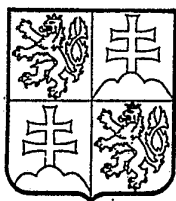


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

272 793

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 08 L 21/00,
C 08 K 13/02,
C 08 J 3/24

(21) PV 5329-88.Z

(22) Přihlášeno 27 07 88

(30) Právo přednosti od 29 07 87 (DE)
(P 37 25 039.6)
(P 37 25 041.8)

(40) Zveřejněno 14 05 90

(45) Vydáno 02 12 91

(72) Autor vynálezu

SCHUBART RÜDIGER dr., BERGISCH GLADBACH
EHOLZER ULRICH dr., KOELN
KEMPERMANN THEO dr., KOELN (DE)

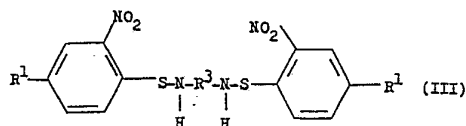
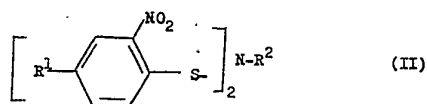
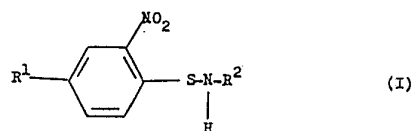
(73) Majitel patentu

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, LEVERKUSEN (DE)

(54)

Způsob vulkanisace kaučuku

(57) Způsob vulkanisace kaučuku za použití vulkanizačního systému na bázi síry, který spočívá v tom, že vulkanizační systém obsahuje 1 až 3 díly síry nebo 2 až 6 dílů látky poskytující síru, 0,3 až 4 díly sulfenamidového urychlovače prostého nitroskupin zvoleného ze skupiny tvořené benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamidem, benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamidem, N-morfolinothio-2-benzothiazolem, benzothiazyl-2-diisopropylsulfenamidem, benzothiazyl-2-terc.amylsulfenamidem, benzothiazyl-2-dicyklohexylsulfenamidem a morfolinothiokarbonylsulfenamidem, a 0,5 až 4 díly o-nitrofenylsulfenamidu zvoleného ze skupiny vzorců I, II a III, přičemž uváděné díly jsou představovány díly hmotnostními a vztahují se na 100 dílů hmotnostních kaučuku.



Vynález se týká způsobu vulkanisace kaučuků pomocí vulkanizačního systému tvořeného sírou, popřípadě látkou poskytující síru, urychlovačem na bázi sulfenamidu prostého nitroskupin a o-nitrofenylsulfenamidem, popřípadě v přítomnosti obvyklých pomocných vulkanizačních prostředků.

Způsob vulkanisace podle vynálezu umožňuje výrobu vulkanisátů se sníženou reversí.

"Reverši" se rozumí opětovný pokles stupně zesíťení a mechanických hodnot vulkanisátů (jako pevnosti v tahu, odolnosti v dalším trhání, elasticity) při překročení vulkanisace nad optimum. Reverse se vyskytuje při vulkanisaci dienových kaučuků, zejména přírodního kaučuku a syntetického polyisoprenu při vysokých vulkanizačních teplotách, popřípadě při dlouhých dobách vulkanisace, které jsou zapotřebí při výrobě objemných výrobků (například pneumatik pro nákladní automobily). Vzhledem k tomu, že dosud nebylo možné tuto reverši účinně omezit, bylo nutno v mnoha případech upustit od vysokých vulkanizačních teplot, které jsou žádoucí z ekonomického hlediska.

Snížení reverse bylo dosud možné pouze v podřadném měřítku:

Byly například číněny pokusy ovlivnit reverši použitím vulkanizačních systémů se sníženým obsahem síry. Zatímco při "normální vulkanisaci sírou" se používá síry v množství od asi 1,8 do 2,5 dílu hmotnostního, vztaženo na 100 dílů hmotnostních kaučuku, pracují středně účinné systémy se sírou v množství od asi 1 do 1,8 dílu hmotnostního, vztaženo na 100 dílů hmotnostních kaučuku a účinné systémy se sírou v množství pod 1 díl hmotnostní, vztaženo na 100 dílů hmotnostních kaučuku. Ve srovnání s normální vulkanisací sírou dochází však v případech, kdy se používá menšího množství síry, k nevýhodám pokud jde o odolnost výrobku ke vzniku trhlin, dále pokud jde o odolnost v dalším trhání, odolnost v otěru a adhesi kordu k vulkanisátu, což omezuje použití vulkanizačních systémů se sníženým množstvím síry pouze na určité kaučukové výrobky. Tak není například možné při výrobě pneumatik snížit množství síry zhruba od 1,5 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

