

ČESKOSLOVENSKA  
SOCIALISTICKA  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

235194

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 K 5/51  
C 08 K 5/34  
C 08 K 5/13  
C 08 L 7/00  
C 08 L 11/00

(22) Prihlásené 20 01 84  
(21) (PV 475-84)

(40) Zverejnené 31 08 84

(45) Vydané 15 02 87

(75)  
Autor vynálezu

HUMPLÍK ANTONÍN ing., BRATISLAVA, VOEROEŠ VILIAM ing., PRAHA,  
ORLÍK IVO ing., HOLČÍK JÁN ing. CSc., KAČÁNI STANISLAV ing. CSc.,  
BRATISLAVA

### (54) Stabilizačná kompozícia pre vulkanizáty

1

Vynález sa týka stabilizačnej kompozície pre vulkanizáty z prírodného a/alebo syntetických kaučukov, obsahujúcej tris( $\alpha$ -metylbenzylfenyl)fosfit,  $\alpha$ -metylbenzylfenol a 2-merkaptobenzimidazol.

V súčasnosti sa rieši požiadavka na vysokú termooxidačnú stabilitu vulkanizátov z prírodných a/alebo syntetických kaučukov pri zachovaní ich svetelnej stability používaním stabilizátorov, najmä zo skupiny fenolov. Napriek vyskej stabilizačnej účinnosti týchto zlúčenín je však ich používanie limitované obmedzenou dostupnosťou. Schodnejšou cestou k dosiahnutiu zlepšenej termooxidačnej stálosti-stability vulkanizátov proti termooxidačnému stárnutiu s tým aj životnosti výrobku využitie synergického efektu niektorých zmesí stabilizátorov.

Tak napríklad Čs. AO 165 480 je chránená kombinácia aralkylfenolu a 2-merkaptobenzimidazolu.

Od danej prísady sa navyše vyžaduje aj dobrá spracovateľnosť daná vhodnou finálnou úpravou a solídna skladovateľnosť, nakoľko súčasné požiadavky na hygienu práce a bezproblémovú manipuláciu s produkтом sú stále vyššie.

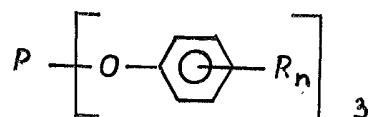
Uvedené nároky na stabilizačnú prísadu splňa stabilizačná kompozícia pre vulkanizáty z prírodného a/alebo syntetických kauču-

2

kov na báze 2-merkaptobenzimidazolu a  $\alpha$ -metylbenzylfenolu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že stabilizačná kompozícia obsahuje

25 až 40 % hmotnostných tris( $\alpha$ -metylbenzylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I



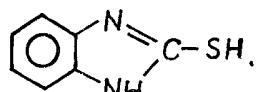
(II)

v ktorom

R-n znamená  $\alpha$ -metylbenzyl a

n znamená celé číslo 1 až 3

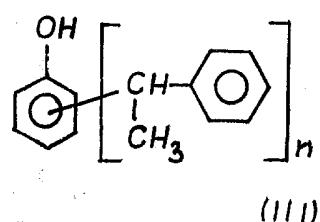
15 až 30 % hmotnostných 2-merkaptobenzimidazolu vzorca II



(III)

30 až 60 % hmotnostných  $\alpha$ -metylbenzylfenolu vzorca III

235194



v ktorom

**n** znamená celé číslo 1 až 3, podľa potreby upravené vhodným inertným plnidlom s výhodou anorganickým hydratovaným kysličníkom kremičitým, pri obsahu účinnej látky 40 až 70, s výhodou 50 až 65 % hmotnostných, ktoré sa pridáva k vulkanizovanej zmesi v množstve 0,5 až 5,0, s výhodou 1,0 až 3,0 hmotnostné diely stabilizátora pri dávkovaní na účinnú látku, na 100 hmotnostných dielov elastoméru.

Stabilizačná kompozícia sa používa spolu s bežnými urýchlovačmi vulkanizácie, ako sú napríklad guanidíny, tiazoly, tiurány diiocarbamáty a pod.

Použitie stabilizačnej kompozície podľa vynálezu má mnohé výhody. Vzhľadom na to, že ide o pevnú látku a navýše v neprášivej úprave, možno využiť pre prípravu surových kaučukových zmesí polo- alebo plnoautomatické dávkovanie, čo podstatne zlepšuje hygienu pracovného prostredia.

Nakoľko stabilizačná kompozícia podľa vynálezu vykazuje vyššie antioxidačné účinky ako skôr používaná binárna kombinácia a podstatne vyššie, ako pri použití samotných zložiek, získajú sa jej aplikáciou vulkanizátu so zvýšenou odolnosťou proti termooxidačnému stárnutiu.

Tab. č. 1

Stabilizátor (zastúpenie v hmotn. dieloch)

$\alpha$ -metylbenzyl fenol  
2-merkaptobenzimidazol  
tris( $\alpha$ -metylbenzyl fe-  
nyl)fosfit

Z hľadiska praktického uplatnenia je možné pripraviť zmesný stabilizátor, spolu s inertným nosičom, v práškovej forme a neprášivej úprave, ktorý je podstatne efektívnejší ako používané binárna kombinácia.

Stabilizačná kompozícia samotná, popripane s ďalším antidegradantom, sa zapracováva do kaučukovej zmesi bežnými spracovateľskými postupmi ako iné prísady.

Vlastnosti surových zmesí a vulkanizátov boli sledované a hodnotené bežnými testami, používanými v technológiu kaučuku a gumeny.

Ďalej sú uvádzané príklady praktického u-skutočnenia vynálezu.

#### Príklad 1

Vulkanizát, pripravený z prírodného kaučuku podľa nasledujúcej receptúry.

