



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 200

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 08 83
(21) (PV 5865-83)

(51) Int. Cl.³ B 29 H 7/14

(40) Zveřejněno 14 05 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)

Autor vynálezu

VILÍM OTAKAR ing. CSc.,
ŠMATLOVÁ TAĚANA ing.,
MOJŽÍŠ MIROSLAV ing.,
KOHOUTEK PETR ing.,

SVOBODA PAVEL ing.,
ŠLESINGEROVÁ MARIE ing.,
ŠIMONÍK JOSEF ing. CSc.,
VESELÝ RUDOLF ing., GOTTWALDOV

(54)

Způsob zvýšení soudržnosti pryžových výrobků, zejména hadic, s vícevrstvou výztuží

Vynález řeší zvýšení soudržnosti vrstev pryžových výrobků, zejména hadic, s vícevrstvou výztuží. Dosud známé způsoby zvýšení soudržnosti mezi výztuží a pryží používají buď úpravy výztuže - impregnací - nebo úpravy pryžové směsi. Úpravou pryžové směsi nelze však dosáhnout soudržnosti mezi jednotlivými vrstvami výztuže. Zde je třeba použít adhezi-va, nejčastěji nánosu kaučukových cemen-tů v těkavém rozpouštědle, nebo pryžové mezivrstvy. Tyto operace však nezajistí soudržnost krajních vrstev výztuže s pry-ží, což musí zajistit další operace (úprava podkladu nebo pryžové směsi). Do-sud používané způsoby zabezpečení celkové soudržnosti výrobků tedy nejsou dostateč-ně účinné nebo jsou ekonomicky náročné.

Problémy jsou řešeny způsobem podle vynálezu, kdy se mezi vrstvy výztuže na-nese reaktivní adhezivní kompozice, která prostoupí až k pryžovým vrstvám a zreago-váním zajistí celkovou soudržnost výrob-ku. Adhezivum se připraví z telechelického polymeru s reaktivními funkčními skupinami a diizokyanátu nebo diepoxidu, získaný kapalným prepolymerem se podle po-třeby smísí s prodlužovadlem, síťovadlem, katalyzátorem, sušicím činidlem. Směs se nanese mezi výztužné vrstvy výrobku, kte-rý se z vulkanizuje.

Vynález se týká způsobu zvýšení soudržnosti vrstev pryžových výrobků, zejména hadic, s vícevrstvou výztuží.

Požadavky na soudržnost vrstev vysokotlakých a nízkotlakých hadic ovlivňují rozhodujícím způsobem technologii výroby. Nízké hodnoty soudržnosti vrstev hadic vyztužených oplety nebo oviny přízových pramenů nebo drátů se totiž nepříznivě promítají do kvality konečných výrobků. Zvláště nízká je soudržnost pryže duše a obalu s neupravenými přírodními a syntetickými výztužemi.

Ke zvýšení soudržnosti se v provozním měřítku nejčastěji používá předem impregnované příze, nánosu kaučukového cementu v těkavém rozpouštědle nebo příměsí do pryžových směsí, nejčastěji na základě resorcinformaldehydových pryskyřic, podle nejnovějších postupů pak přidání kapalných oligomerních kompozic, například hydroxylem končeného oligobutadienu s diizokyanátem, do pryžových směsí.

S výjimkou kaučukových cementů lze uvedenými způsoby zajistit dostatečnou soudržnost pryže s textilem i drátem, nikoliv však soudržnost mezi dvěma zcela se kryjícími textilními nebo drátovými oviny nebo oplety. V tomto - velice častém - případě je nutno použít buď dvojitého nánosu cementu nebo pryžové mezivrstvy.

Použití dvojitého nánosu cementu v těkavém rozpouštědle má některé nevýhody. Je třeba počítat se sušením cementů, což je difuzní operace vyžadující čas. Zachycení a regenerace rozpouštědel jsou investičně a energeticky náročné. Navíc pracovní

prostředí při práci s rozpouštědly neodpovídá současným zprávozním požadavkům.