Dále je známo, že typ použitého urychlovače vulkanisace má vliv na možnou reverši vulkanisátu. Zatímco ultraurychlovače, jako dithiokarbamáty, thiurany, jakož i báze ické urychlovače, jako difenylguanidin, způsobují značnější reverši, chovají se urychlovače na bázi merkaptosloučenin, jako je merkaptobenzothiazol, dibenzothiazyl-disulfid a zinečnatá sůl merkaptobenzothiazolu, jakož i urychlovače na bázi sulfenamidu, jako je benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamid, benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid, N-morfolinothio-2-benzothiazol a benzothiazyl-dicyklohexylsulfenamid, příznivěji pokud jde o reverši vulkanisátu.

Pro dienové kaučuky se sníženou reversí se používalo v praxi často vulkanizačních systémů následujícího složení:

- a) síry v množství od asi 0,8 do 1,8 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních kaučuku a
- b) sulfenamidového urychlovače v množství od asi 1 do 2 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

Takovéto vulkanizační systémy skýtají však při vysokých vulkanizačních teplotách (například při teplotách nad 160 °C) popřípadě při dlouhé době zahřívání reverši v nežádoucím měřítku.

Dále je známo, že shora popsané vulkanizační systémy s přísadou dithiofosfátů, jako dibutyl-dithiofosfátu zinečnatého, snižují reverši vulkanisátů (srov. H. Ehrend: Gummi, Asbest, Kunststoffe, 3c (1977), str. 68 až 71). Tyto urychlovače na bázi dithiofosfátů zkracují však nežádoucím způsobem čas potřebný k navulkanisování výrobku. To představuje nevýhodu, protože je zapotřebí dostatečná jistota zpracování především při použití v takových oblastech, u kterých má snížení reverse zvláštní význam, zejména při výrobě pneumatik pro nákladní automobily a obecně při výrobě objemných výrobků.

Některé primární nitrofenylsulfenamidy jsou známe (srov. americký patentový spis 2 382 813). Tyto látky však jako jediné urychlovače vulkanisace jsou jen málo účinné a neposkytují postačující stupeň zesíťení, takže výsledkem jsou špatné mechanické hodnoty vulkanisátu (srov. příklad 1).

Obvyklé urychlovače na bázi sulfenamidu samotné, jako benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamid (CBS), benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid (TBBS), N-morfolinothio-2-benzothiazol (MBS) a benzothiazyl-dicyklohexylsulfenamid (DCBS)

skýtají s normálními množstvími síry vulkanisáty s příliš vysokou reversí.

Úkolem vynálezu bylo tudíž dát k dispozici vulkanizační systém, který by snížil reversi kaučukových vulkanisátů a současně nezkracoval dobu navulkanisování při vulkanisaci.

S překvapením bylo zjištěno, že použití vulkanizačního systému na bázi síry v kombinaci s obvyklými sulfenamidovými urychlovači prostými nitroskupin na straně jedné a substituovanými o-nitrofenylsulfenamidy na straně druhé vede k vulkanisátům se zvláště sníženou reversí. Takto dosažitelná nízká reverse je při stupni zesíťení příznivém pro praktické použití daleko nižší než reverse dosažitelná pomocí jednotlivých sulfenamidů.

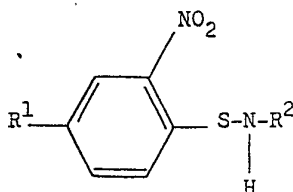
Předmětem vynálezu je způsob vulkanisace kaučuku za použití vulkanizačního systému na bázi síry, který spočívá v tom, že vulkanizační systém na bázi síry obsahuje

- a) 1 až 3 díly hmotnostní síry nebo 2 až 6 dílů hmotnostních látky poskytující síru,
- b) 0,3 až 4 díly hmotnostní sulfenamidového urychlovače prostého nitroskupin zvoleného ze skupiny tvořené

