



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT 63040**

**C (45)** Patentti myönnetty 11.04.1983  
Patent beviljat

**(51)** Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 G 18/62, C 08 L 9/06,  
B 60 C 1/00

|                                                                                                   |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>(21)</b> Patentihakemus — Patentansöknings                                                     | 760235   |
| <b>(22)</b> Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                          | 30.01.76 |
| <b>(23)</b> Alkupaivä — Giltighetsdag                                                             | 30.01.76 |
| <b>(41)</b> Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                  | 31.07.76 |
| <b>(44)</b> Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utskriften publicerad | 31.12.82 |
| <b>(32)(33)(31)</b> Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                         | 30.01.75 |

Ranska-Frankrike(FR) 7503001

- (71) Michelin & Cie (Compagnie Générale des Etablissements Michelin),  
63 Clermont-Ferrand, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Yves de Zarauz, Gergovie, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä vulkanoitujen elastomeerien valmistamiseksi ja niiden  
käyttö ulkorenkaiden kulutuspinnossa ja/tai sivuissa - Förfarande  
för framställning av vulkaniserade elastomerer och deras användning  
i slitytor och/eller sidor för ytterdäck

Keksinnön kohteena on menetelmä nestemäisistä funktionaali-  
sista polymeereistä ja/tai sekapolymeereista johdettujen vulkanoi-  
tujen elastomeerien valmistamiseksi, sekä tämän menetelmän avulla  
valmistettujen elastomeerien käyttö ulkorenkaiden uusissa tai  
uudelleen pinnoitetussa kulutuspinnossa ja/tai sivuissa.

Tutkimuksia on suoritettu sellaista ulkorenkaiden valmis-  
tamiseksi, joiden kulutuspinta ja/tai sivut on muodostettu vulka-  
noiduista elastomeereistä, jotka on valmistettu pienen molekyyli-  
painon omaavista nestemäisistä polymeereistä ja/tai sekapolymee-  
reista, jotka sisältävät reaktiokykyisiä funktioita, kuten hydrok-  
syyli-, karboksyylifunktioita, jne., ja joista yleisesti käytetään  
nimitystä "nestemäiset funktionaaliset polymeerit". Toiminimen  
"Sinclair Petrochemicals Company" julkaisussa "Products Data  
Bulletin" no: 505, 506, 508 on esitetty mahdollisuus käyttää poly-  
karbamideihin ja poly-(karbamidiuretaani)-tuotteisiin perustuvia  
vulkanisaatteja, jotka on valmistettu saattamalla polyhydroksy-

loidut, toisin sanoen useampia kuin kaksi reaktiokykyistä funktiota sisältävät dieeniset polymeerit ja/tai sekapolymerit reagoimaan di-isosyanaattien kanssa valmistettaessa ulkorenkaita maatalous- ja autoilukäyttöön.

Näillä vulkanisaateilla saavutettavissa olevat ominaisuudet eivät kuitenkaan ole riittävän hyviä tällaista käyttöä varten, kuten yhtymän "Rubber and Plastics Research Association" (R.A.P.R.A.) tutkijat ovat esittäneet erikoisesti marras-joulukuun 1971 tiedonannossaan "Bulletin no: 6, Vol. 25" sekä tutkimusselosteessa "Liquid Rubber for reinforced Rubber Products, A technical and economic Assessment", julkaisija "Rubber and Plastics Research Association of Great-Britain", jossa Daniel, Needham ja Pyne esittävät, että "kokeet johtavat siihen olettamukseen, että on olemassa vain vähäiset menestykselliset mahdollisuudet erikseen aikaansaada ketjun piteneminen ja ristosilloittuminen kaupan saatavien sellaisten funktionaalisten nestemäisten polymeraattien avulla, jotka sisältävät pääteasemassa olevia karboksyyli- tai hydroksyylifunktioita". Nämä kirjoittajat esittävät myös, että sellaisten vulkanisaattien valmistamiseksi tällaisista kaupan saatavista nestemäisistä polymeereistä, joiden vulkanisaattien Shore-kovuus on riittävän suuri niiden käyttämiseksi ulkorenkaissa, on pakko käyttää täyteaineita ja vulkanointiaineita erittäin suurin määrin, mikä johtaa mekaanisilta ominaisuuksistaan liian heikkoihin vulkanisaatteihin (katso tutkimuksen taulukkoa VII, sivu 17), joita ei voida käyttää ulkorenkaissa.

Konferenssissa, jonka IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) oli järjestänyt syyskuussa 1973 Aberdeenissä Iso-Britanniassa, oli R.A.P.R.A.:n eräs edustaja ilmoittanut, että nestemäisten polyfunktionaalisten dieenipolymeerien reaktio hiilivetyketjua pidentävän polyfunktionaalisen yhdisteen kanssa antaa tulokseksi elastomeerejä, joilla vulkanoituina tai vulkanoimattomina kylläkin on Shore-kovuus, joka on lähellä ennestään tunnettujen toisin sanoen ei-funktionaalisten dieenielastomeerien kovuutta, mutta joiden mekaaniset ominaisuudet yhdistelmänä ovat riittämättömiä, joten niitä ei voida käyttää ulkorenkaiden valmistuksessa.

