/nebo dusík, popřípadě substituovaného jednou nebo více skupinami donorů nebo akceptorů elektronů.

10 Jako příklady donorů nebo akceptorů elektronů lze uvést skupiny zahrnující kyslík, dusík, křemík, SiO₂, sulfoxy, bor, síru, fosfor, amido, imino, azo, diazo, hydrazo, azoxy, alkoxy, hydroxy, halogen, karbonyl, karboxyl, ester, ether, karboxylát, SO₂, SO₃, sulfonamido, SiO₃, nitro, imido, thiokarbonyl, kyanové a epoxidové skupiny. Výhodné donorové nebo akceptorové skupiny jsou halogenová, hydroxylová, esterová a etherová skupina.

15 Příklady karboxylových kyselin podle vzorce I jsou C₈ - C₁₀ kokosová kyselina, stearová kyselina, laurová kyselina, olejová kyselina, oktanová kyselina, benzoová kyselina, chlorbenzoová kyselina, methylbenzoová kyselina a naftylkarboxylová kyselina.

20 Zinek je uveden do komplexu smícháním oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu zinečnatého s alespoň jednou karboxylovou kyselinou vzorce I. Tato příprava může být provedena předem, jak je podrobněji vysvětleno v Evropském patentovém spise 0 363 562, nebo na místě (*in situ*) přímo v kaučukové směsi.

25 Ještě výhodněji znamená R v případě, že komplex zinku je tvořen na místě, C₁₆ - C₂₂ alkylovou skupinu, a v případě, že komplex zinku je tvořen odděleně před vulkanizací, směs C₇ - C₁₁ alkylových skupin a C₆ - C₁₂ arylových skupin.

V mezinárodních patentových spisech WO 92/07904 a WO 92/07828 je popsáno použití oxidu zinečnatého a kyseliny stearové v kaučukových směsích v obvyklých množstvích, jak je ukázáno v příkladech. Oxid zinečnatý a kyselina

stearová spolu během vulkanizace reagují za tvorby zinečnatého komplexu. Vypočítané množství zinku v komplexu s kyselinou stearovou, přítomné ve vulkanizační kaučukové směsi, není větší než 0,23 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku. Oxidu zinečnatému a kyselině stearové je
5 přičítána schopnost aktivovat vulkanizaci sírou. V těchto publikacích není ani předkládána ani navrhována skutečnost, že přítomnost většího množství zinku v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou vzorce I může zabránit náklonu a následující „pochodující“ vulkanizační křivce, což vede ke zlepšeným fyzikálním a mechanickým vlastnostem.

10 Použití kovového zinku a/nebo sloučenin zinku je uvedeno v několika patentových spisech. K tomuto předmětu se například vztahují US 3 687 881, GB 2 105 345 a EP 0 172 410. Žádná z publikací však neuvádí nebo nenavrhuje předmět předkládaného vynálezu.

Mimoto se o jednom z předkládaných zinkových komplexů, Struktol®
15 Aktivátoru 73, zmiňuje ve dvou pojednáních B.G. Crowther: „High efficiency by rubber additives“, předložený na Rubercon 1992, 15. - 19. června 1992, Brighton, Velká Británie, pořádané organizací The Plastics & Rubber Institute, Londýn a „Zinc Soaps - The new Generation“, předložený na Tyrettech 1990, 5 - 6 listopadu 1990, Brighton, Velká Británie, pořádané organizací European
20 Rubber Journal and Rapra Technology Ltd. V těchto dvou článcích se pojednává o antireverzních vlastnostech uvedených komplexů.

Počáteční pokles momentu, pozorovaný u kaučuků podle WO 92/07904 a WO 92/07828, s následným náklonem vulkanizační křivky, by mohl být interpretován jako „reverze“. Avšak při testování několika antireverzních činidel
25 bylo zjištěno, že většina antireverzních činidel náklon neodstranila (srovnávací příklady C - F). Mezi testovanými antireverzními činidly byl zinek v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou vzorce I jediný, který zabránil vzniku náklonu na vulkanizační křivce.