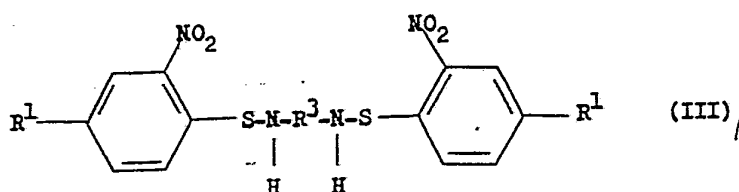
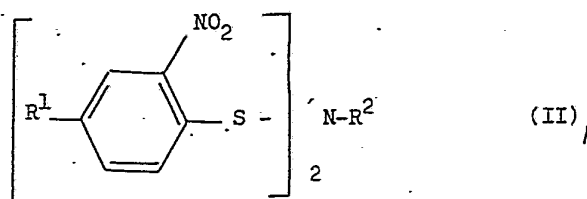
benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamidem	(CBS)
benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamidem	(TBBS)
N-morfolinothio-2-benzothiazolem	(MBS)
benzothiazyl-2-diisopropylsulfenamidem	(DIBS)
benzothiazyl-2-terc.amylsulfenamidem	(AMZ)
benzothiazyl-dicyklohexylsulfenamidem	(DCBS)
morfolinothiokarbamoylsulfenmorfolidem	(OTOS)

a

- c) 0,5 až 4 díly hmotnostní o-nitrofenylsulfenamidu ze skupiny zvolené ze sloučenin obecných vzorců I, II a III



(I)



ve kterých, nezávisle na sobě

R^1 znamená atom vodíku nebo nitroskupinu,

R^2 znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, popřípadě alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylovou skupinu, trihalogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, výhodně trichlormethylovou skupinu a trifluorethylovou skupinu; dále znamená cykloalkylovou skupinu s 5 až 10 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě trihalogenmethylovou skupinou, například trifluormethylovou skupinou,

R^3 znamená alkylenovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylenovou skupinu s 5 až 10 atomy uhlíku, arylenovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trihalogenmethylovou skupinou,

přičemž díly hmotnostní uváděné shora se vztahují vždy na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

Látkami, poskytujícími síru, uvedenými v odstavci a), se rozumí sloučeniny, které za vulkanizačních podmínek odštěpují síru.

Výhodné látky odštěpující síru zahrnují dimorfolylidisulfid (DTDM), tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), 2-(4-morfolinodithio)benzothiazol (MBSS) a kaprolaktamdisulfid.

Výhodnými obvyklými sulfenamidovými urychlovači, uvedenými v odstavci b), jsou benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamid, benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid a N-morfolinothio-2-benzothiazol.

Výhodné o-nitrofenylsulfenamidy vzorce I zahrnují sloučeniny s následujícími substituenty:

č.	R ¹	R ²
1	H	methyl
2	H	ethyl
3	H	n-propyl
4	H	isopropyl
5	H	n-butyl
6	H	terc.butyl
7	H	n-amyl
8	H	isoamyl
9	H	terc.amyl
10	H	n-hexyl
11	NO ₂	terc.butyl
12	H	fenyl
13	H	o-methylfenyl
14	H	3-trifluormethylfenyl
15	H	cyklohexyl
16	H	2-methylcyklohexyl
17	H	4-methylcyklohexyl
18	H	4-trifluormethylcyklohexyl

Výhodné o-nitrofenylsulfenamidy vzorce II zahrnují sloučeniny s následujícími substituenty:

č.	R ¹	R ²
19	H	terc.butyl
20	H	cyklohexyl

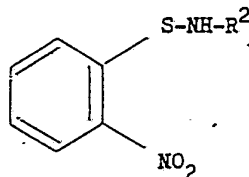
Výhodné o-nitrofenylsulfenamidy vzorce III zahrnují sloučeniny s následujícími substituenty:

č.	R ¹	R ²
21	H	1,2-ethylen
22	H	1,4-tetramethylen
23	H	1,6-hexamethylen
24	H	1,2-propylen
25	H	2,4-toluylen
26	H	1,4-cyklohexylen

Výhodně se používá sloučeniny 6, tj. o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamidu.

Substituované o-nitrofenylsulfenamidy, které se používají jako složka c), jsou z větší části známými sloučeninami. Tyto sloučeniny se dají vyrábět analogicky podle předpisů z Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), sv. E 11, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1985, str. 110 až 116. Substituované o-nitrofenylsulfenamidy, které se používají jako složka c) při postupu podle vynálezu, zahrnují také nové sloučeniny.

Tyto nové o-nitrofenylsulfenamidy lze charakterizovat obecným vzorcem IV



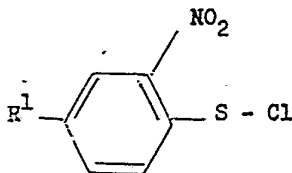
(IV) /

ve kterém

R^2 znamená terc.butylovou skupinu, terc.-amylovou skupinu, 1,1,1-trifluorethylovou skupinu nebo 4-trifluormethylcyklohexylovou skupinu.

