



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

221000
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/46
C 09 K 15/26

(22) Prihlášené 09 09 81
(21) (PV 6634-81)

(40) Zverejnené 15 09 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)
Autor vynálezu

HUMPLÍK ANTONÍN ing., GÖGH TIBOR RNDr., ORLÍK IVO ing.,
KARVAŠ MILAN ing. CSc., MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob stabilizácie farebných vulkanizátov z prírodného a syntetických kaučukov proti termooxidačnému stárnutiu

1

Vynález sa týka stabilizácie farebných vulkanizátov z prírodného a syntetických kaučukov. Umožňuje získať vulkanizáty so zvýšenou odolnosťou proti termooxidačnému stárnutiu a navyše sa u nich zlepšuje štruktúrna pevnosť, ako aj odolnosť proti pôsobeniu ozónu.

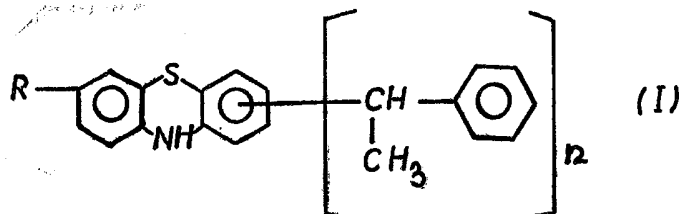
Pri súčasných spôsoboch vychystávania prísad do kaučukových zmesí, kedy ešte ani zavádzanie poloaufomatického navažovania úplne nenahradzuje ľudského činiteľa, sa kladú vysoké nároky na vlastnosti danej prísady z hľadiska manipulovateľnosti a vplyvu na hygienu prostredia.

Zvýšené nároky na účinnosť antioxidantov so sebou prinášajú nutnosť prípravy pro-

2

duktov o vyššej molekulovej hmotnosti. Takéto látky majú zväčša charakter vysoko-viskózných kvapalín, ako je tomu napríklad u látok typu substituovaných difenylamínov, alebo terciárne alkylovaných derivátov fenotiazínu. Ich spracovanie spôsobuje problémy pri dávkovaní. Produkty je potrebné zahrievať pri súčasnej spotrebe energie navyše. Väčšinou sa musia dávkovať ručne.

Tieto nevýhody sa odstraňujú podľa vynálezu spôsobom stabilizácie farebných vulkanizátov z prírodného a syntetických kaučukov proti termooxidačnému stárnutiu, vyznačujúcim sa tým, že sa ako stabilizátor použije zmes fenotiazínov, tvorenej zlúčeninami obecného vzorca I



kde

ak $n=1$, α -metylbenzyllová skupina je v polohe 1,

R — znamená vodík, alebo α -metylbenzyllová skupina je v polohe 3 a

R — znamená vodík, poprípade α -metylbenzyl;

$n=2$, α -metylbenzyllové skupiny sú v polohách 1 a 3 a

R — znamená vodík, v množstve 0,5 až 5,0, s výhodou 1,5 až 3,0 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov elastoméru. Zmes fenotiazínov sa používa spolu s bežnými urýchľovačmi vulkanizácie ako napríklad N-cyklohexylbenzotiazol-2-sulfénamidom, alebo tetrametyltiurammonosulfidom.

Zmes fenotiazínov je tvorená pevnými zlúčeninami ako je

- 1- α -metylbenzylfenotiazín,
- 3- α -metylbenzyl-fenotiazín,
- 3,7-di- α -metylbenzyl-fenotiazín a
- 1,3-di- α -metylbenzyl-fenotiazín,

príčom prvá dvojica zlúčenín je k druhej dvojici v pomere 45 : 55.

Použitie fenotiazínov podľa vynálezu má mnohé výhody. Vzhľadom k tomu, že ide o pevné látky, zlepšuje sa pri príprave surových zmesí pre vulkanizáciu manipulovateľnosť, vzniká tak možnosť polo- alebo plnoautomatického navažovania, odpadajú pomocné operácie súvisiace s úpravou viskozity stabilizátoru a s tým spojená spotreba ďalšej elektrickej energie. Keďže je produkt v neprášivej úprave, podstatne sa zlepšuje hygiena pracovného prostredia.