Použití některých citrakonimidů s obsahem síry je známo z U.S. patentu
30 3 974 163. Tyto sloučeniny jsou inhibitory předčasné vulkanizace dienových kaučuků, popřípadě v přítomnosti urychlovačů vulkanizace. Avšak materiály,

kteře jsou předmětem předkládaného vynálezu, a jejich významnější výhody, nejsou v této publikaci ani uvedeny ani navrhovány.

Konečně, v kanadském patentu č. 738 500 je popsána vulkanizace kaučuků bez přítomnosti síry buď bis-maleimidy nebo bis-citrakonimidy. Svým účelem je tento proces alternativou k vulkanizaci sírou. Ale pryžové produkty, vyrobené metodou podle tohoto patentu, trpí obvyklými nevýhodami peroxidem tvrzených pryží, jako je nízká pevnost v tahu a výrazné zhoršení dalších důležitých vlastností. V tomto patentu není publikováno použití bis-maleimidů nebo bis-citrakonimidů při vulkanizaci kaučuků sírou.

Předkládaný vynález je možno aplikovat na všechny přírodní i syntetické kaučuky. Příklady takových kaučuků zahrnují přírodní kaučuk, butadienstyrenový kaučuk, butadienový kaučuk, isoprenový kaučuk, akrylonitrilbutadienový kaučuk, chloroprenový kaučuk, isopren-isobutylenový kaučuk, chlorovaný isopren-isobutylenový kaučuk, bromovaný isopren-isobutylenový kaučuk, ethylen-propylen-dienové terpolymery, stejně jako kombinace dvou nebo více těchto kaučuků a kombinace jednoho nebo více těchto kaučuků s jinými kaučuky a/nebo termoplasty, ale nejsou jimi omezeny.

Jako příklady druhů síry, které se dají použít v předkládaném vynálezu, lze uvést práškovou síru, sráženou síru a nerozpustnou síru. Aby bylo možno zajistit dostatek síry při vulkanizaci, je možno na místo síry nebo jako doplněk k ní použít donory síry. Příklady donorů síry, které však nelze považovat za omezující, jsou tetramethylthiuramdisulfid, tetraethylthiuramdisulfid, tetrabutylthiuramdisulfid, tetrabenzylthiuramdisulfid, dipen-tamethylen thiuramhexasulfid, dipen-tamethylen thiuramtetrasulfid, dithiodimorfolin, kaprolaktamdisulfid, dialkylthiofosforyldisulfid, a jejich směsi.

Antireverzní pomocná činidla, užívaná v předkládaném vynálezu, zahrnují alespoň dvě skupiny z citrakonimidů a itakonimidů. S výhodou jsou antireverzní pomocná činidla sloučeniny obecného vzorce II:



bisitakonimidy, kde

Q_1 a Q_2 znamenají vzorec IV,

R_1 , R_2 a R_3 znamenají atomy vodíku,

5 $p = 1$

B a B^1 jsou atomy kyslíku;

směsné citrakonimidy a itakonimidy, kde

Q_1 znamená vzorec III,

10 Q_2 znamená vzorec IV,

R_1 , R_2 a R_3 znamenají atomy vodíku,

$p = 1$

B a B^1 jsou atomy kyslíku;

15 a směsi uvedených látek.

Ve zvláštním provedení může být skupina D ze vzorce II monomerní dvojvazný, trojvazný nebo čtyřvazný přímý nebo rozvětvený zbytek $C_1 - C_{18}$ alkylové skupiny, $C_2 - C_{18}$ alkenylové skupiny, $C_2 - C_{18}$ alkynylové skupiny, $C_3 - C_{18}$ cykloalkylové skupiny, $C_3 - C_{18}$ polycykloalkylové skupiny, $C_6 - C_{18}$ arylové skupiny, $C_6 - C_{30}$ polyarylové skupiny, $C_7 - C_{30}$ alkarylové skupiny, $C_7 - C_{30}$ aralkylové skupiny, oligomery jednoho nebo více těchto zbytků. Tyto zbytky mohou popřípadě obsahovat jeden nebo více atomů nebo skupin kyslíku, dusíku, křemíku, fosforu, síry, polysulfidu, sulfonové a sulfoxylové skupiny, a boru, nebo mohou být popřípadě substituovány na jednom nebo více svých
25 atomech kyslíkem, dusíkem, křemíkem, SiO_2 , sulfoxyskupinou, borem, sírou fosforem, amido-, imino-, azo-, diazo-, hydrazo-, azoxy-, alkoxy- a hydroxyskupinou, jodem, fluorem, bromem, chlorem, karbonylovou, karboxylovou, esterovou a karboxylátovou skupinou, SO_2 , SO_3 , sulfonamidovou skupinou, SiO_3 , nitro-, imido-, thiokarbonyl-, kyano- a
30 epox^yskupinou.