FR-patenteissa 2 187 805, 2 187 806, 2 187 807, 2 187 808, 2 187 809, 2 187 842, on ehdotettu käytettäväksi ulkorenkaiden kulutuspiintojen valmistuksessa vulkanisaatteja, jotka on valmis-

tettu saattamalla nestemäiset polyfunktionaaliset polymeraatit ja/tai sekapolymeraatit (jotka toisin sanoen sisältävät enemmän kuin kaksi funktiota), reagoimaan samoin polyfunktionaalisten poly-isosyanaattien kanssa, jolloin reaktiokomponentteja on läsnä sellaisin määrin, että yhdessä ja samassa faasissa tapahtuu sekä ketjun piteneminen että ristosilloittuminen eli vulkanoituminen. Tarkastettaessa näissä patenteissa esitetyjä esimerkkejä, jotka perustuvat sellaisilla ulkorenkailla suoritettuihin kokeisiin, joissa on tällaisista vulkanisaateista valmistettu kulutuspinna, havaitaan, että näillä vulkanisaateilla on samat haitat kuin edellä mainituilla.

Nyt on aikaansaatu keino edellä mainittujen haittojen poistamiseksi keksittäessä yllätyksellisesti menetelmä nestemäisistä funktionaalisista dieenipolymeereista johdettujen sellaisten elastomeerien valmistamiseksi, joilla on riittävän hyvät ominaisuudet siten, että niitä voidaan käyttää pääkomponenttina seoksissa, joista valmistetaan ulkorenkaita.

Keksinnön kohteena on näin ollen menetelmä vulkanoitujen elastomeerien valmistamiseksi. Keksinnölle on tunnusomaista, että yksi tai useampi reaktiokykyinen nestemäinen dieeniesipolymeeri, jossa funktionaalinen ryhmä on hydroksyyli-ryhmä ja jonka funktionaalisuusaste on 1,8-2,0, yksin tai yhdistelmänä yhden tai useamman bifunktionaalisen ei-dieenisen polymeerin, ei-funktionaalisen nestemäisen polymeerin tai alhaisen molekyylipainon omaavan bifunktionaalisen yhdisteen kanssa, ja joka sisältää perusteellisesti sekoitettuina vahvistusaineita ja vulkanointi- eli silloitusaineita, joita käytetään tavallisesti ulkorenkaiden vulkanoinnissa, sekoitetaan bifunktionaalisen hiilivetyketjun pidennisyhdisteen kanssa, jonka bifunktionaalinen struktuuri on isosyanaatti, sellaisessa määrässä, että valmiissa seoksessa hiiliketjun pidennisyhdisteen reaktiokykyisten ryhmien lukumäärän suhde reaktiokykyisen nestemäisen esipolymeerin tai esipolymeerien reaktiokykyisten ryhmien lukumäärän on 1, ja että mainittu seos saatetaan ensimmäisessä vaiheessa lämpötilaan 20-125°C, jolloin aikaansaadaan ainoastaan esipolymeerin hiilivetyketjun pidennys, ja toisessa vaiheessa lämpötilaan yli 140°C ensimmäisessä vaiheessa saadun tuotteen silloittamiseksi eli vulkanoinniseksi.

Keksinnön mukaan käytetään esipolymeereina sellaisia neste-  
mäisiä polymeerejä, joiden molekyylipaino on pienempi kuin 50 000,  
ja edullisesti 1000 - 20 000, ja joiden hiilivetyketju on konju-  
goituneiden dieenin homopolymeeri tai dieenien sekapolymeeri, jotka  
dieenit ovat konjugoituneet joko keskenään tai vinyyliaromaattisten  
yhdisteiden kanssa, joista esimerkkeinä mainittakoon polybutadieeni,  
polyisopreeni, polypiperyleeni, polykloropreeni, polypentadieeni,  
butadieenin ja styreenin, butadieenin ja isopreenin, styreenin ja  
isopreenin, butadieenin tai isopreenin ja vinyylinaftaleenin seka-  
polymeerit, jolloin ketjut mahdollisesti voivat olla substituoidut  
alkyyli- tai alkoksyyli- radikaaleilla ja halogeeneilla, konjugoitu-  
neen dieenin sekapolymeerillä ja vinyylinitriilien luokkaan kuulu-  
valla yhdisteellä, joista esimerkkeinä mainittakoon butadieenin tai  
isopreenin ja akrylonitriilin tai metakrylonitriilin sekapolymeeri,

dieenien terpolymeereilla, jotka ovat konjugoituneet joko keskenään tai vinyyliaromaattisten yhdisteiden ja/tai vinyylinitriilien kanssa. Monomeeriyksiköt ovat liittyneet ketjuun joko statistisesti tai segmentteinä, ja monomeerien suhteelliset määrät voivat vaihdella.

