



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 279381

(22) Data zgłoszenia: 09.05.1989

(51) IntCl<sup>5</sup>:  
C08L 7/00  
C08L 19/00

CZYTELNIK  
OGÓLNY

(54)

**Mieszanka gumowa o wydłużonym czasie podwulkanizacji i zwiększonej przyczepności do tkanin kordowych**

(43)

Zgłoszenie ogłoszono:  
12.11.1990 BUP 23/90

(45)

O udzieleniu patentu ogłoszono:  
30.04.1993 WUP 04/93

(73)

Uprawniony z patentu:  
Instytut Odlewnictwa, Kraków, PL  
Dębickie Zakłady Opon Samochodowych  
"STOMIL", Dębica, PL

(72)

Twórcy wynalazku:  
Waldemar Wiktorski, Dębica, PL  
Zdzisław Chabowski, Dębica, PL  
Zbigniew Górny, Kraków, PL  
Romuald Boniecki, Kraków, PL

(57)

Mieszanka gumowa o wydłużonym czasie podwulkanizacji i zwiększonej przyczepności do tkanin kordowych składająca się z kauczuku naturalnego lub mieszaniny kauczuku naturalnego z syntetycznymi kauczukami poliizoprenowym, butadienowo-styrenowym i polibutadienowym, z 2–8 części wagowych tlenku cynku lub aktywatora zawierającego tlenek cynku, 0,5–2 części wagowych kwasu stearynowego, 0–8 części wagowych żywicy kumaronowo-indenowej i/lub kalafonii ekstrakcyjnej i/lub żywicy alkilofenyloformaldehydowej, 35–60 części wagowych sadzy półaktywnej typu FEF i/lub sadzy aktywnej typu HAF i/lub sadzy półaktywnej typu GPF, 1–4 części wagowych środka przeciwstarzeniowego, 0,7–1,5 części wagowych przyspieszacza, 1,5–3,5 części wagowych siarki, 0–0,5 części wagowych środka opóźniającego proces podwulkanizacji, **znamienna tym**, że na 100 części wagowych kauczuku naturalnego lub na 100 części wagowych mieszaniny kauczuku naturalnego z syntetycznymi kauczukami poliizoprenowym, butadienowo-styrenowym i polibutadienowym zawiera dodatkowo 2–25 części wagowych składnika stanowiącego mieszaninę składającą się z 93–97% tlenku krzemu, 0,9–1,5% tlenku glinu, 0,3–1% tlenku wapnia, 0,4–1,5% tlenku magnezu, 0,1–0,7% tlenku tytanu, 0,7–1% tlenku potasu, 0,2–0,4% tlenku sodu, 0,4–0,9% tlenku żelazowego, przy czym jako przyspieszacz zawiera przyspieszacz sulfonamidowy i/lub tiazolowy i/lub przyspieszacz z grupy guanidyn.