Specifické příklady některých imidových sloučenin použitelných v předkládaném vynálezu jsou uvedeny v mezinárodních patentových spisech WO 92/07904 a WO 92/07828, a není proto třeba je podrobněji uvádět.

Dále mohou být podle předkládaného vynálezu použity bis-, tris- a
5 tetraitakonimidy stejné, jako je uvedeno výše, kromě toho případu, že všechny citrakonimidové skupiny jsou zaměněny itakonimidovými skupinami. Pokud jsou některé z citrakonimidových skupin zaměněny skupinami itakonimidovými, mohou být výše uvedené materiály směsnými imidy.

Množství síry, které má reagovat s kaučukem, vztažené na 100
10 hmotnostních dílů kaučuku, je s výhodou od 0,1 do 25 hmotnostních dílů, lépe od 0,2 do 8 hmotnostních dílů. Množství donoru síry musí být takové, aby poskytlo stejné množství síry, jako by byla použita síra samotná.

Množství antireverzního pomocného činidla, přidávaného do kaučuku, je od 0,1 do 5 hmotnostních dílů, lépe od 0,2 do 3 hmotnostních dílů, vztaženo na
15 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Množství zinku v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou vzorce I, přidávané do kaučuku, je od 0,25 do 1 hmotnostních dílů, lépe od 0,4 do 0,7 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Tyto složky mohou být použity jako předem smíchaná směs, nebo
20 přidány současně nebo odděleně, a mohou být i přidány spolu s jinými složkami kaučuku.

Ve většině případů je také v kaučukové směsi žádoucí přítomnost akceleratoru vulkanizace. Je možno použít obvykle známé akcelerátory vulkanizace. Z výhodných akceleratorů je možno uvést merkaptobenzthiazol,
25 2,2'-merkaptobenzthiazoldisulfid, akcelerátory typu sulfenamidu jako N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
N-terc.-butyl-2-benzothiazolsulfenamid
N,N'-dicyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid a
2-(morfolinthio)benzothiazol; dále deriváty kyseliny thiofosforečné, thiuramy,
30 dithiokarbamáty, difenylguanidin, diorotholyguanidin,

dithiokarbamylsulfenamidy, xantháty, triazinové akcelerátory a jejich směsi. Je obecně známo, že zinek, přítomný v kaučukové směsi, bude také tvořit komplexy s některými akcelerátory. V předkládané aplikaci má však termín komplex zinku význam pouze komplexu zinku s karboxylovou kyselinou.

- 5 Akcelerátory vulkanizace se používají, pokud je potřeba, v množstvích od 0,1 do 8 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kaučukového materiálu, s výhodou v množství 0,3 až 4 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Je také možno v obvyklých množstvích užít další běžné přísady. Jde
10 např. o látky, zvyšující pevnost, jako saze, oxid křemičitý, jíl, bělidla a další minerální plnidla, stejně jako směsi plnidel. V obvyklých množstvích je možno také použít dalších obvyklých aditiv, jako zpracovací oleje, stopovače, vosky, antioxidanty, ochranné látky proti ozonu, pigmenty pryskyřice, změkčovadla, činidla pro usnadnění zpracování a jiná. Podrobnější informace o přísadách,
15 které je možno užít v materiálech podle vynálezu, je možno získat v W. Hofmann, „Rubber Technology Handbook, kapitola 4. Rubber Chemicals and Additives, str. 217 - 353, Hanser Publishers, Mnichov, 1989.

Je také možno v obvyklých množstvích užít přísady, zpomalující navulkanizaci, např. anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny pyrromelitové,
20 trianhydrid kyseliny benzenhexakarboxylové, anhydrid kyseliny 4-methylftalové, trimellitové nebo 4-chloroftalové, N-cyklohexylthioftalimid, kyselina salicylová a benzoová, anhydrid kyseliny maleinové a N-nitrosodifenylamin. Je také možno v obvyklých množstvích užít pro zvláštní aplikace přísady, zvyšující přilnavost k ocelovému kordu, jako soli kobaltu a
25 dithiosulfáty.

