



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 599

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 08 81
(21) PV 6096-81

(51) Int. Cl.³ C 08 L 23/16
C 08 L 9/00

(40) Zveřejněno 28 05 82
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu PODEŠVA MILAN ing., GOTTWALDOV
JIRÍČEK KVĚTOSLAV, ODRY
PERTLÍČKOVÁ ANNA ing., ODRY

(54)

Samovulkanizující kaučuková směs

Vynález se týká složení samovulkanizující kaučukové směsi vhodné pro výrobu hydroizolačních fólií používaných ve stavebnictví. Pryžové hydroizolační fólie které jsou v současné době komerčně dostupné se vyrábějí z gumárenských směsí obsahující všechny potřebné přísady (kaučuk, plniva, změkčovačla, aktivátory a urychlovače vulkanizace, vulkanizační činidlo např. síru) vulkanizací za vysokých teplot na rotačním lisu nebo v autoklávu. Míchání směsí se zpravidla provádí na chlazeném hnětacím stroji, domíchávání vulkanizačního činidla po případě urychlovačů pak na dvouválci při nízkých teplotách tak, aby nedocházelo k navulkanizování. Kaučuková směs se dále zpracuje do potřebného tvaru a rozměru fólie zpravidla válcováním při teplotách 40 - 80 °C, proti slepení při vulkanizaci se balí do separační textilní vložky, před vulkanizací se může ještě fólie zdvojovat.

Nevýhodou uvedených postupů při výrobě pryžových fólií je mimo značnou pracnost vysoce energeticky náročný proces vulkanizace a malá produktivita práce. Směsi připravené uvedeným postupem a zejména jejich skladba je neumožňuje použít v nevulkanizovaném stavu pro dané aplikace. Nedostatkem je velmi nízká mechanická pevnost fólie (pevnost v tahu 0,5 - 2 MPa), fólie je měkká, má studený tok, neodolává mechanickému namáhání, nelze s ní při aplikaci volně manipulovat - musí se uchovávat v textilní zábalové vložce. V neposlední řadě nebyl doposud ověřen vulkanizační systém vhodný pro samovulkanizující směsi, který by zaručoval vysokou bezpečnost při zpracování a naopak při vystavení fólie povětrnosti (aplikace) byl natolik účinný, aby v krátkém čase fólii při teplotě místnosti zvulkanizoval.

Z patentových spisů US 3 835 201, US 4 031 169, US 4 036 912 a US 4 046 840 je známá skladba některých nevulkanizovaných

224 599

směsí na bázi EPDM s polyolefiny vhodných pro technické výrobky jako např. přístrojové desky automobilů apod. Směsi vyžadují vysoké zpracovatelské teploty, fyzikálně-mechanické vlastnosti těchto materiálů jsou však ještě nízké, zejména pak tažnost a dynamické vlastnosti (nevulkanizovaný termoplast).

Uvedené nedostatky odstraňuje předmět vynálezu, kterým je samovulkanizující kaučuková směs pro hydroizolační fólie vyznačená tím, že obsahuje 18 až 45 hmot. % etylen-propylenového terpolymeru nebo jeho kombinace s kaučukem butadienstyrenovým a butylkaučukem o molekulové hmotnosti 100 000 až 700 000, 4 až 35 hmot. % polyetylenu nebo jeho kopolymeru s vinylacetátem o molekulové hmotnosti 20 000 až 50 000, 15 až 50 hmot. % anorganických plniv, 0,03 až 2 hmot. % kyseliny stearové, 0,1 až 5 hmot. % kysličníku zinečnatého a 0,1 až 5 hmot. % faktisu, přičemž směs může obsahovat 2 až 30 hmot. % změkčovadel nebo nastavovadel, je výhodné jestliže obsah vinylacetátu v kopolymeru je 6 až 35 hmot. %.

