



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239744

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 31 03 84
(21) PV 2463-84

(51) Int. Cl.⁴

C 09 J 3/12
C 08 L 7/00
C 08 L 9/00
C 08 K 5/17

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

POSTAVA MIROSLAV, TOPOLNÁ; PODEŠVA MILAN ing., GOTTFALDOV;
FIEDLER ALFRÉD, LUKOVEČEK; ĎURIŠ ŠTEFAN ing. ČSc., PÚCHOV

(54) Kaučukové směsi s vysokou adhezí k mosazi nebo pomosazenému povrchu

Předmětem vynálezu jsou speciální kaučukové směsi, umožňující dosáhnout po jejich zvulkanizování při zvýšené teplotě vysokou adhezí k mosazi nebo pomosazenému povrchu. Adheziivních účinků těchto směsí je dosaženo použitím předpolykondenzované termoreaktivní pryskyřice a donoru formaldehydu nebo metylénu, které se spolu s plnivem, vulkanizačními přísadami a dalšími obvyklými gumárenskými chemikáliemi vmíchají do příslušného elastomeru nebo do kombinace elastomerů při teplotě do 120 °C. Vynález je možno použít především při výrobě pneumatik, hadic nebo klínových řemenů, vyztužených pomosazeným ocelovým kordem. Lze ho použít rovněž při výrobě dopravních pásů s pomosazenými ocelovými lany, případně dalších gumárenských výrobků, které jsou vyztuženy mosaznými nebo pomosazenými kovovými materiály.

Především vyniká jeho speciální kaučuková směs s vysokou adhezí k mosazi nebo pomosazenému povrchu, která je dosažena po jejího navulkanizování na kovový povrch.

V posledních letech se značně rozšířilo vyztužování některých gumárenských výrobků, jako jsou pneumatiky, hadice a klínové řemeny, ocelovými kordem. Tento vyztužný materiál se ve stále větší míře prosazuje před klasickými textilními materiály z viskózy, bavlny nebo polyamidu.

Pro zvýšení soudržnosti s kordem se ocelový kord opatřuje nánosem mosazi, nejčastěji složené ze 65 až 68 % mědi a z 25 až 28 % zinku. Toto složení mosazi dává nejlepší adhezivní vlastnosti ke kaučukové směsi. V uvedeném složení je účel adheze ovlivněn již jen tloušťkou náosu a charakterem mosazné vrstvy.

Vliv těchto veličin je dnes již v podstatě znám a vyztužené materiály jsou opatřovány nánosem, zaručujícím dosažení nejvyšších adhezivních schopností. Základní jiná situace je v otázce skladby adhezivní kaučukové směsi, určené ke spojení s pomosazeným povrchem. Zde se gumárenští výrobci snaží neustálým vývojem o sestavení receptury adhezivní směsi, která zabezpečí dosažení nejlepších soudržností s mosazným povrchem a zároveň splňuje i nároky technologické, ekonomické a zdravotně - hygienické.

V současné době jsou známy a běžně používány adhezivní systémy na bázi rezorcinaldehydových pryskyřic, rezorcinalaninových pryskyřic, kobaltových sloučenin nebo systémy obsahující kombinaci pryskyřic a kobaltových solí, dále pak směsi se zvýšenou koncentrací síry.

Každý z těchto adhezivních systémů má své specifické přednosti i nedostatky a výrobce proto volí takový adhezivní systém, který nejlépe vyhovuje jeho výrobním a ekonomickým podmínkám a možnostem. V této souvislosti je však možno konstatovat, že nejčastěji jsou používány kaučukové směsi obsahující adhezivní systém na bázi rezorcinaldehydových pryskyřic, označovaný v technické praxi symbolem HRH.

Systém je tvořen rezorcínem, hexametyléntetramínem a aktivní kyselinou křemičitou. Pro snadné vmíchávání do kaučukových směsí jsou tyto základní látky upravovány dalšími přísadami, zabezpečujícími dobrou disperzi, která rovněž kladně ovlivňuje výslednou adhezi. Uvedený systém vykazuje poměrně vysoké hodnoty soudržnosti, a to i po tepelném stárnutí a nebo po převulkanizování směsi.

Určitým nedostatkem systému HRH je velmi nízká tepelná hranice zpracovatelnosti kaučukové adhezivní směsi, neboť reaktivita obou složek pryskyřice je silně závislá na teplotě.