Vynález se také týká způsobu vulkanizace, který zahrnuje krok vulkanizace alespoň jednoho přírodního nebo syntetického kaučuku v přítomnosti 0,1 - 25 hmotnostních dílů síry nebo donoru síry na 100 dílů kaučuku, vyznačujícího se tím, že uvedený postup probíhá v přítomnosti
30 účinného množství antireverzního pomocného činidla a účinného množství zinku v komplexu s karboxylovou kyselinou.

Postup se provádí při teplotě 110 - 220 °C po dobu až 24 hodin. S výhodou se postup provádí při teplotě 120 - 190 °C po dobu až 8 hodin v přítomnosti od 0,1 do 5 hmotnostních dílů antireverzního pomocného činidla a 0,25 - 1 hmotnostních dílů zinku v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou vzorce I . Zvláště výhodné je použití 0,2 - 3 hmotnostních dílů antireverzního pomocného činidla s 0,4 - 0,7 hmotnostními díly komplexního zinku. Při vulkanizaci podle vynálezu mohou být také v kaučukové směsi přítomny všechny výše uvedené přísady.

Při zvláště výhodném provedení postupu vulkanizace se vulkanizace provádí při 120 - 190 °C po dobu až 8 hodin a v přítomnosti od 0,1 do 8 hmotnostních dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů kaučuku, alespoň jednoho akceleratoru vulkanizace.

V dalším výhodném provedení postupu vulkanizace je použito antireverzní pomocné činidlo ze skupiny látek vzorce II.

Vynález se týká také použití antireverzního pomocného činidla při vulkanizaci kaučuku sírou v kombinaci s účinným množstvím komplexního zinku.

Vynález také zahrnuje výrobky, jako pneumatiky, pásy nebo duše, které obsahují pryž, vulkanizovanou sírou v přítomnosti antireverzního pomocného činidla v kombinaci s účinným množstvím komplexního zinku podle předkládaného vynálezu. Pryže podle vynálezu lze použít na běhouny pneumatik pro nákladní automobily a pro terénní pneumatiky, zvláště pro boční stěny, kostry pneumatik a nanášecí směsi na ocelový kord. Pryže podle vynálezu jsou zvláště výhodné pro dopravní pásy a klínové řemeny, které jsou v provozu vystaveny velkému namáhání a otěru.

Vynález bude dále ilustrován příklady, jež nelze v žádném případě pokládat za jakkoliv omezující předmět vynálezu. Předmět vynálezu je třeba určovat z připojených nároků.

Příklady provedení vynálezu

Experimentální metody, používané v příkladech

Míchání směsí, vulkanizace a charakterizace materiálů

- 5 Míchání směsí, vulkanizace a testování materiálů v následujících příkladech byly prováděny standardními metodami, pokud není určeno jinak:

Základní složky byly míchány v mixeru Werner & Pfleiderer (objem 5,0 l, činitel zatížení 70 %, přehřáto na 50 °C, otáčky rotoru 30 ot/min, doba míchání 6 min).

- 10 Složky pro vulkanizaci a pomocná činidla byly přidávány do směsí ve dvouválcovém 150 l mlýnu Schwabenthan Polymix (tření 1:1,22, teplota 40 - 50 °C, doba míchání 10 min).

- 15 Vulkanizační charakteristiky byly měřeny na rheometru Monsanto MDR 2000E (rozsah 3 Nm/oblouk 0,5°, ISO 6502-91): moment delta nebo rozsah zesíťení (R_{∞}) je maximální moment (M_H , označován též jako počáteční maximum momentu, T_i) minus minimální moment (M_L). Bezpečnost navulkanizace (t_{s2}) je čas do zvýšení momentu delta na hodnotu 2% nad minimální moment (M_L), optimální doba vulkanizace (t_{90}) je čas do zvýšení momentu delta na hodnotu 90% nad minimální moment.

- 20 Pásky a testovací vzorky byly vulkanizovány lisováním pod tlakem v lisu Fontyne TP-400.