#### hmotnostné diely

prírodný kaučuk, druh SMR-L	100
kysl. zinočnatý	5,0
stearín	1,0
sadze, typ HAF	35
síra	2,25
N-cyklohexyl-2-benztiazolsulfénamid	0,7

a obsahujúci vždy 1,5 hmot. diely stabilizátoru, bol pripravený lisovaním do optima pri 145 °C.

Vulk. charakteristiky zmesí, ktoré sa sledovali podľa metodiky fy MONSANTO pri 145 °C, neboli prípadom stabilizačnej kompozície ovplyvnené.

	Stabilizačné systémy				
	1	2	3	4	5
$\alpha$ -metylbenzyl fenol	50	45	40	20	70
2-merkaptobenzimidazol	15	25	30	30	30
tris( $\alpha$ -metylbenzyl fe- nyl)fosfit	35	30	30	50	—

Získané výsledky sú koncentrované v tabuľke vo forme závislosti zmeny pevnosti v tahu od doby stárnutia. Pevnosť v tahu je u daného typu kaučuku veličinou, ktoré sa v priebehu stárnutia mení najvýraznejšie.

Priebeh stárnutia vulkanizátov sa sledoval na základe zmeny základných tahových vlastností, elasticity a tvrdosti po stárnutí skúšobných teliesok v prúde horúceho vzduchu pri teplote 90 °C metódou podľa GEER-a (ČSN 62 15 21) po dobu 1, 3, 5 a 7 dní.

Tabuľka č. 2

Priebeh stárnutia zmesí z prírodného kaučuku, obsahujúcich dané stabilizačné systémy  
90 °C

Parameter	Stabilizačný systém				
	1	2	3	4	5
<b>zvyšková pevnosť v tahu (%)</b>					
1 deň	25	64	61	66	55
3 dni	17	56	56	62	51
5 dní	10	34	35	46	33
Praktickým využitím vyšeuvedených výsledkov je zmesný stabilizátor v práškovej forme a neprášivej úprave, pripravený na základe kombinácie stabilizátorov podľa vzorcov I až III, uvedených v úvode.					
<b>hmotnostné diely</b>					
27 $\alpha$ -metylbenzylfenol			kysličník zinočnatý	5,0	
18 2-merkaptobenzimidazol			kysličník titaničitý	10,0	
20 tris ( $\alpha$ -metylbenzyl) fenylfosfit			svetlé minerálne plnidlo	90,0	
35 hydratovaný kysličník kremičitý			parafín	3,0	
			dietylén tiomočovina	1,0	
			2,2'-dibenzotiazoldisulfid	0,5	
a obsahujúci vždy 2,0 hmotnostné diely stabilizátoru, pri dávkovaní na účinnú látku, bol pripravený lisovaním do optima pri 160 stupňov Celsia.					

**Príklad 2**

Vulkanizát z chlóroprénového kaučuku podľa nasledujúcej receptúry

hmotnostné diely

chlóroprénový kaučuk, druh WRT	100,0
kyselina stearová	0,5
kysličník horečnatý	4,0

6. stabilizačná kompozícia, ktorej zloženie je uvedené na konci príkladu 1.
7. zmesný stabilizátor, pozostávajúci z 49 hmotnostných dielov arelkylovaného fenolu, 21 hmotnostných dielov 2-merkaptobenzimidazolu a 30 % inertného nosiča.

Pri zachovaní vulkanizačných charakteristik ako u nechránenej zmesi, sa dosiahli nasledujúce hodnoty vlastností vulkanizátov.

**Tabuľka č. 3**

Vlastnosti vulkanizátov z CR kaučuku po termooxidačnom stárnutí

Parameter	Stabilizačný systém		
	6	7	
<b>zvyšková tažnosť (%), expozícia 120 °C</b>			
1 deň	39	80	81
3 dni	10	66	52
5 dní	7	39	28
<b>dynamická únava</b>			
podľa de Mattia (kc)	3,2	14,4	8,1
7 dní/70 °C (kc)	2,9	8,3	3,9

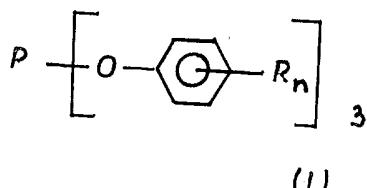
Účinnosť stabilizačného systému sa hodnotila na základe vlastnosti, ktorá sa u vulkanizátov z chlórprénového kaučuku mení najvýraznejšie tažnosť.

Vulkanizát obsahujúci predmetnú stabili-

začnú kompozíciu, so stupňom zafarbenia, nadobudnutým po expozícii pod zdrojom ultrafialového žiarenia, neodlišuje od stupňa zafarbenia nechráneného vulkanizátu.

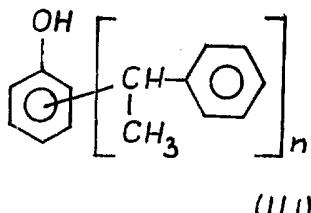
## P R E D M E T V Y N A L E Z U

Stabilizačná kompozícia pre vulkanizáty z prírodného a/alebo syntetických kaučukov na báze  $\alpha$ -metylbenzylfenolu a 2-merkaptobenzimidazolu, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 25 až 40 % hmotnostných tris ( $\alpha$ -metylbenzylfenyl)fosfitu obecného vzorca I



v ktorom R znamená  $\alpha$ -metylbenzyl a n znamená celé číslo 1 až 3, 15 až 30 % hmotnostných 2-merkaptobenzimidazolu vzorce II

a 30 až 60 % hmotnostných  $\alpha$ -metylbenzylfenolu vzorca III



v ktorom n znamená celé číslo 1 až 3.