Esipolymeerin funktionaalisuus määritetään annostamalla sen sisältämiä funktioita, määrittämällä esipolymeerin molekyylipaino, ja suorittamalla sopivan bifunktionaalisen reagenssin avulla liitännäreaktio esipolymeerissä olevaan funktioon, toisin sanoen käyttämällä joko polyadditio- tai polykondensaatioreagenssia. Liitännäreaktio johtaa geeliytyneeseen tuotteeseen, joka on käytännöllisesti katsoen liukenematon siinä tapauksessa, että hiilivetyketjun sisältämien funktioiden lukumäärä on suurempi kuin 2, tai siinä tapauksessa, että funktionaalisuus on yhtä suuri tai pienempi kuin 2, liukoiseen yhdisteeseen, jonka molekyylipaino voidaan määrittää soveltamalla ennestään tunnettuja menetelmiä. Funktionaalisuus voidaan helposti määrittää sen tunnetun yhtälön perusteella, joka on esitetty Burnett-julkaisun sivulla 438 "Mechanism of Polymer Reactions", julkaisija Interscience Publishers.

Näitä funktionaalisia esipolymeereja voidaan käyttää yksinään tai yhdistelminä yhden tai useamman bifunktionaalisen ei-dieenisen polymeerin kanssa, joista esimerkkeinä mainittakoon polyeetterit, polyesterit, polyisobutyleeni, tai yhdistelminä pienen molekyylipainon omaavien bifunktionaalisten yhdisteiden kanssa, joista mainittakoon tyydyttyt dialkoholit, tai myös pienen molekyylipainon omaavien ei-funktionaalisten polymeerien tai sekapolymeerien kanssa, joista mainittakoon polybutadieeni, polyisopreeni, butadieenin ja styreenin sekapolymeeri, jne.

Käsitteellä "hiilivetyketjua pidentävät bifunktionaaliset yhdisteet" tarkoitetaan orgaanisia yhdisteitä, joissa on sellaisia reaktiokykyisiä ryhmiä, jotka voivat reagoida esipolymeerin reaktiokykyisten ryhmien kanssa siten, että muodostuu polyadditio- tai polykondensaatiotuotteita. Esimerkkeinä mainittakoon yhdisteet, joissa on isosyanaattifunktiot, esim. tolyleeni-di-isosyanaatti, 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti, heksametyleeni-di-isosyanaatti. Vahvistusaineina käytetään ulkorenkaiden valmistuksesta ennestään tunnettuja ja yleisesti käytettyjä tuotteita, esim. nokimustaa, piidioksidia, metallisia lujite-elementtejä, lasia,

jne., pehmentimiä ja/tai täyteöljyä. Nämä lisäaineet on dispergoitava erittäin homogeenisesti funktionaaliseen esipolymeeriin sovellettaessa keksinnön mukaista menetelmää. Käsitteellä "vulkanointi- eli ristosilloitusaineet" tarkoitetaan paitsi varsinaisia tällaisia aineita kuten rikkiä, peroksiedeja, jne., myöskin vulkanointikiihdyt- timiä. Tällaisina vulkanointikiihdyttiminä käytetään joko sellaisia yhdisteitä, jotka ovat inerttejä ketjua pidentävään kaksifunktio- naaliseen yhdisteeseen nähden, tai sellaisia yhdisteitä, jotka normaalisti ovat reaktiokykyisiä ketjua pidentävään yhdisteeseen nähden polyadditio- tai polykondensaatiolämpötilassa, mutta jotka on tehty tässä suhteessa inerteiksi jollain sopivalla tavalla, esim. kapseloimalla. Voidaan täten käyttää kaikkia ennestään tunnettuja yhdisteitä, kuten primäärisiä ja sekundäärisiä amiineja, merkaptobentsotiatsolisulfeeniamideja ja erikoisesti N-di-isopropyylimerkaptobentsotiatsolisulfeeniamidia, N-disykloheksyylimerkaptobentsotiatsolisulfeeniamidia, tiokarboksyylihapon sulfeeniamideja, kuten N-morfolinotiokarboksyylihapon N-morfolinosulfeeniamidia, fosforyhdisteitä, kuten bis-(di-isopropyyliitiofosforyyli)disulfidia, bis-(dietyyliitiofosforyyli)trisulfidia, sinkkidibutyyliditiofosfaattia, guanidiineja, merkaptotriatsiineja, esim. bis-[2-N-etyyliamiini, 6-N-dietyyliamiini, 1,3,5-triatsiini]-4,4'-disulfidia. Keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa voidaan myös lisätä sopivia polyadditiokatalysaattoreita.