Měření pevnosti v tahu bylo prováděno na zařízení Zwick 1445 (ISO-37/2 osmičky (zkušební tělísko na tah), kromě pevnosti proti natržení: ISO 34, srpek (crescent) s 1 mm zářezem).

- 25 Odolnost proti otěru byla určována testerem otěru podle Zwicka jako úbytek objemu na dráze 40 m (ISO 4649).

Tvorba tepla a plastická deformace po dynamickém namáhání byly určovány použitím Goodrichova flexometru (zatížení 1 MPa, zdvih 0,445 cm, frekvence 30 Hz, počáteční teplota 100 °C, doba běhu 30 min nebo počáteční teplota 23 °C, doba běhu 30 min; ISO 4666/3-1982).

Příklady 1 - 3 a srovnávací příklady A - B

Přírodní kaučuk (NR) byl vulkanizován podle předpisů dle tabulky 1. „Množství zinku“ v tabulce znamená množství zinku, tvořícího komplex s karboxylovou kyselinou.

5 TABULKA 1

Příklad č.	A	B	1	2	3
NR SMR CV	100	100	100	100	100
Saze (N-330)	50	50	50	50	50
Aromatický olej	3	3	3	3	3
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Síra	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
BCI-MX	-	1,0	0,5	0,5	0,5
Oxid zinečnatý RS	5	5	5	5	5
Kyselina stearová	2	2	2	2	2
Množství zinku	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Oxid zinečnatý RS	-	-	-	-	2
Kyselina stearová	-	-	-	2	4
Struktol® Akt. 73	-	-	2	-	-
Množství zinku	-	-	0,36	0,23	0,46
Celkové množství zinku	0,23	0,23	0,59	0,46	0,69

Aromatický olej: aromatický olej Ingralen 150®
 CBS: Perkacit® CBS grs: n-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
 BCI-MX: N,N'-m-xylylen-bis-citrakonimid

5

TABULKA 2

Tabulka 2 shrnuje vulkanizační charakteristiky směsí A - B a 1 - 3, získaných při 150 °C a 170 °C. Hodnoty v závorkách označují výsledky, získané při teplotě vulkanizace 170 °C.

Příklad č.	A	B	1	2	3
Rozsah zesíťování, R_{∞} (Nm)	1,8 (1,6)	1,8 (1,6)	1,8 (1,6)	1,8 (1,5)	1,7 (1,5)
Bezpečnost navulkanizace, t_{s2} (min)	5,2 (1,5)	5,3 (1,5)	5,5 (1,6)	5,5 (1,6)	5,4 (1,6)
Optimální doba vulkanizace, t_{90} (min)	8,7 (2,4)	9,1 (2,5)	12,4 (3,1)	10,3 (2,9)	13,0 (3,1)

Vulkanizované pryže byly poté testovány z hlediska mechanických vlastností.

TABULKA 3

Tabulka 3 ukazuje vlastnosti materiálů, vulkanizovaných při teplotě 150 °C po dobu t_{90} a 60 minut. Hodnoty v závorkách znamenají odpovídající hodnoty pro vulkanizaci při 150 °C a čas 60 minut.

Test	A	B	1	2	3
Modul 50 % (MPa)	1,7 (1,5)	1,7 (1,7)	1,7 (1,7)	1,7 (1,7)	1,7 (1,8)
Modul 100 % (MPa)	3,2 (2,9)	3,3 (3,2)	3,3 (3,5)	3,3 (3,3)	3,3 (3,4)
Modul 300 % (MPa)	16,5 (14,8)	17,1 (16,9)	17,1 (17,2)	16,5 (16,5)	16,5 (16,3)
Pevnost v tahu (MPa)	29,0 (27,1)	30,2 (27,2)	31,2 (29,0)	28,9 (27,8)	29,0 (27,3)
Pevnost proti natržení (kN/m)	139 (97)	131 (93)	148 (86)	149 (81)	115 (91)
Tažnost (%)	485 (490)	515 (425)	475 (410)	505 (440)	485 (420)
Odolnost proti otěru (mm ³)	134 (130)	124 (115)	118 (117)	117 (107)	120 (109)
Tvorba tepla, 100 °C (ΔT , °C)	20 (24)	19 (19)	18 (18)	18 (17)	18 (17)
Plastická deformace (%)	9 (6)	8 (4)	8 (4)	8 (3)	8 (4)

TABULKA 4

Tabulka 4 ukazuje vlastnosti materiálů, vulkanizovaných při teplotě 170 °C po dobu t_{90} a 60 minut. Hodnoty v závorkách znamenají odpovídající hodnoty pro vulkanizaci při 170 °C a čas 60 minut.