Nakoľko fenotiazíny substituované na jadrách α -metylbenzyllovou skupinou vykazujú vyššie antioxidačné účinky ako skôr používané deriváty difenylamínu, poprípade terciárne substituované deriváty fenotiazínov, získajú sa aplikáciou zmesi fenotiazínov podľa vynálezu vulkanizáty so zvýšenou odolnosťou proti termooxidačnému stárnutiu. Navyše sa zlepšuje ich štruktúrna pevnosť, ako aj odolnosť proti pôsobeniu ozónu.

Ďalej sa uvádzajú príklady praktického uskutočnenia vynálezu ako aj vlastnosti odpovedajúcich surových zmesí a vulkanizátov.

Tieto vlastnosti boli sledované a hodno-

tené bežnými testami, používanými v technológii kaučuku a gúmy.

Zmes fenotiazínov samotných, poprípade s ďalším antidegradantom či antioxidantom sa spracováva do kaučukovej zmesi bežnými spracovateľskými postupmi ako iné prísady.

Tak pri dvojestupňovom miešaní v hnetacom stroji sa môže pridávať do zmesi spolu s aktivátormi, t. j. v I. stupni, alebo sa domiešava do masy surovej kaučukovej zmesi až na dvojválnovom kalandri pri teplote 50—70 °C tesne pred zamiešaním vulkanizačného systému, t. j. v II. stupni.

Pri jednostupňovom miešaní na dvojválnovom kalandri sa pridáva fenotiazín do surovej zmesi po zamiešaní všetkých prísad v súlade s hore uvedeným postupom pre II. stupeň.

Po dostatočnej homogenizácii surovej kaučukovej zmesi obsahujúcej fenotiazín sa z nej na dvouválnovom kalandri vyvalcuje fólia, slúžiaca ako polotovár pre ďalšie spracovanie.

Príklad 1

Vulkanizát z prírodného kaučuku podľa nasledujúcej receptúry:

prírodný kaučuk, druh SMR-L	100	hmotnostných dielov
sadze, typ HAF	35	hmotnostných dielov
kyslíčnik zinočnatý	3	hmotnostné diely
kyselina stearová	3	hmotnostné diely
síra	2,25	hmotnostných dielov
N-cyklohexyl-2-benzotiazolsulfénamid	0,7	hmotnostných dielov

a obsahujúci vždy 3,0 hmotnostné diely antidegradantu bol vo forme obojstranných lopatiek vystavený vplyvu zvýšenej teploty metódou podľa GEER-a (ČSN 62 15 21) na rôzne dlhú dobu. Priebeh starnutia sa sledoval na zmenách základných fyzikálno-mechanických vlastností (pevnosti v ťahu, ťažnosti, modulu 300 %, tvrdosti a elasticity). Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľkách:

Tabuľka I.

Priebeh starnutia vulkanizátu, obsahujúceho 3,0 hmotnostné diely antidegradantu, sledovaný na základe poklesu základných fyzikálno-mechanických vlastností pevnosti v ťahu a ťažnosti, pri starnutí v horúcom vzduchu pri 70 °C:

sledovaný parameter	počet dní	antidegradant		
		zmesný fenotiazín	2-, a 2,4-aralkylovaný difenylamín	4,4'-di- α -metylbenzyl difenylamín
pevnosť v ťahu	10	100	96	99
vyjadrená % pôvodnej hodnoty	20	94	91	88
	30	82	68	74
ťažnosť	10	96	95	99
vyjadrená % pôvodnej hodnoty	20	84	80	81
	30	74	68	69

Vulkanizačné charakteristiky surových zmesí, sledované metódou podľa fy MONSANTO pri 145 °C, i fyzikálno-mechanické

vlastnosti vulkanizátov, získaných lisovaním už prv uvedených zmesí do optima pri 145 °C sú navzájom zrovnateľné.

