



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254154
(11) (B1)

(22) Prihlášené 08 07 85
(21) [PV 5084-85]

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 3/24
C 08 C 19/20
C 08 K 5/39
C 08 K 5/47
C 08 K 5/51

[75]

Autor vynálezu

TRNEČKA VLADIMÍR ing., DOLNÉ VESTENICE,
HRACHOVCOVÁ MÁRIA RNDr., HUMPLÍK ANTONÍN ing.,
ORLÍK IVO ing., BRATISLAVA

[54] Organické urýchľovače vulkanizácie

1

2

Odstránenie emisií zdravotne závažných látok, najmä sírouhlika a karbonylsulfidu, pri spracovaní surových kaučukových zmesí sad osahuje tým, že sa vo vulkanizačnom systéme, obsahujúcom obvykle síru, kyslíčnik zinočnatý a kyselinu steárovú, použijú ako organické urýchľovače vulkanizácie zmesi normálnych a bázičkových zinočnatých solí O,O'-diesterov tionotiofosforečných kyselín, najmä O-2-etylhexyl-O'-n-butylesteru tionotiofosforečnej kyseliny, spolu s tiazolovými a/alebo ditiokarbamátovými zlúčeninami. Riešenie sa využije v gum. technológii, predovšetkým vo výrobe tzv. technickej gummy.

Vynález sa týká organických urýchľovačov vulkanizácie kaučukových zmesí, ktoré neuvolňujú zdravotne závažné látky.

Optimálne využitie vlastností jednotlivých kaučukov predstavujú kaučukové zmesi založené na ich vzájomných kombináciách, často už kombináciách dvoch rôznych typov. Výsledné zmesi a vulkanizáty spájajú v sebe výborné vlastnosti východiskových elastomérov. Technicky zvlášť významné sú kaučukové zmesi na báze EPDM kaučukov s ďalšími diénovými kaučukmi, predovšetkým butadiénstýrénovými, butadiénovými, butadiénakrylonitrilovými, butylkaučukmi a polyizoprénovými kaučukmi, ako prírodnými tak aj syntetickými, a ďalšími.

Terpolymér etylénu, propylénu a ďalšieho vhodne zvoleného diénu, napr. dicyklopentadiénu, hexadiénu, etylidénbornorbornému apod., stručne označovaný ako EPDM kaučuk, sa vďaka neprítomnosti nenасыtených dvojných väzieb v hlavnom reťazci vyznačuje relatívne vysokou termooxidačnou odolnosťou, vrátane odolnosti proti ozónu. Tieto vlastnosti ho predurčujú pre výrobu rôznych vulkanizátorov z oblasti tzv. technickej gumy, ako sú tesniace profily, strešné krytiny a izolačné fólie, hadice, káble a izolované vodiče atď., ktoré si počas exploatácie udržiavajú dlhú dobu svoje pôvodné fyz.-mechanické vlastnosti.

Nenasýtené dvojné väzby však ako dôsledok kopolymerizácie etylénu a propylénu s nekonjugovaným diénom ostávajú v bočných zavesených skupinách, rozmiestnených pozdĺž hlavného reťazca, a umožňujú vulkanizovať EPDM kaučuky a ich kombinácie s inými kaučukmi pomocou elementárnej síry a/alebo vhodných donorov síry, napr. TMTD, DTDM atď.

Diénové kaučuky s vyššou a vysokou nenасыtenosťou v porovnaní s EPDM kaučukmi obsahujú dvojné väzby v hlavnom reťazci; vulkanizujú rýchlejšie než EPDM, menej však odolávajú degračným vplyvom, najmä oxidácii.

Vzhľadom na relatívne nízku nenасыtenosť vyžaduje sírna vulkanizácia zmesí EPDM kaučukov s diénovými kaučukmi aktivovaná ZnO a kyselinou steárovou prítomnosť organických urýchľovačov.

Konvenčné sírne vulkanizačné systémy, ktorých hlavnou komponentou sú tiazolové urýchľovače (najčastejšie 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT), benzotiazylsulfid alebo Zn-sol 2-MBT, resp. sulfenamidové deriváty, N-cyklohexylbenzotiazylsulfénamid alebo N-terc.butylbenzotiazylsulfénamid) aktivované tiurámsulfidmi (najčastejšie tetrametyltiurámdusulfidom alebo tetraetyltiurámdusulfidom) a/alebo ditiokarbamátmi (najčastejšie Zn-solou dimetyl, dietyl, alebo etylfenylditiokarbamidovej kyseliny), poskytujú požadované vlastnosti surovým zmesiam a tiež príslušným vulkanizátom, avšak v priebehu prípravy a spracovania zmesí, t. j. v prie-

behu miešania, vytlačovania a najmä vulkanizácie, uvoľňujú relatívne vysoké koncentrácie chemických škodlivín, ktoré zhoršujú pracovné prostredie gum. prevádzok. V exhalátoch sú prítomné najmä sírouhlík, karbonylsulfid a pod.