Test	A	B	1	2	3
Modul 50 % (MPa)	1,4 (1,2)	1,5 (1,7)	1,4 (1,5)	1,5 (1,5)	1,5 (1,5)
Modul 100 % (MPa)	2,8 (2,2)	3,0 (3,2)	2,8 (2,8)	3,0 (2,9)	2,7 (2,8)
Modul 300 % (MPa)	14,9 (11,4)	15,5 (16,2)	15,8 (15,7)	15,2 (14,9)	15,3 (14,7)
Pevnost v tahu (MPa)	29,1 (21,4)	30,1 (25,7)	30,7 (28,5)	29,1 (26,0)	28,7 (25,6)
Pevnost proti natržení (kN/m)	135 (29)	140 (58)	140 (61)	138 (52)	125 (59)
Tažnost (%)	485 (480)	535 (410)	505 (410)	525 (440)	525 (435)
Odolnost proti otěru (mm ³)	109 (207)	108 (123)	103 (120)	110 (133)	107 (126)
Tvorba tepla, 100 °C (ΔT , °C)	17 (35)	17 (22)	17 (22)	17 (22)	16 (22)
Plastická deformace (%)	6 (8)	5 (3)	4 (4)	4 (4)	5 (4)

- 5 Z výsledků v tabulkách 3 a 4 jasně vyplývá, že materiály podle vynálezu nevykazují „pochodující“ efekt a mají stejné, nebo dokonce zlepšené základní vlastnosti konečných vulkanizátů. Materiál A vykazuje pokles modulu, což značí reverzi. Materiál B má „pochodující“ modul, tj. vzrůst modulu při převulkanizaci. Naproti tomu směsi 1 - 3 zachovávají při převulkanizaci modul,
- 10 a zlepšení konečných vulkanizátů, zřejmě například u snížení tvorby tepla a plastické deformace, má za následek zvýšenou tepelnou odolnost.

Příklad 4 a srovnávací příklady C - F

Přírodní kaučuk byl vulkanizován v přítomnosti několika komerčně dostupných antireverzních činidel a komplexu zinku podle předkládaného vynálezu. Předpisy jsou uvedeny v tabulce 5. „Množství zinku“ v tabulce 5 znamená množství zinku, tvořícího komplex s karboxylovou kyselinou.

TABULKA 5

Příklad č.	C	D	E	F	4
NR SMR CV	100	100	100	100	100
Saze (N-330)	50	50	50	50	50
Aromatický olej	3	3	3	3	3
CBS	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Síra	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
BCI-MX	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Oxid zinečnatý RS	5	5	5	5	5
Kyselina stearová	2	2	2	2	2
Množství zinku	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
HTS	-	-	1,0	-	-
Si - 69	-	-	-	2,0	-
Struktol® Akt. 73	-	-	-	-	2,0
Množství zinku	-	-	-	-	0,36
Celkové množství zinku	0,23	0,23	0,23	0,23	0,59

- Aromatický olej: aromatický olej Ingralen 150®
- CBS: Perkacit® CBS grs: n-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
- BCI-MX: N,N'-m-xylylen-bis-citrakonimid
- 5 HTS: Duralink® HTS: dvojsodná sůl hexamethylen-1,6-bis-thiosulfátu, jako dihydrát
- Si - 69: bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid

TABULKA 6

Tabulka 2 shrnuje hodnoty momentů materiálů C - E a 4 měřené v tmax,
10 10, 20 a 30 minutách při teplotě vulkanizace 170 °C.