Zvláště ekonomický způsob výroby těchto o-nitrofenylsulfenamidů obecného vzorce IV, jakož i dalších o-nitrofenylsulfenamidů, které se používají jako složka c), při postupu podle vynálezu, představuje reakce o-nitrofenylsulfenylchloridu s odpovídajícím aminem ve dvoufázovém systému sestávajícím z vodné báze a inertního organického rozpouštědla, které není mísitelné s vodou.

Tak se nové o-nitrofenylsulfenamidy, používané jako složka c) při postupu podle vynálezu, připravují z o-nitrofenylsulfenylchloridu obecného vzorce V



(V) /

ve kterém

R^1 má shora uvedený význam,

a aminu obecného vzorce R^2-NH_2 popřípadě diaminu $NH_2-R^3-NH_2$, ve kterých R^2 a R^3 mají shora uvedené významy, postupem, který spočívá v tom, že se nechá reagovat roztok o-nitrofenylsulfenylchloridu v inertním organickém rozpouštědle, které není mísitelné s vodou, v přítomnosti

- | | |
|-------|---|
| (I) | 1 až 1,1 mol aminu vzorce R^2-NH_2 nebo |
| (II) | 0,5 až 0,55 mol aminu R^2-NH_2 nebo |
| (III) | 0,5 až 0,55 mol diaminu $NH_2-R^3-NH_2$, |

vždy vztaženo na 1 mol sulfenylchloridu vzorce V, a vodného roztoku 1 až 10 ekvivalentů hydroxidu, uhličitanu nebo hydrogenuhlíčitanu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy na 1 mol odštěpujícího se chlorovodíku, při teplotách od -10 do 40 °C, výhodně od -10 do 10 °C, načež se organická fáze oddělí a z této organické fáze se izoluje sulfenamid, jakožto složka c).

Vodný roztok se může předložit nebo se může přidávat současně s roztokem sulfenylchloridu k předloženému aminu. Je také možno přidávat amin a roztok sulfenylchloridu k předloženému vodnému roztoku.

Výhodná inertní organická rozpouštědla zahrnují například chlorbenzen, dichlorbenzen, chloroform, tetrachlormethan a dichlordifluormethan.

o-nitrofenylsulfenamidy, které se používají jako složka c), se však dají připravovat také ze sulfenylchloridů vzorce V, aminů vzorce R^2-NH_2 , popřípadě diaminů vzorce $NH_2-R^3-NH_2$ za použití terciárních aminů jako činidel vázajících kyseliny v homogenním roztoku.

Navíc mohou obsahovat obvyklé vulkanizační prostředky, jako například aktivátory urychlovačů a zpomalovače.

Kaučuky vhodnými pro vulkanizační postup podle vynálezu jsou přírodní kaučuky, syntetické kaučuky, výhodně kaučuky na bázi dienu prostých halogenů, a jejich směsi.

Vhodnými syntetickými kaučuky jsou například:

polyisopren, polybutadien, styren-butadienový kaučuk, nitrilový kaučuk a jejich směsi.

Tyto kaučuky mohou obsahovat obvyklé přísady, jako jsou plnidla, zejména saze, minerální oleje, změkčovadla, činidla zvyšující lepivost, aktivátory urychlovačů, zejména stearovou kyselinu, vosky, prostředky proti stárnutí, prostředky k ochraně před účinky ozonu, nadouvadla, barviva, pigmenty.

Plnidla, jako různé druhy sazí používané v průmyslu zpracovávajícím kaučuk, dále kyselina křemičitá, zejména jemně dispergovaná, v plynné fázi získávaná kyselina křemičitá, jakož i hydrofóbní kyselina křemičitá a jemně dispergované oxidy kovů, včetně smíšených oxidů a směsí oxidů, jsou cennými složkami směsi.

Jednotlivé složky vulkanizačního systému, který se používá podle vynálezu, se mohou ke kaučukům přidávat před vulkanizací buď odděleně nebo ve formě směsi nebo ve formě předsměsi tvořené kaučukem a urychlovačem (srov.: Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 3. vydání, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1957, sv. 9, str. 364).