Pokud se použije pryžové mezivrstvy, musí být upravena buď pryžová směs pro tuto mezivrstvu - přísadou zvyšující adhezi - nebo materiál výztuže - impregnací. Pásek směsi, který má plnit funkci mezivrstvy, musí být v návinnu separován, aby nedošlo k jeho slepení. Tato separace, prováděná často klouzkem, potom zhoršuje soudržnost konečného výrobku. Z hlediska technologie znamená výroba pryžového pásu další operaci navíc.

Dosud známé způsoby zvýšení soudržnosti pryžových výrobků s vícevrstvou výztuží nejsou tedy dostatečně účinné - dosahuje se soudržnosti 300-1000 N/m - a/nebo jsou ekonomicky náročné.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob zvýšení soudržnosti vrstev pryžových výrobků s vícevrstvou výztuží podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se připraví kapalný prepolymer z telechelického polymeru s reaktivními funkčními skupinami, například hydroxylovými, aminovými, merkaptanovými, nebo karboxylovými, a diizokyanátu nebo diepoxidu, tento prepolymer se případně smísí s prodlužovadlem, katalyzátorem, sušicím činidlem nebo některou z kombinací těchto látek, přičemž reagující funkční skupiny včetně reaktivních skupin obsažených v textilních vláknech a v nečistotách, především vodě, jsou ve stechiometrickém poměru, získaná reaktivní adhezivní kompozice se nanese mezi výztužné vrstvy výrobku, který se pak zvulkanizuje.

Pokud se použije prodlužovadlo, je jím diol, zejména 1,4-butandiol nebo etandiol. Síťovadlem je například trietanolamin nebo glycerin.

Je-li třeba použít katalyzátoru, jako je tomu ve většině případů, je třeba použít jiné katalyzátory u prepolymerů vzniklých reakcí hydroxylů, aminů nebo merkaptanů s diizokyanáty - zde se ke katalýze použije dibutylcínlaurát nebo trietyléndiamin - a jiné katalyzátory v případě, že jde o reagující směs karboxylových sloučenin s epoxidy - pak je katalyzátorem chinolín nebo komplex chromu s mastnými kyselinami.

Při zpracování viskóзовého vlákna je nutno počítat se značnou vlhkostí materiálu, která dosahuje 5 až 7 hmotnostních %. Voda reaguje při teplotě vulkanizace s izokyanátovými skupinami, které tím částečně likviduje a zároveň se uvolňuje kysličník uhličitý, který může působit mezi nepropustnými pryžovými vrstvami jako separátor. Tento problém je řešen přidáváním sušicího činidla - kysličníku vápenatého ve formě olejové pasty do směsi reagujícího prepolymery. Váže vodu i kysličník uhličitý.

Nanášení reaktivní adhezivní kompozice podle vynálezu je vymezeno některými faktory jak z hlediska chemického, tak z hlediska fyzikálního.

Adhezivní kompozice je v okamžiku nanášení schopna další reakce, a to:

- s přidávanými prodlužovadly a síťovadly - tvorba pevné spojovací hmoty
- s reaktivními skupinami materiálu výztuže - bavlna, viskóza, polyamid
- s pryžovou směsí - kovulkanizace.

Z hlediska fyzikálního je důležitým faktorem viskozita reaktivní adhezivní kompozice. Viskozita musí být tak nízká, aby adhezivum mohlo prostoupit mezi vlákny (prameny) výztuže až k pryžovým vrstvám. Adhezivum se nanáší mezi vrstvy výztuže tak, že se vytvoří nános na jedné výztužné vrstvě a tento nános se překryje druhou výztužnou vrstvou. Proto je výhodné nastavit rychlost reakce a s ní související růst viskozity adheziva tak, že druhá výztužná vrstva po přiložení k nánosu adheziva neklouže a je dobře fixována.

