



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211054

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 01 11 79
(21) (PV 7421-79)

(51) Int. Cl.³
C 08 J 5/00

(40)

(45) Vydáno 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA PAVEL, ing., VANĚK PAVEL ing., VILÍM OTAKAR ing. CSc.,
SMĚLÝ ZDENĚK ing. CSc., ZAJÍČEK MICHAEL ing. CSc., GOTTWALDOV

(54) Způsob výroby technické pryže a jiných výrobků z tekutých kaučuků

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby technické pryže a jiných výrobků z tekutých kaučuků terminovaných hydroxylovými, karboxylovými nebo aminovými skupinami.

Oblast zpracování tekutých kaučuků je v současnosti velmi málo propracována a jejich hromadné zpracovávání v průmyslovém měřítku není dosud ve světě realizováno. Z hlediska technické realizace technologie zpracování tekutých kaučuků je významným faktorem technologicky únosná doba zpracovatelnosti jejich kompozicí ve fázi před konečným formováním výrobků z nich. Zejména kompozice obsahující diizokyanáty se vyznačují krátkou zpracovatelskou životností a celý technický problém je řešen komplikovanými zařízeními náročnými zejména na přísné dodržování technologického režimu a při jeho odchylkách může docházet k havariím strojního zařízení a k dlouhodobému přerušení výroby. Vedle těchto vážných technologických problémů nejsou zanedbatelné i materiální ztráty, vznikající z nutných technologických opatření pro technické zvládnutí zpracovatelského procesu.

Uvedené nevýhody jsou odstraněny způsobem výroby technické pryže a jiných výrobků z tekutých kaučuků podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se do hnětacího zařízení přidá k tekutému kaučuku podle obsahu aktivních skupin v příslušném molárním poměru diizokyanát, za hnětení se nechá vytvořit prodloužený polymer a po skončení reakce, která se projeví podstatným zvýšením viskozity, se přidá sloučenina reagující s volnými izokyanátovými skupinami na produkt, který při teplotě nižší než 70 °C je stabilní, nereagující s dále přidanými síťovacími činidly, že k blokování volných izokyanátových skupin se použijí kapalně oxymy, a že k blokování polymeru se přimíchávají plniva jako saze nebo bílá plniva a barviva při teplotě míchání do 70 °C.

Míchání nesazových respektive neplněných směsí podle vynálezu je možno provádět na běžných komerčních zařízeních, hnětiči. Vhodné jsou například míchačky gumárenských cementů. Důležité je, že se k tekutému kaučuku přidá diizokyanát v určitém molárním poměru k funkčním skupinám tak, aby byl vytvořen předpolymer potřebné viskozity, končený izokyanátovými skupinami. V další operaci se přidá sloučenina, která dočasně blokuje reakceschopnost izokyanátových skupin při teplotách 20 až 70 °C tak, aby po přidání síťovacích a prodlužovacích činidel byly získány kompozice dlouhodobě skladovatelné a zachovávající zpracovatelské vlastnosti za těchto teplot. Při zvýšení teploty nad 100 °C naopak tyto směsi rychle síťují a v průběhu 5 až 20 min lze získat požadované výrobky.

Jako činidlo schopné inhibovat síťovací a prodlužovací reakce jsou použity oximy, které jsou při teplotách výroby předpolymeru, tj. 30 až 100 °C, kapalné. Je možno použít propanonoxim, cyklohexanonoxim, butanonoxim, metylcyklohexanonoxim.

Příprava předpolymeru, tj. reakce prodlužující základní řetězce kaučuků, může být katalyzována s výhodou organocínovými sloučeninami, například dibutylcindilaurátem.

Vznikem předpolymeru dochází ke značnému zvýšení viskozity a tato skutečnost napomáhá a usnadňuje dispergaci plniv. Je možno vytvořit dobré disperse různých typů aktivních i neaktivních sazí, různých typů aktivního kysličníku křemičitého, kaolinu, vápence i různých pigmentových barviv.

Díky stabilitě předpolymeru s blokovanými reaktivními skupinami za nižších teplot do 70 °C je možno zemíchat celou směs tj. vytvořit předpolymer, dispergovat plniva a přidat síťovací a prodlužovací činidla v jediném zařízení. Výslednou směs je pak možno přímo vstříkovat do forem, kde je vytvořen výrobek zvýšením teploty nad 100 °C, nebo ji skladovat třeba i několik dní. Z měření na reoviskozimetru a vulkametru vyplývá, že změny v době jednoho měsíce jsou zanedbatelné.