Vulkanizace kaučuků se provádí obecně při teplotách mezi 100 °C a 300 °C, výhodně při teplotách 120 až 240 °C. Za tímto účelem se mohou používat všechny vulkanizační postupy obvyklé v technice, jako je zahřívání lisováním, zahřívání horkou parou, horkým vzduchem, solnou lázní, fluidní vrstvou, vysokofrekvenčním ohřevem a parní trubicí.

Vulkanizační systémy používané podle vynálezu mají výhody, pokud jde o reversi po delší době vulkanizace nebo/a po vysokých vulkanizačních teplotách (například 45 minut při 180 °C). Mechanické vlastnosti vulkanisátu jako je velikost napětí, pevnost v tahu, tažnost, tvrdost, pružnost, odolnost v dalším trhání, odolnost vůči únavě, vznik vnitřního tepla (heat build up), dynamické tečení a otěr, vykazují příznivější hodnoty než při použití běžných vulkanizačních systémů.

Vynález blíže ilustrují následující příklady, které však rozsah vynálezu v žádném směru neomezují.

Příklady provedení:

N-terc.butyl-2-nitrofenylsulfenamid

770 g 2,2'-dinitrodifenyldisulfidu se nechá reagovat ve 2 litrech chlorbenzenu při teplotě 30 až 40 °C se 180 g chloru. Reakční směs se dále míchá 1 hodinu a potom se odstraní nadbytečný chlor za sníženého tlaku. Veškerý roztok reakčního produktu 2-nitrosulfenylchloridu se potom přikape k 375 g terc.butylaminu v 1200 ml chlorbenzenu při teplotě -5 až 10 °C během 180 minut. Po přikapání 1/2 sulfenylchloridu se současně k reakční směsi přikape roztok 275 g uhlíčitanu sodného v 800 ml vody v průběhu 90 až 100 minut. Po 14 hodinách dalšího míchání se reakční směs zředí 1000 ml vody, zfiltruje se

a chlorbenzenová fáze se oddělí. Tato fáze se promyje vodou a odpaří se za sníženého tlaku. Nejprve ještě kapalný produkt se za účelem ochlazení vylije na plech. Během ochlazení dochází ke krystalizaci produktu. Získá se 1047 g sulfenamidu o teplotě tání 44 až 46 °C. Látka po překrystalizování ze směsi petroletheru a isopropylalkoholu v poměru 1:1 taje při 49 °C.

Příklady ilustrující vulkanisaci:

Seznam testovacích metod:

vulkametr	výrobek firmy Bayer, vyhřívání vždy 1 minutu měřicí rozsah 3/20 mV
$t_s(30)/130$ °C(min)	doba navulkanisování z měření vulkametrem při 130 °C popřípadě při 160 °C, časový interval až do vzestupu křivky modulu pružnosti ve smyku o 30 mm nad minimum; při $t_s(15)$ o 15 mm nad minimum
t_{90} (min)	doba vyhřívání, čas až k dosažení 90 % hodnoty maximálního modulu pružnosti ve smyku (vulkametr, výrobek firmy Bayer)
postupná vulkanisace	4 mm klapky, vulkanisace lisováním
M_{300} (MPa)	hodnota napětí při 300 % protažení, DIN 53 504
F(MPa)	pevnost v tahu, DIN 53 504 R 1
D (%)	protážení, DIN 53 504, R 1
H (Shore A)	tvrdost Shore A, DIN 53 504, R L
E (%)	odrazová pružnost, DIN 53 512, klapka 4 mm
reverse (%)	z postupné vulkanisace:

$$\left[1 - \frac{M_{300} \text{ po } 45 \text{ min}/180 \text{ °C}}{M_{300} \text{ -maximum při } 150 \text{ °C}} \right] \times 100$$

P ř í k l a d 1

V hnětacím stroji se připraví kaučuková předsměs z následujících složek:

	díly hmotnostní
přírodní kaučuk	100,0
saze N 330	55,0
aromatický minerální olej	3,0
stearová kyselina	2,5
ochranný vosk proti účinku ozonu	1,0
N-fenyl-N'-isopropyl-p-fenylendiamin	2,5
polymerovaný 2,2,4-trimethyldihydrochinolin	1,5
oxid zinečnatý	5,0

poznámka: díly hmotnostní se vztahují na 100 dílů hmotnostních kaučuku

Na laboratorním dvouválci se k předsměsí přimísí následující složky (srov. tabulka 1):

	díly hmotnostní
systém 1: síra	1,42
N-morfolinothio-2-benzothiazol	1,2
systém 2: síra	1,42
N-morfolinothio-2-benzothiazol	4,0
systém 3: síra	1,42
o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamid	4,0
systém 4: síra	1,42
N-morfolinothio-2-benzothiazol	2,0
o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamid	2,0

poznámka: díly hmotnostní se vztahují na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

Systém 1 je představován upotřebitelným středně účinným vulkanizačním systémem ze síry a N-morfolinothio-2-benzothiazolu. Skýtá po převulkanisování při 180 °C/45 min. relativně vysokou reversi (srov. tabulku 1).