MIESZANKA GUMOWA O WYDŁUŻONYM CZASIE PODWULKANIZACJI I ZWIĘKSZONEJ  
PRZYCZEPNOŚCI DO TKANIN KORDOWYCH

Z a s t r z e ż e n i e    p a t e n t o w e

Mieszanka gumowa o wydłużonym czasie podwulkanizacji i zwiększonej przyczepności do tkanin kordowych składająca się z kauczuku naturalnego lub mieszaniny kauczuku naturalnego z syntetycznymi kauczukami poliizoprenowym, butadienowo-styrenowym i polibutadienowym, z 2-8 części wagowych tlenku cynku lub aktywatora zawierającego tlenek cynku, 0,5-2 części wagowych kwasu stearynowego, 0-8 części wagowych żywicy kumaronowo-indenowej i/lub kałafonii ekstrakcyjnej i/lub żywicy alkilofenyloformaldehydowej, 35-60 części wagowych sadzy półaktywnej typu FEF i/lub sadzy aktywnej typu HAF i/lub sadzy półaktywnej typu GPF, 1-4 części wagowych środka przeciwstarzeniowego, 0,7-1,5 części wagowej przyspieszacza, 1,5-3,5 części wagowych siarki, 0-0,5 części wagowej środka opóźniającego proces podwulkanizacji, z n a m i e n n a    t y m , że na 100 części wagowych kauczuku naturalnego lub na 100 części wagowych mieszaniny kauczuku naturalnego z syntetycznymi kauczukami poliizoprenowym, butadienowo-styrenowym i polibutadienowym zawiera dodatkowo 2-25 części wagowych składnika stanowiącego mieszaninę składającą się z 93-97 % tlenku krzemu, 0,9-1,5 % tlenku glinu, 0,3-1 % tlenku wapnia, 0,4-1,5 % tlenku magnezu, 0,1-0,7 % tlenku tytanu, 0,7-1 % tlenku potasu, 0,2-0,4 % tlenku sodu, 0,4-0,9 % tlenku żelazowego, a przy czym jako przyspieszczacz zawiera przyspieszczacz sulfonamidowy i/lub tiazolowy i/lub przyspieszczacz z grupy guanidyn.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka gumowa o wydłużonym czasie podwulkanizacji i zwiększonej przyczepności do tkanin kordowych.

Na konstrukcję opony składa się szereg elementów, z których każdy spełnia określoną rolę mającą wpływ na jej parametry eksploatacyjne, przy czym do podstawowych elementów zalicza się osnowę opony. Osnowa jest zbudowana zazwyczaj z kilku warstw nagumowanej tkaniny kordowej i tworzy szkielet opony, który powinien odpowiadać wysokim wymaganiom w zakresie odporności na przenoszone obciążenia, a więc wysokie ciśnienie wewnętrzne w oponie i odkształcenia, a także na temperaturę powstającą podczas toczenia się opony. Z tych też względów mieszanki gumowe do gumowania tkanin kordowych, zwane także mieszankami nakładowymi, winny się charakteryzować niską histerezą oraz znaczną wytrzymałością zmęczeniową w warunkach ciągłych odkształceń dynamicznych toczonej się opony, a jednocześnie powinny odznaczać się dużą odpornością na starzenie termiczne oraz na rozdzieranie. Ponadto podczas eksploatacji opony na granicy guma - tkanina kordowa działają znaczne naprężenia ścinające, dlatego też mieszanki gumowe do gumowania tkanin kordowych winny dodatkowo charakteryzować się dużą przyczepnością do tychże tkanin, zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Na uzyskanie dobrych własności mieszank i gotowych wyrobów ma wpływ czas podwulkanizacji, im dłuższy, tym własności lepsze.

W znanych mieszankach gumowych w celu przedłużenia czasu podwulkanizacji stosuje się dodatek rezorcyny, sześciometylenoczweroaminy lub rezotropiny.

Znane mieszanki gumowe w skład których wchodzi: 0-70 części wagowych kauczuku naturalnego, 0-70 części wagowych kauczuku butadienowo-styrenowego, 0-40 części wagowych kauczuku polibutadienowego, 0,5-3 części wagowych kwasu stearynowego, 3-7 części wagowych tlenku cynku, 0,5-6 części wagowych żywicy kumarowej, 1-3 części wagowych środka przeciwstarzeniowego, 3-15 części wagowych zmiękczacza, 40-60 części wagowych sadzy, 0,7-1,5 części wagowych przyspieszacza procesu wulkanizacji, 2-4 części wagowych siarki, 0-1,5 części wagowych sześciometylenoceteroaminy i 0-0,5 części wagowej środka opóźniającego proces wulkanizacji, posiadają czas podwulkanizacji Mooneya  $t_5$  w  $130^{\circ}\text{C}$ / poniżej 8 minut, a dodatek do 3 części wagowych rezorcyny wydłuża czas podwulkanizacji do 8-13 minut.

Rezorcyna wydłuża czas podwulkanizacji ale jednocześnie powoduje utratę kleistości konfekcji nagumowanych tkanin kordowych podczas ich magazynowania. Ponadto rezorcyna w podwyższonej temperaturze, a więc w czasie sporządzania mieszanek i w czasie ich przetwarzania sublimuje, wywołując przykre podrażnienia skóry, oczu i dróg oddechowych. Czas podwulkanizacji nie przekraczający 13 minut jest niejednokrotnie niewystarczający do uzyskania pożądanych własności wyrobów.