Keksintö havainnollistetaan seuraavassa eräiden esimerkkien avulla.

#### Esimerkki 1

Tässä esimerkissä suoritettiin kaksi koetta A1 ja B1 tarkoituksella verrata keskenään kaupan saatavan hydroksiloidun polybutadieenin ja di-isosyanaatin reaktiotuotteen ominaisuuksia ei-funktionaalisen polybutadieenin reaktiotuotteen ominaisuuksia (koe A), samoin kuin verrata butadieenin ja styreenin (jota viimeksi mainittua on noin 25 paino-%) hydroksiloidun sekapolymeerin ja di-isosyanaatin välisen reaktiotuotteen ominaisuuksia butadieenin ja ei-funktionaalisen styreenin (jota on noin 22 paino-%) sekapolymeerin ominaisuuksiin (koe B). Näissä molemmissa kokeissa oli hiilivetyketjua pidentävien reaktiokykyisten ryhmien NCO lukumäärän suhde esipolymeerin reaktiokykyisten ryhmien OH lukumäärään sekoittumisen tapahduttua yhtä kuin 1.

Käyttöolosuhteet ja saavutetut tulokset on merkitty seuraavaan taulukkoon I.

## T A U L U K K O I

|                                                             | Koe A 1                                            |                         | Koe B 1               |                     |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| Elastomeereja 100 paino-osaa                                | Hydroksiloitua polybutadieenia, "R-15M", f=2,2-2,4 | Vertailu "Solprene 200" | "SBR CS 15" f=2,5-2,8 | Vertailu "SBR 1500" |
| Vulkanointijärjestelmä, paino-osia                          | -                                                  | S/"Santocure" 1/1,6     | -                     | S/"Santocure" 1,6/1 |
| Steariinihappoa                                             | -                                                  | 1,5                     | -                     | 2                   |
| Nokimustaa "HAF", "40 10 NA"                                | 55                                                 | 50                      | 55                    | 50                  |
|                                                             | -                                                  | 1                       | -                     | -                   |
| Tolueeni-di-isosyanaattia                                   | 7,7                                                | -                       | 8,1                   | -                   |
| ZnO                                                         | -                                                  | 4                       | -                     | 3                   |
| "Sundex 8125"                                               | -                                                  | 8                       | -                     | 5                   |
| Vulkanointikäsitte-<br>lyn pituus ja lämpö-<br>tila, min/°C | 40/140                                             | 40/140                  | 60/140                | 60/140              |
| Venymämoduli 100%<br>kp/cm <sup>2</sup>                     | 31,4                                               | 19,2                    | 34,6                  | 19,0                |
| Ristisilloitumis-<br>aste 60°C:ssa                          | 58                                                 | 77,9                    | 54                    | 67                  |
| Haurausindeksit<br>Scott'in mukaan<br>Murtovenymä, %        | 297                                                | 420                     | 404                   | 520                 |
| Murtorasitus,<br>kp/cm <sup>2</sup>                         | 144                                                | 139                     | 190                   | 270                 |
| Shore-kovuus                                                | 72                                                 | 69                      | 75                    | 68                  |

S on rikki

"R-15-M" on toiminimen Arco myymää nestemäistä hydroksiloitua polybutadieenia

f on esipolymeerin funktionaalisuusaste

"Solprene 200" on toiminimen Phillips markkinoima polybutadieeni

"Santocure" on tuotteen N-sykloheksyyli-2-bentsotiatsoli-sulfeeniamidin tavaramerkki, myyjä Monsanto

"SBR CS 15" on butadieenin ja nestemäisen hydroksiloidun styreenin sekapolymeeri, jossa on 25 paino-% styreeniä, myyjä Arco

"SBR 1500" on butadieenin ja styreenin sekapolymeeri, jossa on 25 paino-% styreeniä, myyjä Shell

"Sundex 8125" on 70-prosenttinen aromaattinen öljy, molekyylipaino 380, tiheys 0,996, myyjä Sun Oil

"4010 NA" on N-isopropyylä, N'-fenyyli-para-fenyyli-diamiini.

Havaittiin heti tarpeettomaksi vulkanoida saadut elasto-  
meerit rikin avulla, koska moduulit ja kovuus jo ovat liian suuret,  
jotta tuotetta voitaisiin käyttää ulkorenkaissa, kun taas murto-  
venymä sen sijaan oli aivan liian pieni tällaista käyttöä varten.  
Näin ollen sellaisten polymeerien ominaisuudet, jotka valmistettiin  
suuremman funktionaalisuusasteen kuin 2 omaavista esipolymeereistä  
ovat riittämättömät ulkorenkaiden valmistusta varten siinäkin tapa-  
uksessa, että suhde NCO/OH on yhtä kuin 1.