Tabuľka II.

sledovaný parameter	zmesný fenotiazín	antidegradant	
		2-, a 2,4-aralkylovaný difenylamín	4,4'-di- α -metylbenzyl difenylamín

Vulkanizačné charakteristiky MONSANTO 145 °C

— t_{b1} (min)	7,5	6,0	6,0
— t_{v90} (min)	17,25	16,25	16,25
—RV (min ⁻¹)	9,75	9,75	9,75

Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov $t_{v90}/145$ °C

modul 200 % (MPa)	3,62	3,56	3,36
pevnosť v ťahu (MPa)	27,7	25,3	22,0
ťažnosť (%)	630,0	575,0	550,0
tvrdosť (I.R.H.D.)	54,0	53,0	51,0
elasticita (%)	51,0	54,0	50,0
štruktúrna pevnosť (Nm ⁻¹)	58,0	38,1	36,9

Príklad 2

Zmesný fenotiazín, substituovaný na jadrách α -metylbenzyllovou skupinou, pridaný v koncentrácii 1,5 hmotnostných dielov do zmesi podľa receptúry:

prírodný kaučuk, 100 hmotnostných dielov
druh SMR-L

zmes síranu bárnateho a sírnika zinočnatého (70 : 30) 80 hmotnostných dielov

kyslíčnik zinočnatý 5 hmotnostných dielov

kyselina stearová 1,5 hmotnostných dielov

síra 2,0 hmotnostné diely

tetrametyltiuran monosulfid 0,5 hmotnostných dielov

chráni vulkanizát proti zvýšenej teplote o-veľa účinnejšie ako kvapalné typy antidegradantov.

Priebeh starnutia vulkanizátov, sledovaný na základe poklesu ťažnosti, pri starnutí v horúcom vzduchu pri 100 °C.

Tabuľka III.

sledovaný parameter	počet dní	zmesný fenotiazín	2-, a 2,4-aralkylovaný difenylamín	4,4'-di- α -metylbenzyl difenylamín
ťažnosť	2	89	88	90
vyj. v %	4	63	51	54
pôvodnej	6	39	29	33
hodnoty	9	27	18	19

Príklad 3

Zmesný fenotiazín, substituovaný α -metylbenzylovou skupinou na jadrách, pridaný v koncentrácii 2,25 hmotnostných dielov do zmesi podľa receptúry:

butadién-styrénový kaučuk

typ 1.501 (napr. Krallex 010.401)

100

hmotnostných dielov

sadze, typ HAF

50

hmotnostných dielov

kyselina stearová

1

hmotnostný diel

kyslíčnik zinočnatý

3

hmotnostné diely

síra

1,75

hmotnostných dielov

N-cyklohexyl-2-benzotiazol-sulfénamid

1

hmotnostný diel

antioxidant

2,25

hmotnostných dielov

ktorého vplyv na stárnutie, sledované poklesom pevnosti v ťahu v závislosti od doby stárnutia v horúcom vzduchu pri teplote 110 °C (metóda podľa GEERa), zachytuje nasledujúca tabuľka, prevyšuje svojou účinnosťou používané kvapalné typy:

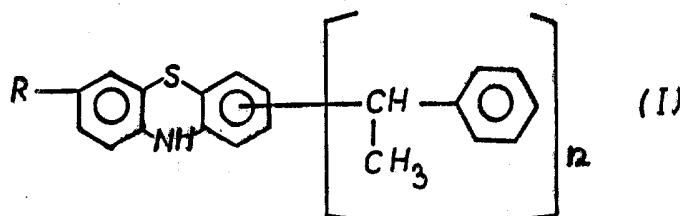
Tabuľka IV.

sledovaný parameter	počet dní	zmesný fenotiazín	2-, a 2,4-aralkylovaný difenylamín	4,4'- α -metylbenzyl difenylamín
pevnosť v ťahu	1	102	94	90
vyjadrená	3	91	81	83
% pôvodnej	5	85	75	78
hodnoty	9	82	71	71

PREDMET VYNALEZU

Spôsob stabilizácie farebných vulkanizátov z prírodného a syntetických kaučukov proti termooxidačnému stárnutiu, vyznačujúci sa tým, že sa ako stabilizátor použije zmes fenotiazínov, tvorenej zlúčeninami o-

becného vzorca I



kde

ak $n=1$, α -metylbenzylová skupina je v polohe 1 a R znamená vodík, alebo α -metylbenzylová skupina je v polohe 3 a R znamená vodík, poprípade α -metylbenzyl;

ak $n=2$, α -metylbenzylové skupiny sú v polohách 1 a 3 a R znamená vodík v množ-

stve 0,5 až 5,0, s výhodou 1, 5 až 3,0 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov elastoméru, poprípade spolu s bežnými urýchľovačmi vulkanizácie, ako napríklad N-cyklohexyl-2-benzotiazol-sulfenamidom, alebo tetrametyltiurammonosulfidom.