Okrem toho mnohé z vyššie uvedených bežne používaných organických urýchľovačov, pridávaných do zmesí alebo v zmesiach in situ vznikajúcich, nad určitými koncentraciami, ktoré prevyšujú ich rozpustnosť v zmesi alebo vulkanizáte pri danej teplote, vykvetajú na povrch a predovšetkým vizuálne znehodnocujú povrch príslušného vulkanizátu.

Tieto nevýhody odstraňuje prakticky podľa vynálezu použitie zmesí normálnych a základných zinočnatých solí O,O'-diesterov tionotiofosforečnej kyseliny, najmä O-2-etylhexyl-O'-n-butylesterov kyseliny tionotiofosforečnej, ktorých sa doposiaľ používalo ako aditívnej prísady do motorových mazacích olejov, spolu s tiazolovými a ditiokarbamátovými urýchľovačmi vulkanizácie, v sírnom vulkanizačnom systéme pre zmesi na báze kombinácie diénových kaučukov s EPDM kaučukmi, neuvolňujúcim zdravotne závažné látky.

Vynález je založený na zistení, že ak sa použije pri vulkanizácii o sebe známej zmesi na báze kombinácie diénových kaučukov s EPDM kaučukmi v úlohe organických urýchľovačov vulkanizácie Zn-sol O,O'-diesterov kyseliny tionotiofosforečnej v množstve 0,5—4,0 dielov spolu s tiazolovými zlúčeninami (0,5—3,0 dielov) a/alebo ditiokarbamátovými zlúčeninami (0—2,0 dielov) vo vulkanizačných systémoch, ktoré obvykle obsahujú síru a/alebo donor síry, kyslíčnik zinočnatý a kyselinu steárovú, nedochádza prakticky k uvoľňovaniu zdravotne závažných látok. Príčinou je vhodná štruktúra prítomnej zinočnatej soli diesterov tionotiofosforečných kyselín. Diely sú diely hmotnostne vzťahované na 100 dielov hm. kaučuku.

Výhody použitia zmesí na urýchľovače podľa vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1

Zmes zloženia:	dielov hm.
SBR 1702	100
EPDM (ENB-typ, 24 % par. oleja)	35
ZnO	5
Kyselina steárová	2
Parafín	9
Fenylbetanaftylamín	2
Sadze, FEF, N-539	145
Aromatický olej	45
Síra	2,00
Benzotiazylsulfid	1,25
Dietylditiokarbamát zinočnatý	0,25
O-2-etylhexyl-O'-n-butyltionotiofosforečnan zinočnatý	1,25

sa mieša dvojstupňovo na hnetiči typu Banbury o objeme 170 l. Zmes a upravuje do formy nekonečných páskov a spracováva vytlačovaním a kontinuálnou vulkanizáciou na linkách s mikrovlnným ohrevom alebo s využitím strižnej hlavy. Vulkanizát má nasledovné vlastnosti:

Tvrdosť	70 Sh A
Pevnosť v ťahu	10 MPa
Ťažnosť	250 %
Trvalá deformácia v tlaku pri 70 °C po 144 h	15 %

Príklad 2

Zmes zloženia:	dielov hm.
Styrénbutadiénový kaučuk	25,00
Polyizoprénový kaučuk	44,00
Etylénpropylénový kaučuk, 24 % par. oleja	38,00
Faktis	10,00
Kyslíčnik zinočnatý	5,00
Kyselina steárová	2,00
Parafín	4,00
Fenylbetanaftylamín	2,00
Sadze, FEF, N-539	80,00

Kaolín plavený	56,00
Aromatický olej	54,00
Síra	1,20
Tetrametyltiurámsulfid	0,30
Benzthiazylidisulfid	1,50
Trietanolamín	0,30
O-2-etylhexyl-O'-n-butyltionotiol- fosforečnan zinočnatý	3,00

sa mieša dvojstupňovo na 147 litrovom vysokotlakom nízkoobrátkovom hnetiči. Síra, tetrametyltiurámdisulfid, sa pridávajú do hnetiča v druhom stupni. Zmes sa po vypustení z hnetiča upravuje do formy nekonečných páskov, v ktorej sa ďalej spracováva na linkách kontinuálnej vulkanizácie. Zo zmesi sa vyrábajú tesniace profily a rámy. Zmes má po zvulkanizovaní nasledujúce vlastnosti:

Tvrdosť	60 Sh A
Pevnosť v ťahu	6 MPa
Ťažnosť	450 %
Trvalá deformácia v tlaku pri 70 °C po 144 h	25 %

PREDMET VYNÁLEZU

Použitie zmesi normálnych a bázičských zinočnatých solí O,O'-diesterov tionotiofosforečných kyselín v množstve 0,5 až 4,0 dielov, najmä O-2-etylhexyl-O'-n-butylesteru tionotiofosforečnej kyseliny spolu s tiazolovými zlúčeninami v množstve 0,5 až 3 dielov a/alebo ditiokarbamátovými zlúčeninami

v množstve až 2,0 dielov, ako organických urýchľovačov vulkanizácie v sírnom vulkanizačnom systéme pre zmesi na báze diénových a etylénpropylénových kaučukov, pričom diely sú diely hmotnostné vzťahované na 100 dielov hmotnostných kaučuku.