Předmětem vynálezu je složení samovulkanizující kaučukové směsi vhodné pro výrobu hydroizolačních fólií. Směs se připraví zamícháním kaučukové složky, anorganických plniv a plastové složky za přítomnosti kysličníku zinečnatého, kyseliny stearové a faktisu v hnětacím stroji. Bylo objeveno, že uvedené složky se dostanou do aktivní formy iniciací zahřátím na vysokou teplotu, přičemž minimální teplota směsi na konci míchání musí být 170 °C. Rozhodující podmínkou pro přípravu směsí podle vynálezu je přítomnost faktisu jako látky schopné po aktivaci vysokou teplotou pozvolna uvolňovat síru. Na obsahu faktisu ve směsi závisí pak reakční rychlost a celková doba vulkanizace. Přídavek aktivátorů vulkanizace (kysličník zinečnatý, kyselina stearová) slouží k dosažení plného stupně vulkanizace. Vulkanizace směsi probíhá pak po zamíchání, ochlazení a vystavení povětrnosti pozvolna sama. Fyzikálně-mechanické hodnoty se postupně zvyšují, výrazně pak dynamické vlastnosti, konečných hodnot lze docílit za 3 až 6 měsíců přirozeného povětrnostního stárnutí.

Chemismus reakce je složitý děj, lze jej vysvětlit pravděpodobně jako řadu oxidačně-redukčních reakcí (mezi uvolňující se sírou, kyslíkem a kaučukem) jež jsou zdrojem volných radikálů iniciujících reakce vedoucí ke tvorbě příčných vazeb. Síra se pravděpodobně váže ve formě cyklických polysulfidů. Navíc zde působí také kyslík a vysoká teplota (trhání řetězců molekul

kaučuku), sekundární vazby kaučuk - plnivo. Proces může ovlivnit také typ použitého změkčovačla nebo extenderu zejména přítomnost složek obsahujících nenasyčené sloučeniny.

Další výhodou je, že zamíchaná směs má vysokou bezpečnost, lze ji delší dobu skladovat bez nebezpečí navulkanizování. Vzhledem k určitému obsahu plastové složky je možno fólii ihned po válcování aplikovat, fólie je samonosná, vyznačuje se dostatečnou tuhostí a tvrdostí postačující pro manipulaci při aplikaci, není nutno ji prokládat separační vložkou proti slepení. Zpracovatelské teploty jsou vzhledem k obsahu plastové složky poněkud vyšší (80 - 120 °C) než u běžných gumárenských směsí, vyšší zpracovatelské teploty vzhledem k nebezpečí navulkanizace také vylučují použití známých vulkanizačních systémů obvykle používaných pro podobné typy směsí.

Bylo objeveno, že pro přípravu směsí podle vynálezu jsou vhodné především kaučuky vyznačující se vysokou nasyceností zejména etylén-propylénový terpolymer a butylkaučuk. Pro některé aplikace, kde nejsou požadavky na maximální odolnost materiálů proti povětrnostnímu stárnutí vyhovují i dienové kaučuky nebo jejich kopolymery, z technického hlediska jsou však vhodné kombinace uvedených kaučuků.

Vlastnosti směsí, zpracovatelnost i cenu lze tak jak je běžné v gumárenské praxi upravovat změkčovačly (minerální oleje), extendry (asfalt, pryskyřice) nebo jinými pomocnými látkami. Po dosažení plného stupně vulkanizace jsou již směsi nevratně zesíťovány a nelze je zpětně zpracovávat.

Příklad 1

Ve vysokotlakém hnětiči typu Werner a Pfleiderer o obsahu pracovní komory 180 l byly zamíchány směsi podle receptury 1, 2 a 3. Hnětací stroj byl přeplněn o 10 % svého objemu. Po sedmi minutách bylo míchání ukončeno, teplota při vypouštění směsí na kontrolním čidle byla 180 °C. Ze směsí byly při teplotě 120 °C vyválcovány fólie, ze kterých byla vyseknuta zkušební tělesa a stanoveny základní mechanické vlastnosti.

