



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205837
(11) (B₁)

(22) Prihlásené 23 03 79
(21) (PV 1923-79)

(40) Zverejnené 29 08 80
(45) Vydané

(51) Int. Cl.³
B 29 H 7/20

(75)

Autor vynálezu

DULAJ MILAN ing., ŽILINA a
ŠIMEK IVAN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy styrenbutadiénového penového vulkanizátu

Vynález sa týka prípravy styrenbutadiénového resp. integrálneho styrenbutadiénového/polyvinylchloridového penového vulkanizátu, ktorých vlastnosti sú zlepšené vplyvom sírnych zlúčenín, ktoré sú zložkou vulkanizačnej disperzie.

Podstatou vulkanizácie je vznik chemických väzieb medzi molekulami kaučuku, čím dochádza k jeho prechodu zo stavu prevažne plastického do stavu, v ktorom prevládajú viskoelastické vlastnosti. Zvyšujú sa jeho mechanické charakteristiky, odolnosť voči vode, organickým rozpúšťadlám, vysokým a nízkym teplotám, vplyv ozónu a pod. Vulkanizačná disperzia má obsahovať tieto hlavné zložky:

síra, kyslíčník zinočnatý, urýchlovač, stabilizátor disperzie, aktivátor, regulátor pH, voda.

Síra, vzhľadom na svoje umiestnenie v periodickej sústave prvkov v skupine s kyslíkom, má i podobný spôsob reakcie s polymérnymi reťazcami kaučuku a za určitých podmienok, hlavne vplyvom tepla, urýchľuje jeho stárnutie. Preto množstvo síry vo vulkanizačných systémoch nemá byť dávkované vysoko.

Pre styrenbutadiénový kopolymérny vulkanizát sú uvádzané viaceré spôsoby s použitím sírnych vulkanizačných prísad.

Napr.:

styrenbutadiénový
latex

167,0 hmot. dielov

stabilizátor peny	12,0 hmot. dielov
disperzia kyslíčníka	
zinočnatého 50%-ná	8,0 hmot. dielov
ditiodietylkarbamát	
zinočnatý 50%-ný	3,0 hmot. dielov
Zn-merkaptobenzotiazol	
50%-ný	3,0 hmot. dielov
antioxidant 50%-ný	2,0 hmot. dielov
síra 50%-ná	4, hmot. dielov
plnidlo	150,0 hmot. dielov
styrenbutadiénový	
latex	167,0 hmot. dielov
síra 50%-ná	5,0 hmot. dielov
antioxidant 50%-ný	2,0 hmot. dielov
kyslíčník zinočnatý	
50%-ný	12,0 hmot. dielov
ditiodietylkarbamát	
zinočnatý 50%-ný	5,0 hmot. dielov
dietanolamín	1,0 hmot. dielov
plnidlo	100, hmot. dielov

Uvádzané sú vulkanizačné podmienky 150 až 160 °C po dobu 15 až 20 minút.

Spôsob prípravy vulkanizátu podľa vynálezu využíva možnosť čiastočnej náhrady elementárnej síry jej zlúčeninami, ktoré majú funkciu donórov síry. Sú to tetrametyltiuramdisulfid a tiomočovina.

Vulkanizačná disperzia podľa vynálezu je zmesou základnej disperzie A, bez sírnych donórov, donórov síry a povrchovoaktívnej látky vo funkcii napeňovača. Optimalizáciou bolo určené najvhodnejšie zloženie zmesi A pre styrenbutadiénový penový vulkanizát.

Zmes A — zloženie

Síra	10 hmot. dielov
Kyslíčník zinočnatý	16 až 24 hmot. dielov
Fenylbetanaftylamín	6 až 7 hmot. dielov
Zn-2 dietylditio- karbamát	5 až 6 hmot. dielov
Zn-merkaptolbenz- tiazol	8 až 9 hmot. dielov
Laurylalkoholsulfát	6 hmot. dielov
Dietanolamín	7 hmot. dielov
Hydroxid draselný 20%-ný	10 hmot. dielov
Voda	22 až 28 hmot. dielov

Homogenizáciou základnej zmesi A v gu-
lovom mlyne s donórmí síry bola priprave-
ná disperzia B.

Zmes A	1,5 hmot. dielov
Tetrametyltiuramdisulfid	11 hmot. dielov
Tiomočovina	3 hmot. diely

Takto pripravená vulkanizačná zmes je
schopná ďalšieho použitia, alebo sa použije
na prípravu tzv. jednozložkovej vulkanizač-
nej prísady C, zhomogenizovaním s povrch-
voaktívnou látkou nasledovného zloženia:

Zmes B	35,5 hmot. dielov
Povrchovoaktívna látka (napr. laurylsulfát)	64,5 hmot. dielov

Prídavkom sírnych donórov do vulkanizač-
ného systému sa znižuje vývoj tepla vo vul-
kanizátoch, čo znižuje možnosť termickej
degradácie. Zmenou pomeru síra/urýchlovač
smerom k nižším hodnotám, vznikajú totiž
vulkanizáty s nižším stupňom sulfidácie zá-
kladných reťazcov, v priečných väzbách pre-
vládajú mono- a disulfidické väzby.