Systém 2 sestává rovněž pouze ze síry a N-morfolinothio-2-benzothiazolu ve vyšší dávce. Dávka 4 díly hmotnostní N-morfolinothio-2-benzothiazolu, vztaženo na 100 dílů hmotnostních kaučuku, je pro praktické účely příliš vysoká a vede k příliš silnému zesílení. Má však umožnit srovnání se systémem 4 a obsahuje tudíž stejné množství urychlovače jako součet množství urychlovačů v systému 4.

Systém 2 skýtá nižší reversi než systém 1.

Systém 3 obsahuje vedle síry pouze o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamid, rovněž v množství 4 dílů hmotnostních na 100 dílů kaučuku. Zde nedochází k žádné reversi vzhledem k tomu, že tento urychlovač i při teplotě 180 °C způsobuje ještě pozvolné dodatečné zesílení; takto získaný stupeň zesílení je však nedostatečný a je výrazně nižší než například při použití 1,2 dílu hmotnostního N-morfolinothio-2-benzothiazolu (srov. systém 1).

Systém 4 skýtá výrazně nižší reversi než systémy 1, 2 a 3 při stupni zesílení, který je příznivý pro praktické požadavky (odpovídá přibližně systému 1, který je vhodný pro praktické upotřebení) a dobu navulkanisování, která je rovněž prakticky stejná jako u systému 1. Z tabulky 1 je dále patrné, že systém 4 podle vynálezu má příznivější dobu navulkanisování t_{90} při teplotě 150 °C než systémy 1, 2 a 3 a také kratší reakční dobu $t_{90}-t_s$ než všechny ostatní systémy. Hodnota napětí při 180 °C/45 min je výrazně vyšší než u ostatních systémů.

P ř í k l a d 2

Tento příklad ilustruje převahu systému 2 podle vynálezu vůči systému 1, který obsahuje za účelem snížení reverse dibutyldithiofosfát zinečnatý. Kaučuková předsměs se připraví stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 1 a do této směsi se na laboratorním dvouválci zapracují následující složky:

	díly hmotnostní
Systém 1: síra	1,42
N-morfolinothio-2-benzothiazol	0,60
dibutyldithiofosforečnan zinečnatý	1,20
Systém 2: síra	1,42
N-morfolinothio-2-benzothiazol	1,50
o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamid	2,0

Poznámka: díly hmotnostní jsou vztaženy na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

	Systém 1	Systém 2
reverse (%) po 45 min/180 °C	28	4,5
doba navulkanisování t_s při 130 °C(min)	10,7	23,7

Systém 2 podle vynálezu skýtá nejen podstatně nižší reversi, nýbrž také výrazně zlepšenou odolnost proti navulkanisování.

P ř í k l a d 3

Tento příklad ilustruje srovnání mezi systémem 1, který obsahuje kromě síry pouze benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid a systémem 2 podle vynálezu, který sestává ze síry, benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamidu a o-nitrofenyl-terc.-butylsulfenamidu. Systém 1 a 2 se upravují přibližně na stejnou hodnotu napětí a tvrdosti.

	díly hmotnostní
Systém 1: síra	1,425
benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid	1,2
Systém 2: síra	1,425
benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid	1,7
o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamid	2,0

poznámka: díly hmotnostní se vztahují na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

	Systém 1	Systém 2
reverse (%) po 45 min/180 °C	34,5	3
odolnost proti navulkanisování t_s /130 °C(min)	14,8	14,0
doba navulkanisování t_{90} /150 °C(min)	8,0	7,5
F po 30 min/150 °C	24,8	23,3
D	475	445
M_{300}	16,2	15,9
H	68	68
E	40	40
F po 45 min/180 °C	17,7	18,3
D	475	370
M_{300}	10,6	15,6
H	63	69
E	34	35

Systém 2 vykazuje zřetelně nižší reversi při téměř stejné odolnosti proti navulkanisování jako systém 1. Systém 2 vykazuje dále po převulkanisování při 180 °C výhody, pokud jde o pevnost v tahu, hodnotu napětí a tvrdost.