Reakce vzniku pryskyřice nastává velmi prudce již mezi 90 až 100 °C a tak teplota při míchání a zpracovávání směsi nesmí překročit hranici 90 °C. V praxi se vyžaduje teplota pokud možno co nejnižší.

Tento požadavek však celá řada gumárenských podniků nemůže běžně splnit bez speciálních míchacích a zpracovatelských zařízení a bez mimořádných technologických opatření a postupů. Závažným nedostatkem systému HRH je rovněž tvorba amoniaku, který se odštěpuje, v průběhu vulkanizace adhezivní směsi, kdy nastává mimo jiné i polykondenzace mezi rezorcínem a formaldehydem.

Amoniak pak působí jako silné korozivní činidlo na pomosazený ocelový kord, zejména pak v místech kde nedošlo k dokonalému zatečení kaučukové směsí. Zanedbatelná není dále ani tvorba exhalátů unikajících při zpracovávání adhezivní směsi, neboť je prokázáno, že tyto exhaláty mají toxický účinek na pracovní obsluhu.

Při použití kaučukové směsi s adhezivním systémem obsahujícím rezorcín, hexametoxymetylmelamin nebo jiný donor metylénových skupin a aktivní kyselinu křemičitou, označovaný v technické praxi značkou RFS, se zvýší sice hranice tepelné zpracovatelnosti směsi na 115 °C a vyloučí se vznik amoniaku, nedosáhneme však tak vysokých hodnot soudržnosti jako při systému HRH.

Tato skutečnost byla prokázána řadou experimentálních prací, zabývajících se srovnáváním obou systémů z hlediska hodnot adheze. Kaučukové adhezivní směsi s kobaltovou přísadou nebo se zvýšeným obsahem síry vykazují při srovnání se systémy HRH a RFS podstatně větší pokles adheze po tepelném stárnutí nebo po převulkanizování směsi.

U systému se zvýšenou koncentrací síry dochází navíc ke zvýšenému vykvétání síry na povrch směsi, což se negativně projevuje sníženou konfekční lepivostí u pogumovaných konfekčních polotovarů. Při použití kaučukových směsí s kombinovaným adhezivním systémem, obsahujícím pryskyřici a kobaltovou sloučeninu, jsou přebírány některé uvedené nedostatky systému kobaltového, HRH a nebo RFS.

Míra nedostatků je pak závislá na typu použité pryskyřice nebo kobaltové sloučeniny a na jejich vzájemnému poměru v kaučukové směsi.

Uvedené nedostatky se odstraní při použití kaučukové směsi podle vynálezu, kterou se dosáhne vysoké adheze k mosazi nebo pomosazenému povrchu a která je připravena na bázi přírodního, izoprenového, butadienového, butadienstyrenového kaučuku nebo jejich kombinace obsahující dále plniva, vulkanizační přídady a další gumárenské chemikálie, do níž je vmícháno 2 až 6 hmotnostních dílů předpolykondenzované termoreaktivní fenolformaldehydové pryskyřice a 0,4 až 2 hmotnostní díly hexametyléntetraminu nebo hexametoxymetylmelaminu na 100 hmotnostních dílů kaučuku.

Kaučuková směs obsahující uvedené adhezivní prostředky se nevulkanizuje při zvýšené teplotě na pomosazený ocelový kord čímž se dosáhne vysoké soudržnosti mezi pryží a kovem.

Při použití kaučukové směsi podle vynálezu se dosáhne hranice tepelné zpracovatelnosti kaučukové směsi do 120 °C. Tato hranice umožní přípravu i zpracování směsi v běžných provozních podmínkách na běžně používaných výrobních a zpracovatelských zařízeních.

Při experimentálních laboratorních zkouškách, při kterých byla určována tepelná hranice zpracovatelnosti pryskyřice v temperované sušárně při různých teplotách, bylo například zjištěno, že pryskyřice začíná sítovat při teplotě 120 °C až po 20 minutách temperace a při teplotě 130 °C je vytvrzena až po 20 minutách.

Při teplotách nižších jak 120 °C nebylo sítování pryskyřice zjištěno ani po 30 minutách temperace jejího roztoku v průmyslovém lihu. Další výhodou je podstatné snížení vývinu amoniaku v průběhu vulkanizace směsi, než je tomu u systému HRH.