Příklad č.	C	D	E	F	4
maximální moment tmax	1,85	1,90	1,84	1,95	1,84
10 minut	1,70	1,75	1,70	1,75	1,80
20 minut	1,60	1,70	1,70	1,70	1,80
30 minut	1,55	1,80	1,80	1,80	1,80

Výsledky v tabulce 6 ukazují, že materiál C vykazuje počáteční pokles momentu a další reverzi. U materiálů D - F nastává počátek „pochodující“ vulkanizace. Na druhé straně, materiály podle předkládaného vynálezu
15 vykazují jasné zachování momentu, tedy žádný počáteční pokles momentu a nutně i žádný náklon a „pochod“.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Materiál na bázi pryže, vulkanizovaný sírou, vyznačující se tím, že obsahuje produkt vulkanizační reakce směsi, obsahující:

- 5
- A) 100 hmotnostních dílů alespoň jednoho přírodního nebo syntetického kaučuku;
- B) 0,1 až 25 hmotnostních dílů síry a/nebo takového množství donoru síry, které poskytne množství síry ekvivalentní k 0,1 až 25 hmotnostním dílům síry.
- 10
- C) 0,1 - 5 hmotnostních dílů alespoň jednoho antireverzního pomocného činidla, které obsahuje alespoň dvě skupiny, ze skupiny citrakonimidů a/nebo itakonimidů; a
- D) 0,25 až 1 hmotnostních dílů zinku v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou obecného vzorce



15

R znamená $C_5 - C_{24}$ alkyl, $C_5 - C_{24}$ alkenyl, $C_5 - C_{24}$ cykloalkyl, $C_6 - C_{24}$ aryl, $C_7 - C_{24}$ alkylaryl, $C_7 - C_{24}$ arylalkyl, popřípadě obsahující kyslík a/nebo dusík, popřípadě substituovaný jednou nebo více skupinami donorů nebo akceptorů elektronů

20

2. Materiál na bázi pryže podle nároku 1, vyznačující se tím, že karboxylová skupina je substituována jednou nebo více skupinami, schopnými odštěpit nebo přijmout elektron, ze skupin kyslík, dusík, křemík, SiO_2 , sulfoxy, bor, síra, fosfor, amido, imino, azo, diazo, hydrazo, azoxy, alkoxy, hydroxy, halogen, karbonyl, karboxyl, ester, ether, karboxylát, SO_2 , SO_3 , sulfonamido, SiO_3 , nitro, imido, thiokarbonyl, kyano a epox^y.

25

3. Materiál na bázi pryže podle nároku 2, vyznačující se tím, že skupinou, schopnou odštěpit nebo přijmout elektron je halogenová, hydroxylová, esterová a etherová skupina.
- 5 4. Materiál na bázi pryže podle některého z nároků 1 - 3, vyznačující se tím, že zbytkem R je C_{16} - C_{22} alkylová skupina a komplex zinku je tvořen na místě (*in situ*).
- 10 5. Materiál na bázi pryže podle některého z nároků 1 - 3, vyznačující se tím, že zbytkem R je směs C_7 - C_{11} alkylových skupin a C_6 - C_{12} aryllových skupin a komplex zinku je přidáván do směsi pro vulkanizaci.
- 15 6. Způsob vulkanizace vulkanizovatelného materiálu s obsahem 100 hmotnostních dílů alespoň jednoho přírodního nebo syntetického kaučuku, probíhající při teplotě od 110 do 220 °C po dobu až 24 hodin, vyznačující se tím, že se provádí v přítomnosti od 0,1 do 25 hmotnostních dílů síry a/nebo takového množství donoru síry, které poskytne množství síry, které je ekvivalentní 0,1 až 25 hmotnostním dílům síry a v přítomnosti od 0,1 do 5 hmotnostních dílů alespoň jednoho antireverzního pomocného činidla, které obsahuje alespoň dvě skupiny ze skupin citrakonimidů a/nebo itakonimidů, a v přítomnosti 0,25 až 1 hmotnostních dílů zinku v komplexu s alespoň jednou karboxylovou kyselinou obecného vzorce
- 20
$$R-COOH \quad (I), \text{ kde}$$
- 25 R znamená C_5 - C_{24} alkyl, C_5 - C_{24} alkenyl, C_5 - C_{24} cykloalkyl, C_6 - C_{24} aryl, C_7 - C_{24} alkylaryl, C_7 - C_{24} arylalkyl, popřípadě obsahující kyslík a/nebo dusík, popřípadě substituovaný jednou nebo více skupinami donorů nebo akceptorů elektronů.
- 30 7. Způsob vulkanizace podle nároku 6, vyznačující se tím, že komplex zinku je tvořen na místě (*in situ*).