P ř í k l a d 4

Tento příklad ilustruje převahu tří kombinací podle vynálezu, které sestávají z o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamidu a sulfenamidových urychlovačů:

benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamidu (systém 2),
benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamidu (systém 3) a
N-morfolinothio-2-benzothiazolu (systém 4)

nad obvyklým středně účinným systémem na bázi benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamidu samotného. Používá se stejné kaučukové předsměsi jako v příkladu 1. U všech systémů činí množství síry vždy 1,42 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

systém	1	2	3	4
Benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamid x/	1,2	1,7	-	-
benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamid x/	-	-	1,7	-
N-morfolinothio-2-benzothiazol x/	-	-	-	1,7
o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamid x/	-	2,0	2,0	2,0
reverse				
po 45 min/180 °C (%)	29,8	0	0	2,7
doba navulkanisování				
t ₂ /130 °C (min)	11,7	10,5	11,3	13,2
hodnota napětí				
M ₃₀₀ po 30 min/150 °C(MPa)	13,7	13,4	15,3	14,7
hodnota napětí				
M ₃₀₀ po 45 min/180 °C(MPa)	9,9	14,1	15,8	14,8

x/
díly hmotnostní na 100 dílů hmotnostních kaučuku

P ř í k l a d 5

Tento příklad ilustruje reversi v % po převulkanisování při 180 °C/45 min, které bylo dosaženo u stejné kaučukové směsi jako je uvedena v příkladu 1. Používá se sloučenin uvedených pod čísly 5, 6, 15, 17, 19, 20, 21, 24, 25 a 26 na stranách 10 až 12 (vždy v množství dvou dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních kaučukové směsi) v kombinaci s 1,2 dílů hmotnostního N-morfolinothio-2-benzothiazolu, vztaženo na 100 dílů hmotnostních kaučuku. Množství síry činí vždy 1,42 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních kaučuku. Ke srovnání slouží obvyklý středně účinný systém sestávající ze síry a N-morfolinothio-2-benzothiazolu (1,2 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních kaučuku).

	reverse (%)
	po 45 min/180 °C
N-morfolinothio-2-benzothiazol	40,5
látka č.	
5	17
6	8
15	14
17	17
19	11
20	10
21	7
24	9
25	23,5
26	23

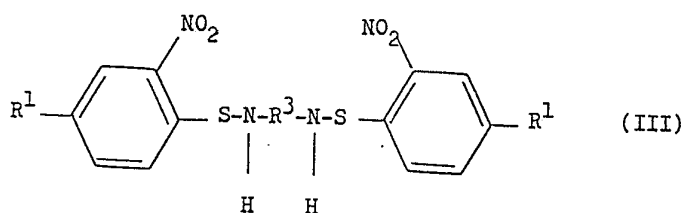
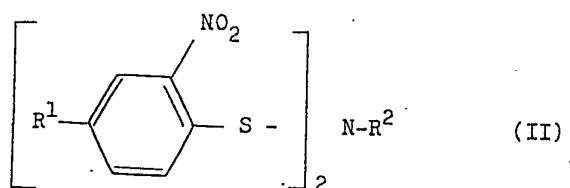
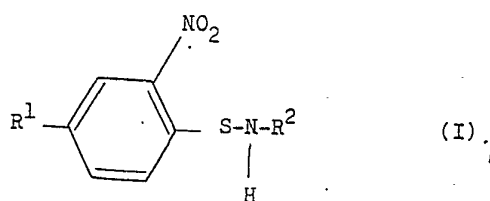
T a b u l k a 1

		system 1 ^{x/}	system 2	system 3	system 4
síra (díly hmotnostní)		1,42	1,42	1,42	1,42
N-morfolinothio-2-benzothiazol (díly hmotnostní)		1,2	4,0	-	2,0
o-nitrofenyl-terc.butylsulfenamid (díly hmotnostní)		-	-	4,0	2,0
celkové množství urychlovače (díly hmotnostní)		1,2	4,0	4,0	4,0
revers (%) po 45 min/180 °C		40,4	14,7		5,9
doba navulkanisování $t_g/130$ °C	(min)	22,1	17	45	19,9
doba navulkanisování $t_g/150$ °C	(min)	11,4	10,4	23,1	10,3
reakční doba $t_{90}-t_g/150$ °C	(min)	6,1	5,7	21,1	5,6
maximální hodnota napětí M_{300} při 150 °C	(MPa)	15,1	19,1	6,8	15,3
pevnost v tahu F po 30 min/150 °C	(MPa)	21,7	18,0	11,9	22,2
protažení D po 30 min/150 °C	(MPa)	435	310	485	455
tvrdost H po 30 min/150 °C	(MPa)	70	77	57	71
pružnost E po 30 min/150 °C	(MPa)	39	35	32	37