Systém vulkanizácie podľa vynálezu je
účinný aj pri teplotách tesne nad 100 °C.
Stupeň zosietenia, ktorý samotná tiomočo-
vina čiastočne znižuje, sa rieši vyšším prí-
davkom tetrametyltiuramdisulfidu. Výhodou
vulkanizátov, pripravených za prítomnosti
sírnych donórov je aj vyššia odolnosť voči
stárnutiu katalyzovanému najmä polyvalent-
nými kovmi.

Nakoľko vulkanizačný systém podľa vy-
nálezu je účinný pri vulkanizačných časoch
nižších, ako pri použití doteraz známych
vulkanizačných disperziách a množstvo voľ-
nej síry je nižšie, znižuje sa nebezpečie
čiastočnej degradácie polymérnych reťazcov
pri samotnej operácii vulkanizácie.

Príklad 1

Bol pripravený styrenbutadiénový penový
vulkanizát, v ktorom sú jednotlivé zložky
zastúpené nasledovne:

styrenbutadiénový latex (obsah suchej zložky 60 až 65%)	52 až 55 hmot. dielov
vulkanizačná disperzia B	2 až 8 hmot. dielov
napeňovač a stabilizátor peny (napr. laurylsulfát)	3 až 5 hmot. dielov

plnidlo (mikromletý
vápenec) 30 až 40 hmot. dielov

Zmes sa mechanicky napení na litrovú
hmotnosť 320 až 400 g/liter. Vrstva peny vo
výške 1 až 4 mm sa vulkanizuje pri teplo-
te 135 až 160 °C po dobu 8 až 15 minút.

Vlastnosti penového (výsledného) vulkani-
zátu podľa ISO ID TS 3415

elastické zotavenie	70 až 90 %
trvalá deformácia	pod 20 %
(stanovené za podmienok 22 hod/24 °C) (podľa ASTM 10 56 — 67 T)	

Optimálne vulkanizačné podmienky pre uve-
denú zmes:

vulkanizačná teplota	160 °C
vulkanizačná doba	12 minút

Vlastnosti optimalizovaného penového vul-
kanizátu:

elastické zotavenie	90 ± 6 %
trvalá deformácia	10 ± 4 %

Príklad 2

Bol pripravený styrenbutadiénový penový
vulkanizát, v ktorom jednotlivé zložky sú
zastúpené takto:

styrenbutadiénový latex (obsah suchej zložky 60 až 65 %)	190 až 220 hmot. dielov
vulkanizačná disperzia C	30 až 40 hmot. dielov
plnidlo (napr. mikro- mletý vápenec)	100 až 200 hmot. dielov

Zmes sa mechanicky napení na litrovú
hmotnosť 320 až 400 g/liter a vrstva peny
vo výške 1 až 4 mm sa vulkanizuje pri tep-
lote 140 až 170 °C pri minimálnom vulkani-
začnom čase 9 minút pri 140 °C. So zvyš-
ovaním vulkanizačnej teploty nad 140 °C sa
vulkanizačná doba adekvátne skracuje. Pri
vulkanizačných teplotách pod 140 °C a vul-
kanizačných časoch až 17 minút sa dosahu-
jú hodnoty elastického zotavenia nad 95 %.

Penový vulkanizát vyniká odolnosťou vo-
či tlakovému namáhaniu aj pri teplote 60 °C,
po dobu 22 hodín. Hodnoty trvalej deformá-
cie sú približne 5 %.

Príklad 3

Bol pripravený integrálny styrenbutadié-
nový/polyvinylchloridový penový vulkanizát,
v ktorom sú jednotlivé zložky zastúpené na-
sledovne:

styrenbutadiénový latex (obsah suchej zložky 60 až 65 %)	37 až 46 hmot. dielov
polyvinylchloridový latex (obsah suchej zložky 45 %)	17 až 8 hmot. dielov
vulkanizačná disperzia B	2,5 až 4,5 hmot. dielov
vulkanizačná disperzia C	
napeňovač a stabilizátor peny (napr. lauryl- sulfát)	3 až 5 hmot. dielov

plnidlo (napr. mikro-
mletý vápenec) do 40 hmot. dielov

Pri použití vulkanizačnej disperzie C pri-
dáva sa jej 8 až 10 hmot. dielov s tým, že
sa vypúšťa prídavok napeňovača a stabili-
zátora peny.