Mieszanka gumowa o wydłużonym czasie podwulkanizacji i zwiększonej przyczepności do tkanin kordowych według wynalazku ma następujący skład: Na 100 części wagowych kauczuku naturalnego lub na 100 części wagowych mieszaniny kauczuku naturalnego z syntetycznymi kauczukami: poliizoprenowym, butadienowo-styrenowym i polibutadienowym zawiera 2-8 części wagowych tlenku cynku lub aktywatora zawierającego tlenek cynku, 0,5-2 części wagowych kwasu stearynowego, 0-8 części wagowych żywicy kumaronowo-indenowej i/lub kalafonii ekstrakcyjnej i/lub żywicy alkilofenyloformaldehydowej, 35-60 części wagowych sadzy półaktywnej typu FEP i/lub sadzy aktywnej typu HAF i/lub sadzy półaktywnej typu GPF, 2-20 części wagowych zmiękczacza, 1-4 części środka przeciwstarzeniowego lub mieszaniny środków przeciwstarzeniowych, 0,7-1,5 części wagowej przyspieszacza sulfonamidowego i/lub przyspieszacza tiazolowego i/lub przyspieszacza z grupy guanidyn, 1,5-3,5 części wagowych siarki, 0-0,5 części wagowej środka opóźniającego proces podwulkanizacji oraz dodatkowo 2-25 części wagowych składnika przedłużającego czas podwulkanizacji, którym jest mieszanina składająca się z 93-97 % tlenku krzemu, 0,9-1,5 % tlenku glinu, 0,3-1 % tlenku wapnia, 0,4-1,5 % tlenku magnezu, 0,1-0,7 % tlenku tytanu, 0,7-1 % tlenku potasu, 0,2-0,4 % tlenku sodu oraz 0,4-0,9 % tlenku żelazowego.

Mieszanka gumowa według wynalazku charakteryzuje się czasem podwulkanizacji Mooneya 15 do 22 minut i przyczepnością do kordu równą 56-81 N, przy przyczepności 48-55N znanych mieszanek. Przykłady składu mieszanki gumowej według wynalazku.

**P r z y k ł a d I.** Mieszanka gumowa zawiera 50 części wagowych syntetycznego kauczuku poliizoprenowego, 22 części wagowe kauczuku butadienowo-styrenowego o nazwie handlowej Ker 1500, 33 części wagowe kauczuku polioutadienowego, 6 części wagowych aktywatora wulkanizacji 1,4 części wagowej kwasu stearynowego, 2 części wagowe kalafonii ekstrakcyjnej, 3 części wagowe żywicy kumaronowo-indenowej, 42 części wagowe sadzy półaktywnej, 12 części wagowych zmiękczacza, 1,2 części wagowej 2-naftyloaminy, 1,1 części wagowej środka przeciwstarzeniowego, 0,8 części wagowej przyspieszacza wulkanizacji, 2,9 części wagowych siarki oraz 5 części wagowych składnika stanowiącego mieszaninę 95,5% tlenku krzemu, 1,3% tlenku glinu, 0,5% tlenku wapnia, 0,6% tlenku magnezu, 0,2% tlenku tytanu, 0,3% tlenku sodu, 1% tlenku potasu i 0,6% tlenku żelazowego. Składniki te miesza się w znany sposób na walcierce lub w mieszarce zamkniętej.

Mieszanka ma następujące własności:  
 czas podwulkanizacji Mooneya  $t_5$  w  $130^{\circ}\text{C}$ /  
 wytrzymałość na rozciąganie  
 wydłużenie względne w chwili zerwania  
 moduł 300 %

- 19 minut  
 - 14 MPa  
 - 550 %  
 - 6,1 MPa

|   |           |
|---|-----------|
| twardość w skali Shore'a  | - 49°Sh   |
| rozdzierność  | - 34 kN/m |
| przyczepność do tkaniny kordowej według metody H  | - 56 N    |
| % zachowania wytrzymałości na rozciąganie po starzeniu cieplno-tlenowym, po 72 godz. w temperaturze 100°C | - 53 %    |
| % zachowania wydłużenia względnego po starzeniu cieplno-tlenowym, po 72 godz. w temp. 100°C               | - 35 %    |