^{x/} srovnávací příklad

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vulkanisace kaučuku za použití vulkanizačního systému na bázi síry, vyznačující se tím, že se vulkanisace provádí v přítomnosti vulkanizačního systému na bázi síry, který obsahuje 1 až 3 díly hmotnostní síry nebo 2 až 6 dílů hmotnostních látky poskytující síru; 0,3 až 4 díly hmotnostní sulfenamidového urychlovače prostého nitroskupin zvoleného ze skupiny tvořené benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamidem, benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamidem, N-morfolinothio-2-benzothiazolem, benzothiazyl-2-diisopropylsulfenamidem, benzothiazyl-2-terc.amylsulfenamidem, benzothiazyl-2-dicyklohexylsulfenamidem a morfolinothiokarbonylsulfenmorfolidem a 0,5 až 4 díly hmotnostní o-nitrofenylsulfenamidu ze skupiny sloučenin obecných vzorců I, II a III



ve kterých, nezávisle na sobě

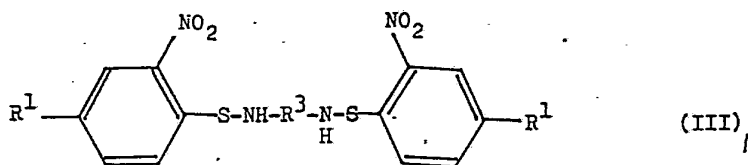
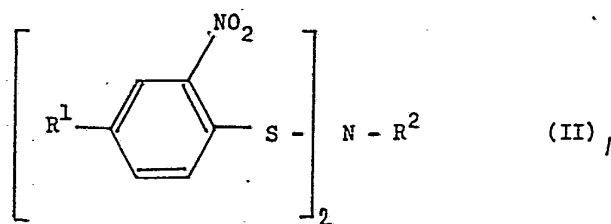
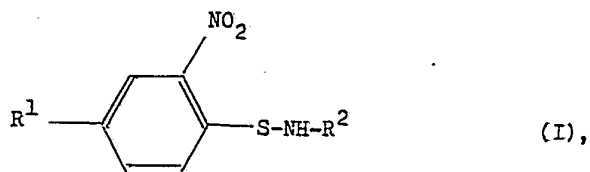
R^1 znamená atom vodíku nebo nitroskupinu,

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, trihalogenalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 10 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě trihalogenmethylovou skupinou,

R^3 znamená alkylenovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylenovou skupinu s 5 až 10 atomy uhlíku, arylenovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trihalogenmethylovou skupinou,

přičemž díly hmotnostní uváděné shora se vztahují vždy na 100 dílů hmotnostních kaučuku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se vulkanisace provádí v přítomnosti vulkanizačního systému na bázi síry, který obsahuje 1 až 3 díly hmotnostní síry nebo 2 až 6 dílů hmotnostních látky poskytující síru; 0,3 až 4 díly hmotnostní sulfenamidového urychlovače prostého nitroskupin zvoleného ze skupiny tvořené benzothiazyl-2-cyklohexylsulfenamidem, benzothiazyl-2-terc.butylsulfenamidem, N-morfolinothio-2-benzothiazolem, benzothiazyl-2-diisopropylsulfenamidem, benzothiazyl-2-terc.amylsulfenamidem, benzothiazylcyklohexylsulfenamidem a morfolinothiokarbonylsulfenmorfolidem a 0,5 až 4 díly hmotnostní o-nitrofenylsulfenamidu ze skupiny sloučenin obecných vzorců I, II a III



ve kterých, nezávisle na sobě

R^1 znamená atom vodíku nebo nitroskupinu,

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku; trihalogenmethylovou skupinu; cykloalkylovou skupinu s 5 až 10 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě trihalogenmethylovou skupinou,

R^3 znamená alkylenovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylenovou skupinu s 5 až 10 atomy uhlíku, arylenovou skupinu se 6 až 18 atomy uhlíku, která je popřípadě substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo trihalogenmethylovou skupinou,

příčemž díly hmotnostní uváděné shora se vztahují vždy na 100 dílů hmotnostních kaučuku.