#### Esimerkki 2

Tässä esimerkissä suoritettiin koe A2, jonka mukaan butadi-  
eenin ja styreenin (jota viimeksi mainittua on noin 25 paino-%)  
hydroksiloitu esipolymeri, jonka funktionaalisuusluku f oli 1,97  
ja molekyylipaino 6000, saatettiin reagoimaan metyleenidifenyyli-  
di-isosyanaatin kanssa. Hiilivetyketjua pidentävien reaktiokykyis-  
ten ryhmien NCO lukumäärän suhde esipolymeerin reaktiokykyisten  
ryhmien OH lukumäärään oli sekoittumisen tapahduttua yhtä kuin 1.  
Vulkanointiaineet lisättiin samalla kertaa kuin polyadditioreagens-  
si. Sekoittumisen tapahduttua kuumennettiin tunnin ajan 140°C:ssa  
polyadditio- ja vulkanointireaktioiden suorittamiseksi samassa vai-  
heessa. Koe suoritettiin seuraavalla seoksella: esisekapolymeeria  
100 osaa, nokimustaa "HAF" 50 osaa, disykloheksyyliamiinibentso-  
tiatsyyli-sulfeeniamidia 1,7 osaa, rikkiä 1,5 osaa, ZnO 4 osaa,  
rauta-asetyyliasetonaattia  $9 \times 10^{-3}$  g esisekapolymeerin 100 g kohden.

Ominaisuudet on merkitty seuraavaan taulukkoon II, jossa niitä  
on verrattu vertailutuotteena käytetyn ei-funktionaalisen sekapolyme-  
raatin (SBR 1500) ominaisuuksiin.

T A U L U K K O II

| <u>Ominaisuudet</u>                 | <u>Koe: A2</u> | <u>Vertailu: "SBR 1500"</u> |
|-------------------------------------|----------------|-----------------------------|
| Venymämoduli 100%, $\text{kp/cm}^2$ | 20,1           | 19,0                        |
| Ristisilloitumisaste 60°C:ssa       | 50,3           | 67                          |
| Haurausindeksit, Scott:             |                |                             |
| Murtovenymä, %                      | 503            | 590                         |
| Murtorasitus, $\text{kp/cm}^2$      | 135            | 270                         |
| Shore-kovuus                        | 68             | 68                          |

Havaitaan, ettei voida saada sekapolymeeria, jolla on samat ominaisuudet kuin vertailuseoksella, ja huomataan erikoisesti, että murtolujuus ja sitoutumisaste ovat heikkoja. Tämä johtuu siitä, ettei voida säätää ristosilloitus- eli vulkanointivaiheita.

### Esimerkki 3

Toistettiin esimerkin 2 mukainen menettely käyttämällä samoja olosuhteita, paitsi että seosta kuumennettiin 20 minuuttia  $110^{\circ}\text{C}$ :ssa ja sitten 20 minuuttia  $160^{\circ}\text{C}$ :ssa siten, että additio- ja vulkanointivaiheet saatiin selvästi erotetuiksi. Molempien elastomeerien ominaisuudet on merkitty seuraavaan taulukkoon III.

T A U L U K K O III

| <u>Ominaisuudet</u>                          | <u>Koe: A3</u> | <u>Vertailu: SBR 1500</u> |
|----------------------------------------------|----------------|---------------------------|
| Venymämoduli 100%, $\text{kp/cm}^2$          | 20,9           | 19,0                      |
| Ristosilloitusaste $60^{\circ}\text{C}$ :ssa | 60,7           | 67                        |
| Haurausindeksit, Scott                       |                |                           |
| Murtovenymä, %                               | 540            | 580                       |
| Murtorasitus, $\text{kp/cm}^2$               | 256            | 270                       |
| Shore-kovuus                                 | 68             | 68                        |

Verrattaessa sekapolymerin A3 ominaisuuksia esimerkin 2 mukaisen sekapolymerin A2 ominaisuuksiin huomataan, että sekapolymerillä A3 on huomattavasti parempi murtolujuus (noin  $100 \text{ kp/cm}^2$ ) ja noin 20% suurempi ristosilloittumisaste  $60^{\circ}\text{C}$ :ssa. Lisäksi todetaan, että sekapolymerillä A3 on suunnilleen samat ominaisuudet kuin ennestään tunnetulla sekapolymerillä.

Suoritettiin pyörityskokeita ulkorenkailla, joista eräiden renkaiden kulutuspinnassa oli pääkomponenttina keksinnön mukaista sekapolymeriä A3, ja toisissa oli vertailun vuoksi ennestään tunnettua sekapolymeriä, jotta voitaisiin verrata toisiinsa kitka- ja kulumiskertoimia, toisin sanoen kulumisen aiheuttamaa painonmenetystä.

Kulumiskerroin ilmaistaan suhteella:

$$\frac{\text{"koe"-ulkorenkään painonmenetys} \times 100}{\text{vertailu-ulkorenkään painonmenetys}}$$

vertailu-ulkorenkään painonmenetys

Kitkakerroin mitattiin 20°C:ssa toiminimen Stanley markkinaa kojetta "Skid Resistance Tester" (SRT) käyttäen.