Zmes sa mechanicky napení na litrovú
hmotnosť 320 až 400 g/liter a vrstva peny
vo výške 1 až 4 mm sa vulkanizuje pri tep-
lote 140 až 170 °C, pri minimálnom čase
9 minút pri 140 °C. So zvyšovaním teploty
sa doba vulkanizácie znižuje.

Penový vulkanizát vyniká odolnosťou voči
trvalej deformácii aj pri teplote 60 °C, po
dobu 22 hod. sú hodnoty trvalej deformácie
pod 10 %.

Spôsob prípravy penového vulkanizátu po-
dľa vynálezu prináša nasledovné hodnoty:

Pretože je možné pracovať pri nižších vul-
kanizačných teplotách, dochádza aplikáciou
tohto spôsobu k energetickým úsporám a
zároveň je možnosť zvýšenia rýchlosti pe-
nového vulkanizátu.

Použitím tzv. jednozložkovej vulkanizač-
nej disperzie sa značne zjednoduší techno-
lógia výroby.

Styrénbutadiénový penový vulkanizát po-
dľa vynálezu je určený predovšetkým pre
sekundárnu rubovú úpravu textilných podla-
hovín ľubovlného typu. Je zároveň vhodný
na povrstvovanie potahových textílií synte-
tických usní a ďalších plošných textilných
útvarov. Nakoľko prídavkom sírnych donó-
rov sa znižuje rýchlosť stárnutia styrenbuta-
diénového penového vulkanizátu, zvyšuje sa
trvanlivosť výrobku a stálosť jeho fyzikálno-
mechanických parametrov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby styrenbutadiénového ale-
bo integrálneho styrenbutadien/polyvinyl-
chloridového penového vulkanizátu z vul-
kanizačnej disperzie, plnidla, styrenbuta-
diénového alebo polyvinylchloridového la-
texu, vyznačujúci sa tým, že 2 až 8 hmot-
nostných dielov vulkanizačnej disperzie
o zložení 10 hmotnostných dielov síry,
16 až 24 hmotnostných dielov kysličníka
zinočnatého, 6 až 7 hmotnostných dielov
Zn-2 dietylditiokarbamátu, 8 až 9 hmot-
nostných dielov Zn-merkaptobenzotiazolu,
6 hmotnostných dielov laurylsulfátu, ale-
bo 6 hmotnostných dielov esteru kyseliny
sulfojantarovej alebo 6 hmotnostných die-
lov kondenzátu etanolamínu so soľou
mastného alkoholu s dĺžkou uhlíkového
reťazca $C_{10} - C_{16}$, 7 hmotnostných dielov
diethanolamínu, 10 hmotnostných dielov
hydroxidu draselného 20%, 22 až 28 hmot-
nostných dielov vody, 45 až 54 hmotnost-
ných dielov tetrametyltiurámdisulfidu a
5 až 21 hmotnostných dielov tiomočoviny
sa pridá do 52 až 55 hmotnostných
dielov styrenbutadiénového alebo styren-
butadien/polyvinylchloridového latexu a
ďalej sa pridá 3 až 5 hmotnostných die-
lov povrchovo aktívnej látky ako nape-
ňovača a 30 až 40 hmotnostných dielov
plnidla a prevedie sa napenenie a vulka-
nizácia vrstvy peny pri teplote 135 až
170 °C po dobu 8 až 15 minút.
2. Spôsob výroby styrenbutadiénového ale-
bo integrálneho styrenbutadien/polyvinyl-
chloridového penového vulkanizátu podľa
bodu 1, vyznačujúci sa tým, že povrcho-
vo aktívnou látkou je sulfát laurylalkoho-
lu alebo ester kyseliny sulfojantarovej,
alebo kondenzát etanolamínu so soľou
mastného alkoholu s dĺžkou uhlíkového
reťazca $C_{10} - C_{16}$.
3. Spôsob výroby styrenbutadiénového ale-
bo integrálneho styrenbutadien/polyvinyl-
chloridového penového vulkanizátu po-
dľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že povr-
chovo aktívna látka sa do styrenbutadie-
nového alebo styrenbutadien/polyvinyl-
chloridového latexu pridá spoločne s vul-
kanizačnou disperziou, do ktorej bola
predtým rozmiešaná.
4. Spôsob výroby styrenbutadiénového ale-
bo integrálneho styrenbutadien/polyvinyl-
chloridového penového vulkanizátu podľa
bodu 1, vyznačujúci sa tým, že napenenie
sa prevádza mechanicky alebo pneuma-
tický.
5. Spôsob výroby styrenbutadiénového ale-
bo integrálneho styrenbutadien/polyvinyl-
chloridového penového vulkanizátu podľa
bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vulkani-
zácia sa prevádza vo vrstve 1 až 4 mm,
s výhodou na podkladovom plošnom ma-
teriále.