Tato významná přednost je způsobena tím, že předpolykondenzovaná fenolformaldehydová pryskyřice je předsítována do lineární struktury již při vlastní výrobě a proto odsítování do prostorové struktury vyžaduje 3 až 5 x méně donoru formaledehydu, než u pryskyřice na bázi rezorcínu. Větší část amoniaku se tedy odštěpí při výrobě předpolykondenzované fenolformaldehydové pryskyřice mimo kaučukovou směs.

Z tohoto důvodu vykazují kaučukové směsi s předpolykondenzovanou fenolformaldehydovou pryskyřicí podstatně nižší korozivní účinky na pomosazený ocelový kord, než směsi se systémem HRH. U kaučukových směsí podle vynálezu, obsahujících donor metylénových skupin se dosáhne vyšších hodnot soudržnosti, než u adhezivních směsí se systémem RFS.

Vyšší hodnoty adheze se dají vysvětlit tím, že předpolykondenzace pryskyřice do lineární struktury se provádí při její přípravě formaldehydem, se kterým vykazují adhezivní směsi lepší výsledky adheze, než při použití donoru metylénových skupin.

Jednou z nejvýznamnějších předností adhezivního systému podle vynálezu je téměř zanedbatelná tvorba exhalátů při přípravě a zpracovávání směsí obsahujících tento systém. Tato vlastnost je právě dána lineární strukturou pryskyřice a ta zabráňuje až do teploty 120 °C tvorbě pryskyřičných exhalátů, což je důležité z hygienicko-zdravotního hlediska.

Praktické provedení adhezivních kaučukových směsí podle vynálezu ilustrují následující příklady.

P ř í k l a d 1

Z přírodního kaučuku byl zamíchán základ směsi tohoto složení:

Přírodní kaučuk	100,0 hmot. dílů
Kyselina stearová	0,5 hmot. dílů
Oxid zinečnatý	8,0 hmot. dílů
Aromatický olej	2,0 hmot. dílů
Saze HAF	60,0 hmot. dílů
Antioxydant	2,0 hmot. dílů
Kyselina křemičitá	5,0 hmot. dílů
Sulfenamidový urychlovač	0,8 hmot. dílů
Síra N	4,0 hmot. dílů

Směs byla zamíchána ve větším množství a rozdělena na 5 stejných váhových dílů. Do jednotlivých dílů pak byly domíchány adhezivní přísady v tomto množství:

	směs č. 1	č. 2	č. 3	č. 4	č. 5
Rezorcín	2,5	-	-	-	-
Hexametyléntetramín	1,5	0,4	0,5	0,8	1,0
Fenolform. pryskyřice	-	3,5	5,0	5,0	6,0

Dávkování adhezivních přísad je uvedeno hmotnostních dílech na 100 hmotnostních dílů kaučuku v základu směsi. Ze směsí č. 1 až č. 5 byly připraveny zkušební tělesa pro zkoušku adheze metodou ASTM D 2229 - 75.

Adheze byla sledována na pomosazeném ocelovém kordu konstrukce 7 x 4 x 0,22 + 1 na pracovní délce 25 mm. Vzorky byly vulkanizovány při teplotě 150 °C po dobu 25 a 45 minut. Vulkanizační doba 45 minut byla zvolena s ohledem na provozní podmínky při vulkanizaci pneumatik a doba 25 minut jako optimum vulkanizace. Při zkouškách byly naměřeny následující hodnoty soudržnosti v N.mm⁻¹:

	směs č. 1	č. 2	č. 3	č. 4	č. 5
vulkanizace 25 minut	55	48	50	53	52
vulkanizace 45 minut	50	50	54	54	55

P ř í k l a d 2

Do 5 vahově stejných dílů základu kaučukové směsi podle příkladu 1 byly domíchány adhezivní přísady v následujících množstvích:

	směs č. 6	č. 7	č. 8	č. 9	č. 10
Hexametylmelamin	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Fenolform. pryskyřice	2,0	2,5	3,8	5,0	6,0

Dávkování adhezivních přísad je opět uvedeno v hmotnostních dílech na 100 hmotnostních dílů kaučuku v základu směsi podle příkladu 1. Ze směsí byly připraveny zkušební tělesa pro laboratorní zkoušky soudržnosti metodou podle příkladu 1. Při zkouškách byly zjištěny následující hodnoty v $N \cdot mm^{-1}$.

	směs č. 6	č. 7	č. 8	č. 9	č. 10
vulkanizace 25 minut	35	44	48	52	52
vulkanizace 45 minut	36	46	47	53	51