Pro přípravu adhezivních kompozic jsou používány telechemické polymery s reaktivními skupinami, se střední molekulární hmotností 800-8000 a se střední číselnou funkčností 1,3-2,3, na bázi butadienu a jeho kopolymerů s akrylonitrilem, styrenem, polyizoprenu a jeho kopolymerů, polyéterů a polyesterů.

Příklady surovin používaných pro přípravu adhezivní kompozice a jejich dávkování uvádí tabulka I.

Tabulka I

Směs č.	Reaktivní polymer RP	M_n	f_n	díly na 100 hm.d.RP	
				Diizo- kvanát	prodlužo- vadlo
1.	Polybutadien terminovaný hydroxyly	2100	2,1	15-35 (MDI)	0
2.	" -	2400	1,3	5-15 (TDI)	0
3.	" -	3300	2,3	12-25 (TDI)	0
4.	" -	2100	2,1	15-35 (MDI)	0,2-6 (Buol)
5.	" -	2100	2,1	15-35 (MDI)	0,1-4 (glykol)
6.	" -	2100	2,1	17-30 (TDI)	0,2-8 (Buol)
7.	" -	2100	2,1	17-30 (TDI)	5-80 (PPG)
8.	kopolymer styren/buta- dien termin. hydroxylem	2400	1,7	10-25 (TDI)	0
9.	kopolymer butadien/akry- lonitril termin. hydroxyly	3000	2,1	12-30 (MDI)	0,1-4 (glykol)
10.	polybutadien terminovaný merkaptanovými skupinami	3500	1,9	8-20	0,1-8 (Buol)
11.	kopolymer butadien/akrylo- nitril termin. aminovými skupinami	3300	1,8	8-20 (TDI)	0
12.	Polykaprolak- ton	8000	2	2-10 (TDI)	0
13.	Polypropylen- oxid termin. hydroxyly	2000	2	8-35	0
14.	Polybutadien termin.karboxy- lovými skupi- nami	3000	2,2	15-40 (Diepoxid)	0

kde MDI - 4,4'-difenylmetandiizokyanát
 TDI - směs 2,4 a 2,6 toluendiizokyanát
 Buol- 1,4 butandiol
 Glykol - etyndiol
 Diepoxid - 4,4'-difenyliizopropylidiglycidyléter
 PPG - polypropylenoxiddiol

Příprava kompozice se provádí v reaktoru, do kterého jsou nadávkovány potřebné komponenty. Za míchání se vytvoří prepolymer, který se buď sám o sobě nanáší na první výztužnou vrstvu, nebo se těsně před nanesením smíchá s prodlužovacím nebo síťujícím prostředkem, jako jsou nízkomekulární dioly, etylénglykol, butandiol, trioly, trietanolamin, epoxidy a pod., a s katalyzátorem, jako je například trietyléndiamin, dibutylcín-laurát.

Vzhledem k tomu, že kapalně polybutadieny končené hydroxyem jsou ekonomicky náročnější než například kapalně polyétery, je možno pro přípravu prepolymeru použít směsi těchto dvou látek. Obecně zvýšený obsah polybutadienů nebo jejich kopolymerů zvyšuje soudržnost s pryží díky obsažených dvojím vazbám a tím možnosti kovulkanizace.

Vyrobený prepolymer může být skladován bez přístupu vzduchu a vlhkosti teoreticky neomezeně dlouho, prakticky (v reaktoru) několik měsíců. Připravená reaktivní kompozice vydrží podle typu 5-15 min., proto se připravuje v množství úměrně menším, rovněž však v uzavřeném prostoru, takže obsluha nepřijde do styku s kapalným toluendiizokyanátem ani s jeho parami.

Jednotlivá konkrétní provedení způsobu podle vynálezu jsou popsána v následujících příkladech.