**P r z y k ł a d II.** Mieszanka gumowa zawiera: 50 części wagowych syntetycznego kauczuku poliizoprenowego, 33 części wagowe kauczuku polibutadienowego, 22 części wagowe kauczuku butadienowo-styrenowego, 4 części wagowe tlenku cynku, 1,4 części wagowe kwasu atearynowego, 2 części wagowe kalafonii ekstrakcyjnej, 3 części wagowe żywicy kumaronowo-indenowej, 42 części wagowych zmiękczacza, 1,2 części wagowych 2-naftyloaminy, 1,1 części wagowej środka przeciwstarzeniowego, 0,8 części wagowej przyspieszacza wulkanizacji, 10 części wagowych składnika stanowiącego mieszaninę 95,5 % tlenku krzemu, 1,3 % tlenku glinu, 0,5 % tlenku wapnia, 0,6 % tlenku magnezu, 0,2 % tlenku tytanu, 0,3 % tlenku potasu, 1 % tlenku sodu i 0,6 % tlenku żelazowego. Składniki te miesza się w znany sposób na walcach lub w mieszarce zamkniętej.

|  |            |
|--|------------|
| Mieszanka posiada następujące własności:   |            |
| czas podwulkanizacji Mooneya / $t_5$ w 130°C/  | - 19 minut |
| wytrzymałość na rozciąganie  | - 15 MPa   |
| wydłużenie względne w chwili zerwania  | - 590 %    |
| moduł 300 %  | - 5,7 MPa  |
| twardość w skali Shore'a   | - 50°Sh    |
| rozdzierność   | - 37 kN/m  |
| przyczepność do tkaniny kordowej według metody H   | - 65 N     |
| % zachowania wytrzymałości na rozciąganie po starzeniu cieplno-tlenowym po 72 godz w temp. 100°C | - 56 %     |
| % zachowania wydłużenia względnego po starzeniu cieplno-tlenowym po 72 godz w temp 100°C         | - 36 %     |

**P r z y k ł a d III.** Mieszanka gumowa zawiera: 53 części wagowe syntetycznego kauczuku poliizoprenowego, 23 części wagowe kauczuku butadienowo-styrenowego, 24 części wagowe kauczuku polibutadienowego, 4 części wagowe tlenku cynku, 1,5 części wagowych kwasu stearynowego, 3 części wagowe żywicy kumaronowo-indenowej, 2 części wagowe kalafonii ekstrakcyjnej, 1,2 części wagowych 2-naftyloaminy, 1,2 części wagowej środka przeciwstarzeniowego, 10 części wagowych zmiękczacza, 39 części wagowych sadzy półaktywnej, 0,9 części przyspieszacza, 2,7 części wagowej siarki oraz 20 części wagowych mieszaniny składającej się z 96,5 % tlenku krzemu, 1 % tlenku glinu, 0,4 % tlenku wapnia, 0,5 % tlenku magnezu, 0,1 % tlenku tytanu, 0,8 % tlenku potasu, 0,2 % tlenku sodu, i 0,5 % tlenku żelazowego. Składniki te miesza się w znany sposób na walcach lub mieszarce zamkniętej.

|   |            |
|---|------------|
| Mieszanka gumowa ma następujące własności:  |            |
| czas podwulkanizacji Mooneya / $t_5$ w 130°C/   | - 17 minut |
| wytrzymałość na rozciąganie   | - 16,3 MPa |
| wydłużenie względne w chwili zerwania   | - 680 %    |
| moduł 300 %   | - 4,5 MPa  |
| twardość w skali Shore'a  | - 48°Sh    |
| rozdzierność  | - 36 kN/m  |
| przyczepność do tkaniny kordowej według metody H  | - 60 N     |
| % zachowania wytrzymałości na rozciąganie po starzeniu cieplno-tlenowym po 72 godz. w 100°C | - 57 %     |
| % zachowania wydłużenia względnego po 72 godz. po starzeniu cieplno-tlenowym w 100°C.       | - 36 %     |