Pro průmyslové použití má větší význam výroba předpolymeru a dispergací plniva v jednom zařízení, předsměs skladovat v zásobníku a míchání opakovat, aniž by musel být hnětič dokonale vyprázdněn a vyčištěn. Vzhledem ke stabilitě předpolymeru, vytvořené přidáním oximu, je možno takto vyrábět předsměsi a to plněné i neplněné.

Ve druhém stupni, ve druhém zařízení, je pak domíchán zbytek tj. síťovací a prodlužovací činidla. Je možno použít dvoufunkční a trojfunkční a polyfunkční aminy, jako jsou hexamethylendiamin, diethylentriamin nebo alkoholy, například butandiol, glycerin a jiné.

Domíchání je možno provést v postupných vsádkách, přičemž opět není nutno dokonale vyprazdňovat míchací zařízení, nebo i kontinuálně ve šnekovém zařízení. Poslední způsob ovšem předpokládá přesné dávkování předsměsi plněné nebo i neplněné i příslušných síťovacích činidel.

Pro míchání předsměsi se ukázalo velmi výhodné použít takové zařízení, kde je možno provést celý proces, nebo jeho část za vakua. V surovinách jsou obsaženy těžké podíly, mícháním sazí se zdržuje značné množství vzduchu a obojí se odstraní mícháním za vakua.

Domíchání je možno rovněž provádět za vakua nebo míchat odplyněné komponenty tj. předpolymer a síťovadla ve zcela zaplněném zařízení bez přístupu vzduchu.

P ř í k l a d 1

Do hnětiče bylo naváženo 100 dílů hydrohylem končeného kaučuku o molekulové hmotnosti 218 a funkčnosti 2,19, 25 dílů 4,4'-difenyl-metandiizokyanátu a 0,01 laurátu cínu, mícháno při 70 °C 10 min. Potom přidáno 8,7 dílů butanonoximu a zchlazeno na 40 °C. Domícháno za vakua 2,06 dílů diethylentriaminu a 2,32 dílů hexamethylendiaminu. Celková doba míchání

30 minut, směs vytlačena do forem pro zkušební tělesa. Sítováno 15 min při 120 °C. Zkušební tělesa z této nesazové směsi vykazovala hodnoty: pevnost v tahu 11,2 MPa, tažnost 282 %, elasticita 44 %, trvalá deformace 22 % a mrazuvzdornost -73 °C.

P ř í k l a d 2

Do hnětiče naváženo 100 dílů kaučuku, 25 dílů 4,4'-difenylnmetandiizokyanát a 0,01 di-butylcindilaurátu. Mícháno 10 min při 70 až 75 °C. Přidáno 8,76 dílů butanonoximu a 30 dílů sazí. V silně viskózní předsměsi se saze dobře dispergovaly. Míchání skončeno ve 20 minutách a směs vypuštěna do zásobníku. Míchání opakováno, aniž byl hnětič zcela vyprázdněn a směs přidávána do zásobníku.

Do čistého hnětiče naváženo 134 dílů sazové předsměsi a za pokojové teploty a vakua vmíchány 3,44 díly diethylentriaminu. Po 7 minutách konečná směs vytlačena do zásobníku a domíchání opakováno bez úplného vyprázdnění a vyčištění hnětiče. Ze zásobníku pak plněny formy. Sítováno 15 min při 110 °C a získána tělesa následujících vlastností: pevnost v tahu 20,7 MPa, tažnost 250 %, elasticita 38 %, trvalá deformace 32 % a mrazuvzdornost -73 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby technické pryže a jiných výrobků z tekutých kaučuků terminovaných hydroxylovými, karboxylovými nebo aminovými skupinami, vyznačený tím, že se tekutý kaučuk zamíchá s diizokyanátem v mol. poměru 1:1 až 10:1 vzhledem k reaktivním skupinám, po proběhnutí reakce tvorby prodlouženého polymeru se přidá kapalný oxim v mol. poměru 0,8:1 až 3:1 vzhledem k nezreagovaným izokyanátovým skupinám, přidají se plniva a vícefunkční aminy jako síťovací činidlo v molárním poměru 0,8:1 až 3:1 vzhledem k blokováným izokyanátovým skupinám a směs se vtlačuje do formy, kde při teplotě 110 až 160 °C zesíťuje.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že použité kapalné oximy jsou propanonoxim, butanonoxim, metylcyklohexanonoxim a cyklohexanonoxim v množství 0,5 až 15 hmotnostních dílů.

3. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že k předpolymeru s blokovými izokyanátovými skupinami se přimíchávají plniva, tj. saze nebo bílá plniva jako kaolin, vápenec, kysličník křemičitý a barviva v množství 0,5 až 200 hmotnostních dílů při teplotě do 70 °C.