Painonmenetykset määritettiin sen jälkeen, kun ajoneuvo oli kulkenut määrättyä rataa, ja vertailu-ulkorenkaan indeksiarvoksi merkitään 100.

Saavutetut tulokset on merkitty seuraavaan taulukkoon IIIa.

T A U L U K K O IIIa

| <u>Ominaisuudet</u> | <u>Sekapolymeeri: A3</u> | <u>Vertailu: SBR 1500</u> |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|
| Kitkakerroinindeksi | 65                       | 45                        |
| Painonmenetykset, % | 125                      | 100                       |

Huomataan, että vaikka sekapolymeeria A3 sisältävällä kulumuspinnalla varustetun ulkorenkaan kitkakerroin oli noin 40% suurempi kuin vertailu-ulkorenkaan kitkakerroin, oli kulumisen ja kiinnitarttumisen välinen kompromissi selvästi parempi kuin vertailurenkaalla.

Esimerkit 4-9

Tässä esimerkkisarjassa valmistettiin sekapolymeereja käyttämällä esisekapolymeerina 100 osaa butadieenin ja styreenin (jota viimeksi mainittua käytetään 12 paino-%) hydroksiloitua sekapolymeeria, jonka funktionaattisuusluku  $f = 1,97$  ja molekyylipaino oli 6000. Kokeet suoritettiin käyttämällä seuraavia lisäaineita: nokimustaa "HAF"50 osaa, metyleenidifenyyliidi-isosyanaattia sellaisin määrin, että valmiin seoksen NCO/OH suhde = 1,0 rikkiä 1,5 osaa, disykloheksyyliamiinibentsotiatsyyliisulfeeniamidia 1,7 osaa, ZnO 4 osaa, rauta-asetyyliasetonaattia  $9 \times 10^{-3}$  g/100 g esisekapolymeeria. Homogeenoinnin jälkeen kuumennettiin 20 minuuttia 110°C:ssa ja sitten 20 minuuttia 160°C:ssa. Saadut tulokset on merkitty seuraavaan taulukkoon IV, jossa valmistettujen tuotteiden ominaisuuksia verrataan vertailuna käytetyn butadieenin ja styreenin "stereon 700"-nimisen sekapolymerin ominaisuuksiin, jossa styreeniä on noin 12 paino-%.

T A U L U K K O IV

| Ominaisuudet                            | Esimerkki n:o |      |      |      |      |      | Vertailu<br>"Stéréon<br>700" |
|-----------------------------------------|---------------|------|------|------|------|------|------------------------------|
|                                         | 4             | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |                              |
| Venymämoduli 100%<br>kp/cm <sup>2</sup> | 17,4          | 17,2 | 17,0 | 16,7 | 17,2 | 17,3 | 21,7                         |
| Ristisilloittumisaste<br>60°C:ssa       | 62,6          | 62,6 | 62,8 | 62,1 | 62,2 | 61,8 | 70                           |
| Haurausindeksit, Scott:                 |               |      |      |      |      |      |                              |
| Murtovenymä, %                          | 600           | 620  | 633  | 613  | 603  | 600  | 480                          |
| Murtorasitus, kp/cm <sup>2</sup>        | 257           | 257  | 268  | 257  | 260  | 242  | 180                          |
| ISO-kovuus                              | 58            | 60   | 59   | 59   | 59   | 59   | 66                           |

Havaitaan, että saatujen sekapolymeerien ominaisuudet ovat suunnilleen identtiset ja että keksinnön mukainen menetelmä on hyvin toistettavissa.

Suoritettiin pyörityskokeita ulkorenkailla, jotka kulutus-  
pinnan pääkomponenttina sisälsivät toisaalta esimerkin 4 mukaisia  
sekapolymeeriä ja toiset renkaat vertailuna käytettyä sekapolymeeriä  
SBR 1500, jotta voitaisiin verrata kitkakertoimia ja kulumisen aiheut-  
tamia painonmenetyksiä. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa  
IVa.

T A U L U K K O IVa

| Ominaisuudet                             | Esimerkin 4 mukaan<br>valmistettu SBR | Vertailu: "SBR 1500" |
|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| Kitkakerroinindeksi                      | 45                                    | 45                   |
| Kulumisen aiheuttama<br>painonmenetys, % | 80                                    | 100                  |

Huomataan, että keksinnön mukaan valmistettua elastomeeria  
pääkomponenttina sisältävällä kulutuspinalla varustetun ulkorenga-  
an kulumisen ja kiinnitarttumisen välinen kompromissi on parempi.