Příklad 3

Z butadienového, butadienstyrenového a izoprenového kaučuku byly v laboratorním hnětacím stroji zamíchány při teplotě 105 až 115 °C kaučukové směsi následujícího složení:

	směs č. 11	č. 12	č. 13	
Butadienový kaučuk	100,0	-	-	hmot. díly
Butadienstyrenový kaučuk	-	100,0	-	hmot. díly
Izoprenový kaučuk	-	-	100,0	hmot. díly
Kyselina stearová	0,7	0,7	0,7	hmot. díly
Oxid zinečnatý	10,0	10,0	10,0	hmot. díly
Aromatický olej	4,0	4,0	4,0	hmot. díly
Saze HAF	65,0	65,0	65,0	hmot. díly
Antioxydant	2,0	2,0	2,0	hmot. díly
Kyselina křemičitá	6,0	6,0	6,0	hmot. díly
Sulfenamidový urychlovač	1,2	1,2	1,2	hmot. díly
Fenolform. pryskyřice	5,0	5,0	5,0	hmot. díly
Hexametyléntetramín	0,8	0,8	0,8	hmot. díly
Síra N	4,0	4,0	4,0	hmot. díly

Z výše uvedených kaučukových směsí byly připraveny zkušební vzorky při teplotě 150 °C a době vulkanizace 30 minut. Zkoušení bylo provedeno metodou podle příkladu 1. Při zkouškách byly naměřeny následující hodnoty adheze v $N \cdot mm^{-1}$:

	směs č. 11	č. 12	č. 13
vulkanizace 30 minut	45	49	51

Příklad 4

Z přírodního, butadienového, butadienstyrenového a izoprenového kaučuku byly v laboratorním hnětacím stroji zamíchány při teplotě 110 °C až 120 °C kaučukové směsi následujícího složení:

	směs č. 14	č. 15	č. 16	č. 17	
Přírodní kaučuk	60,0	70,0	40,0	50,0	hmot. díly
Butadienový kaučuk	-	30,0	-	20,0	hmot. díly
Butadienstyrenový kaučuk	40,0	-	-	-	hmot. díly
Izoprenový kaučuk	-	-	60,0	30,0	hmot. díly
Kyselina stearová	0,6	0,6	0,7	0,7	hmot. díly
Oxid zinečnatý	8,0	8,0	8,0	8,0	hmot. díly
Aromatický olej	3,0	3,0	3,0	3,0	hmot. díly
Saze HAF	60,0	60,0	60,0	60,0	hmot. díly
Antioxadant	1,5	1,5	1,5	1,5	hmot. díly
Kyselina křemičitá	6,0	6,0	6,0	6,9	hmot. díly
Sulfenamidový urychlovač	1,0	1,0	1,0	1,0	hmot. díly
Fenolform. pryskyřice	5,0	5,0	5,0	5,0	hmot. díly
Hexametyléntetramin	0,8	0,8	0,8	0,8	hmot. díly
Síra N	4,0	4,0	4,0	4,0	hmot. díly

Z těchto kaučukových směsí byly připraveny zkušební tělesa pro zkoušky adheze metodou ASTM D 2229-75. Zkušební tělesa byla vulkanizována při teplotě 150 °C po dobu 30 minut. Při trhacích zkouškách byly naměřeny následující hodnoty v N.mm⁻¹:

	směs č. 14	č. 15	č. 16	č. 17
vulkanizace 30 minut	55	52	54	54

Obecně lze použít celou řadu dalších variant adhezivních směsí, uvedené příklady proto nelze považovat za omezení rozsahu tohoto vynálezu.

Vynález je možno použít při výrobě pneumatik, hadic nebo klínových řemenů, vyztužených pomosazeným ocelovým kordem. Lze ho též použít při výrobě dopravních pásů, jejichž kostru tvoří pomosazená ocelová lana.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kaučukové směsi s vysokou adhezí k mosazi nebo pomosazenému povrchu, připravené na bázi přírodního, butadienového, izoprenového, butadienstyrenového kaučuku nebo jejich kombinace, obsahující plniva, vulkanizační prostředky a další gumárenské přísady, vyznačené tím, že obsahují 2 až 6 hmotnostních dílů předpolykondenzované termoreaktivní fenolformaldehydové pryskyřice a 0,4 až 2 hmotnostní díly hexametyléntetraminu nebo hexametylmetylmelamínu na 100 hmotnostních dílů kaučuku.