224 599

Použitá receptura 1

	hmot. %
etylén-propylénový terpolymer	26
butadién-styrenový kaučuk	9
faktis	2,6
asfalt	1,6
saze	50
polyetylén	5
minerální olej	3,6
kyselina stearová	0,6
kysličník zinečnatý	1,6

Použitá receptura 2

	hmot. %
etylén-propylénový terpolymer	25
butylkaučuk	10
faktis	4
asfalt	4
kaolin	20
saze	20
etylén-vinylacetát s obsahem vinylacetátu 13 % hmotnostních	15
kyselina stearová	0,5
kysličník zinečnatý	1,5

Použitá receptura 3

	hmot. %
etylen-propylenový terpolymer	25
faktis	5
saze	30
kumaronová pryskyřice	2
polyetylén	35
kyselina stearová	1
kysličník zinečnatý	2

Základní mechanické vlastnosti směsí

224 598

a) po zamíchání

	receptura 1	receptura 2	receptura 3
Pevnost v tahu /MPa/	7,2	6,5	7,9
Modul 200 % /MPa/	6,4	5,1	6,6
Tažnost /%/	420	600	580
Elasticita /%/	21	22	20
Tvrдость /Sh A/	79	76	80
Průtažnost /%/	80	120	90
Odolnost proti prolamování De Mattia /cykly/	13 000	8 500	9 300

b) po 4měsících přirozeného stárnutí

	receptura 1	receptura 2	receptura 3
Pevnost v tahu /MPa/	9,3	8,3	9,3
Modul 200 % /MPa/	7,6	6,8	8,1
Tažnost /%/	370	520	490
Elasticita /%/	28	25	23
Tvrдость /Sh A/	81	78	81
Průtažnost /%/	40	70	60
Odolnost proti prolamování De Mattia /cykly/	90 000	36 000	48 000

Příklad 2

Způsob míchání a složení směsi podle receptur bylo shodné jako v příkladě 1. Hnětací stroj byl intenzívně chlazen. Teplota směsi na kontrolním čidle při vypouštění byla 140 °C. Ze směsi byla při teplotě 120 °C vyválcována fólie, ze které byla vyseknuta zkušební tělesa a po 4 měsících přirozeného stárnutí stanoveny základní mechanické vlastnosti.

224 599

Základní mechanické vlastnosti směsí

	receptura 1	receptura 2	receptura 3
Pevnost v tahu /MPa/	7,6	7,0	7,8
Modul 200 % /MPa/	6,4	5,6	6,4
Tažnost /%/	390	530	560
Elasticita /%/	21	22	21
Tvrдость /Sh A/	78	77	81
Průtažnost /%/	98	118	85
Odolnost proti prolamování De Mattia /cykly/	12 500	9 200	7 600

Na uvedených příkladech lze pozorovat kvalitativně vyšší účinky směsí podle vynálezu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

224 599

1. Samovulkanizující kaučuková směs pro hydroizolační fólie, vyznačená tím, že obsahuje 18 až 45 hmot. % etylen-propylenového terpolymeru nebo jeho kombinace s kaučukem butadienstyrenovým a butylkaučukem o molekulové hmotnosti 100 000 až 700 000, 4 až 35 hmot. % polyetylenu nebo jeho kopolymeru s vinylacetátem o molekulové hmotnosti 20 000 až 50 000, 15 až 50 hmot. % anorganických plniv, 0,05 až 2 hmot. % kyseliny stearové, 0,1 až 5 hmot. % kysličníku zinečnatého a 0,1 až 5 hmot. % faktisu.
2. Samovulkanizující kaučuková směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje 2 až 30 hmot. % změkčovadel nebo nastavovadel.
3. Samovulkanizující kaučuková směs podle bodu 1 a 2, vyznačená tím, že obsah vinylacetátu v kopolymeru je 6 až 35 hmot. %.