Esimerkki 10

Valmistettiin elastomeeri, joka lisäaineena sisälsi öljyä, käyttämällä esisekapolymeerinä butadieenin ja styreenin hydroksiloitua sekapolymeeriä, jossa oli 12 paino-% styreeniä, jonka funktionaalisuusluku  $f = 1,97$  ja molekyylipaino oli 6000, ja joka hiilivetyketjua pidentävänä yhdisteenä sisälsi metyleenidifenyyli-di-isosyanaattia sellaisin määrin, että valmiin seoksen NCO/OH suhde = 1,0. Koe suoritettiin käyttämällä seuraavaa seoskaavaa: Esisekapolymeeriä 100 osaa, nafteeniöljyä, jonka molekyylipaino oli 390, ja tiheys oli 0,946 ("Circosol 2 X H", myyjä Sun Oil) 30 osaa, nokimustaa "ISAF" 65 osaa, ZnO 5 osaa, rauta-asetyyliasetonaattia  $45 \times 10^{-3}$  g/100 g esisekapolymeeriä, rikkiä 1,17 osaa, bis-(di-isopropyylitiofosoryylidisulfidia) 1,56 osaa, merkaptobentso-tiatsotiatsolimonosulfidia 0,482 osaa. Kuumennettiin 20 minuuttia  $110^{\circ}\text{C}$ :ssa ja sitten 22 minuuttia  $155^{\circ}\text{C}$ :ssa. Täten valmistetun tuotteen ominaisuuksia verrattiin vertailusekapolymeerin ominaisuuksiin, joka oli valmistettu butadieenistä ja styreenistä, ja johon oli lisätty 37,5 osaa aromaattista öljyä "Solpréne 384", myyjä Phillips Petroleum, ja joka oli vulkanoitu 60 minuuttia  $140^{\circ}\text{C}$ :ssa, käyttämällä seuraavaa seoskaavaa: "Solprene 384" 100 osaa, nokimustaa "ISAF" 50 osaa, steariinihappoa 2 osaa, ZnO 1 osa, 4010 NA 1 osa, "Santocure" 1 osa, rikkiä 1,8 osaa. Saatuja vulkanisaattien ominaisuudet on merkitty seuraavaan taulukkoon V.

T A U L U K K O V

| <u>Ominaisuudet</u>                            | <u>Keksinnön mukainen SBR</u> | <u>Vertailu: "Solpréne 384"</u> |
|------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Venymämoduuli 100%<br>kp/cm <sup>2</sup>       | 195                           | 188                             |
| Ristisilloittumisaste<br>60 <sup>o</sup> C:ssa | 80                            | 70                              |
| Haurausindeksit, Scott                         |                               |                                 |
| Murtovenymä, %                                 | 377                           | 420                             |
| Murtorasitus, kp/cm <sup>2</sup>               | 210                           | 200                             |
| Shore-kovuus                                   | 63,5                          | 65                              |

Havaitaan, että öljyä sisältävän keksinnön mukaisen vulkanisaatin ominaisuudet pysyvät parempina kuin ennestään tunnetun elastomeerin, joka myös sisältää öljyä lisäaineena.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vulkanoitujen elastomeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yksi tai useampi reaktiokykyinen nestemäinen dieeniesipolymeeri, jossa funktionaalinen ryhmä on hydroksyyli-ryhmä ja jonka funktionaalisuusaste on 1,8-2,0, yksin tai yhdistelmänä yhden tai useamman bifunktionaalisen ei-dieenisen polymeerin, ei-funktionaalisen nestemäisen polymeerin tai alhaisen molekyylipainon omaavan bifunktionaalisen yhdisteen kanssa, ja joka sisältää perusteellisesti sekoitettuna vahvistusaineita ja vulkanointi- eli silloitusaineita, joita käytetään tavallisesti ulkorenkaiden vulkanoinnissa, sekoitetaan bifunktionaalisen hiilivetyketjun pidennysyhdisteen kanssa, jonka bifunktionaalinen struktuuri on isosyanaatti, sellaisessa määrässä, että valmiissa seoksessa hiiliketjun pidennysyhdisteen reaktiokykyisten ryhmien lukumäärän suhde reaktiokykyisen nestemäisen esipolymeerin tai esipolymeerien reaktiokykyisten ryhmien lukumäärään on 1, ja että mainittu seos saatetaan ensimmäisessä vaiheessa lämpötilaan 20 - 125°C, jolloin aikaansaadaan ainoastaan esipolymeerin hiilivetyketjun pidennys, ja toisessa vaiheessa lämpötilaan yli 140°C ensimmäisessä vaiheessa saadun tuotteen silloittamiseksi eli vulkanointimiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiokykyisen nestemäisen dieeniesipolymeerin molekyylipaino on 1000 - 20 000.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiokykyinen nestemäinen dieeniesipolymeeri on butadieenin ja styreenin hydroksiloitu sekapolymeeri ja että hiilivetyketjun pidennysyhdiste on di-isosyanaatti.