Příklad 1 (složení směsi dle č. 13 v tab. I)

100 hmotnostních dílů polypropylenoxiddiolu dle č. 13 se 32 hmotnostními díly difenylmetandiizokyanátu při 90 °C a za přídavku 8 dílů kysličníku vápenatého zreaguje na prepolymer. Těsně před nanesením na první textilní ovin - viskozové hedvábí -

se přimíchají 3 díly etylénglykolu se 2,6 % trietyléndiaminu. Reagující horký nános (70 °C) tuhne a do něj je okamžitě položen druhý ovin. V křížové hlavě vytlačovacího stroje je vytvořen pryžový obal. Následuje vulkanizace při 150 °C v horké vodě. Směs duše i obalu byla na bázi butadienstyrenového kaučuku.

Příklad 2 (složení směsi dle č. 4 a 13 v tab. I)

80 hmotnostních dílů polypropylenoxiddiolu dle č. 13 a 20 hmotnostních dílů kapalného polybutadienu dle č. 4 se 32 hmotnostními díly difenylmetandiizokyanátu a 8 hmotnostními díly kysličníku vápenatého vytvoří při 90 °C prepolymer, před nanášením se přidá 4,5 hmotnostního dílu butadiolu se 2 % trietyléndiaminu. Provedení stejné jako u příkladu 1.

Příklad 3 (složení směsi dle č. 4 v tab. I)

100 hmotnostních dílů polybutadienu dle č. 4 vytvoří při 70 °C se 30 hmot. díly difenylmetandiizokyanátu prepolymer, který je nanášen na textilní ovin. Dále jako u příkladu 1.

V příkladech 1 - 3 bylo pro duše i obal použito pryžové směsi na bázi nutadien-styrenového kaučuku.

Příklad 4 (složení směsi dle č. 14 v tab. I)

100 hmotnostních dílů kapalného polybutandienakrylonitrilového kaučuku dle č. 14 s 16 hmotnostními díly epoxidu - 4,4-difenylyzopropylidiglycidyléter - a se 4 hmotnostními díly chinolinu se smíchá těsně před nanášením na první vrstvu ovínu - viskóзовé hedvábí. Do tohoto nánosu se provede druhý ovin a položí pryžový obal.

V tomto případě byla použita směs duše i obalu na bázi butadienakrylonitrilového kaučuku. Po vulkanizaci v páře a odležení byla měřena soudržnost mezi textilními vrstvami a mezi textilem a pryží.

V tabulce II jsou uvedeny soudržnosti jednotlivých vrstev jako průměry ze tří měření.

Tabulka II

232 200

Př.	Soudržnost duše-textil N/m	Soudržnost obal-textil N/m	Soudržnost textil-textil N/m
1	750	820	3 450
2	1 600	1 850	3 200
3	2 100	2 080	2 700
4	1 800	1 800	2 300

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

232 200

1. Způsob zvýšení soudržnosti pryžových výrobků, zejména hadic, s vícevrstvou výztuží, především dvouvrstvou textilní nebo drátovou výztuží, pomocí reaktivní adhezivní kompozice, vyznačený tím, že z telechelického polymeru s reaktivními funkčními skupinami, například hydroxylovými, aminovými, merkaptanovými nebo karboxylovými, a diizokyanátu nebo diepoxidu se připraví kapalný prepolymer, který se případně smísí s prodlužovadlem, síťovadlem, katalyzátorem, sušicím činidlem nebo některou z kombinací těchto látek, přičemž reagující funkční skupiny včetně reaktivních skupin obsažených v textilních vláknech a v nečistotách, především vodě, jsou ve stechiometrickém poměru, získaná reaktivní kompozice se naneseme mezi výztužné vrstvy výrobku, který se pak zvulkanizuje.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že prodlužovadlem je diol, zejména 1,4-butandiol nebo etandiol.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že síťovadlem je trietanolamin nebo glycerin.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že katalyzátorem je dibutylcínlaurát nebo trietyléndiamin v případě kompozic telechelických polymerů končených skupinami hydroxylovými, aminovými, merkaptanovými s diizokyanáty, nebo chinolín či komplex chromu s mastnými kyselinami v případě kompozic karboxyly končených telechelických polymerů s diepoxidy.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že sušicím činidlem, použitým v případě nesušené textilní výztuže, je například kysličník vápenatý.