4. Vulkanoitujen elastomeerien käyttö ulkorenkaiden uusien tai uudelleen pinnoitettujen kulutuspintojen ja/tai sivujen valmistukseen, t u n n e t t u siitä, että elastomeerit on valmistettu sekoittamalla yksi tai useampi reaktiokykyinen nestemäinen dieeniesipolymeeri, jossa funktionaalinen ryhmä on hydroksyyli-ryhmä ja jonka funktionaalisuusaste on 1,8 - 2,0, yksin tai yhdistelmänä yhden tai useamman bifunktionaalisen ei-dieenisen polymeerin, ei-funktionaalisen nestemäisen polymeerin tai alhaisen molekyylipainon omaavan bifunktionaalisen yhdisteen kanssa ja joka sisältää perusteellisesti sekoitettuna vahvistusaineita ja vulkanointi- eli

silloitusaineita, joita käytetään tavallisesti ulkorenkaiden vulkanoinnissa, bifunktionaalisen hiilivetyketjun pidennysyhdisteen kanssa, jonka bifunktionaalinen struktuuri on isosyanaatti, sellaisessa määrässä, että valmiissa seoksessa hiiliketjun pidennysyhdisteen reaktiokykyisten ryhmien lukumäärän suhde reaktiokykyisen nestemäisen esipolymeerin tai esipolymeerien reaktiokykyisten ryhmien lukumäärään on 1, ja saattamalla mainittu seos ensimmäisessä vaiheessa lämpötilaan  $20-125^{\circ}\text{C}$ , jolloin aikaansaadtiin ainoastaan esipolymeerin hiilivetyketjun pidennys, ja toisessa vaiheessa lämpötilaan yli  $140^{\circ}\text{C}$  ensimmäisessä vaiheessa saadun tuotteen silloittamiseksi eli vulkanoimiseksi.

## Patentkrav

1. Framställning av vulkaniserade elastomerer, k ä n n e t e c k n a t därav, att en eller flera reaktiva vätskeformiga dienförpolymerer, vari den funktionella gruppen utgörs av en hydroxylgrupp och vilka har en funktionalitetsgrad av 1,8-2,0, ensamma eller i kombination med en eller flera bifunktionella icke-dieniska polymerer, icke-funktionella vätskeformiga polymerer eller bifunktionella polymerer med låg molekyylvikt och vilka innehåller intimt blandade förstärkningsämnen och vulkaniserings- eller tvärbindningsämnen, vilka används vanligen vid vulkanisering av ytterdäck, blandas med en bifunktionell kolvätekedjan förlängande förening, vars bifunktionella struktur utgörs av ett isocyanat, i en sådan mängd att i den färdiga blandningen förhållandet av antalet av den kolvätekedjan förlängande föreningens reaktiva grupper till antalet av den reaktiva vätskeformiga förpolymerens eller förpolymerernas reaktiva grupper är 1, och att nämnda blandning bringas i det första steget till en temperatur av 20 - 125°C, varvid endast förlängning av kolvätekedjan i förpolymeren åstadkommes och i det andra steget till en temperatur över 140°C för tvärbindning eller vulkanisering av den i det första steget erhållna produkten.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den reaktiva vätskeformiga dienförpolymeren har en molekylvikt av 1000 - 20 000.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den reaktiva vätskeformade dienförpolymeren utgörs av en hydroxylerad sampolymer av butadien och styren och att den kolvätekedjan förlängande föreningen utgörs av ett di-isocyanat.

4. Användningen av vulkaniserade elastomerer för tillverkning av nya eller regummerade slitytor och/eller sidor för ytterdäck, k ä n n e t e c k n a t därav, att elastomererna framställs genom att blanda en eller flera reaktiva vätskeformiga dienförpolymerer, vari den funktionella gruppen utgörs av en hydroxylgrupp och vilka har en funktionalitetsgrad av 1,8 - 2,0, ensamma eller i kombination med en eller flera bifunktionella icke-dieniska polymerer, icke-funktionella vätskeformiga polymerer eller bifunktionella polymerer med låg molekylvikt och vilka innehåller intimt blandade förstärkningsämnen och vulkaniserings- eller tvärbindningsämnen vilka används vanligen vid vulkanisering av ytterdäck,

med en bifunktionell kolvätekedjan förlängande förening vars bifunktionella struktur utgörs av ett isocyanat, i en sådan mängd att i den färdiga blandningen förhållandet av antalet av den kolvätekedjan förlängande föreningens reaktiva grupper till antalet av den reaktiva vätskeformiga förpolymerens eller förpolymerernas reaktiva grupper är 1, och att bringa nämnda blandning i det första steget till en temperatur av 20 - 125°C, varvid endast förlängning av kolvätekedjan i förpolymeren åstadkoms och i det andra steget till en temperatur över 140°C för tvärbindning eller vulkanisering av den i det första steget erhållna produkten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—