



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 998

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 7/00
C 07 F 9/09

(21) PV 4284-88.Y
(22) Prihlášené 20 06 88

(40) Zverejnené 12 05 89
(45) Vydané 14 12 90

(75)

Autor vynálezu

KOSÁR KAROL ing., VOLF JAROSLAV ing., GÖGH TIBOR RNDr. CSc.,
DANKO PETER RNDr., ORLÍK IVO ing., BRATISLAVA,
ĎURIŠ ŠTEFAN ing. CSc., PÚCHOV

(54)

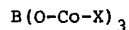
Prostriedok na zvyšovanie adhézie gumy k výstužným materiálom

(57) Riešenie sa týka prostriedku na zvyšovanie adhézie gumy k výstužným materiálom, najmä ocelovému kordu, ktorý pozostáva z 10 až 30 hmotnostných % beta-naftolu, 40 až 80 hmotnostných % zrážanej kyseliny kremičitej, 10 až 30 hmotnostných % O,O-dialkylfosforečnanu meďnatého a prípadne tiež 10 až 20 hmotnostných % hexametylén-tetramínu. Prostriedok je možné využiť pri výrobe gumárenských výrobkov vystužených ocelovým kordom.

Vynález sa týka prostriedku na zvyšovanie adhézie k výstužným materiálom najmä oceľovému kordu, na báze beta-naftolu, zrážanej kyseliny kremičitej, dialkylfosforečnanu meďnatého a prípadne hexametyléntetramínu.

Rozvoj výroby a použitia pneumatík a iných gumárenských výrobkov vystužených oceľovým kordom vyvoláva zvýšený záujem o adhezívne vlastnosti oceľového kordu. Pre zlepšenie adhezívnych vlastností sa oceľový kord pomosadzuje. Podľa doterajších poznatkov k adhézii medzi mosadznou vrstvou a kaučukom dochádza v dôsledku vzniku tenkého filmu sírnika meďi na povrchu mosadze v počiatočnom štádiu vulkanizácie. Tento film má dobré adhezívne a kohezívne vlastnosti a navyše je porézny, takže molekuly vulkanizujúceho sa kaučuku vnikajú do neho. Pôsobením vody, kyselín, chloridu sodného a ďalších činiteľov dochádza však ku korózii pomosadeného oceľového kordu (i pozinkovaného oceľového lana v prípade dopravných pásov) a tým aj k zníženiu adhézie systému guma-oceľový kord, čo negatívne vplyva na životnosť daného výrobku. Z týchto dôvodov adhézia samotného pomosadeného, resp. pozinkovaného oceľového kordu ku gume je nedostatočná.

Na zlepšenie adhézie upraveného kordu sa primiešavajú do nánosových kaučukových zmesí oceľových kordov rôzne adhezívne činidlá, ktoré zvyšujú adhéziu systému guma - oceľový kord, zlepšujú odolnosť oceľového kordu proti korózii a zabraňujú deštrukcii adhézie. Výsledkom takýchto zásahov je zvýšená životnosť výrobkov. Ako adhezívne činidlá sa používajú fenolformaldehydové živice (US 4 236 564), krezolformaldehydové živice, rezorcínformaldehydové kondenzáty, triazínové deriváty (GB 1 575 516) a najmä zlúčeniny prechodných kovov zo skupiny anorganických solí (EP 26 294), solí organických kyselín (US 4 340 515) a komplexných zlúčenín najmä kobaltu a niklu (US 4 137 359). Významné praktické uplatnenie našlo organokovové adhezívne činidlo na báze zlúčeniny kobaltu a bóru všeobecného vzorca:

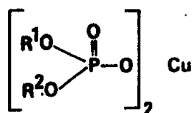


kde X je zvyšok monokarboxylovej kyseliny obsahujúci 7 až 11 atómov C (DE 2 921 289), ktoré je v porovnaní s jednoduchými zlúčeninami kobaltu omnoho účinnejšie a zabezpečuje dobrú adhéziu rôznych typov vulkanizovaných kaučukov k oceľovému kordu.

V praxi sa používajú aj kombinované adhezívne systémy pozostávajúce najčastejšie z už spomínaných organických zlúčenín kobaltu a tzv. RHS systému, ktorý sa skladá z rezorcínu (R), hexametyléntetramínu (H) a zo zrážanej kyseliny kremičitej (S). Počas vulkanizácie reakciou rezorcínu s hexametyléntetramínom (alebo iným donorom metylénovej skupiny, napr. hexametylmetylmelaminom) sa vytvára rezorcínformaldehydová živica (US 4 057 529). V odbornej literatúre (Nichols M. J., Ohm R. F. - Adhesives Age 19, 1976, č. 7, str. 25 až 30) sa uvádza beta-naftol ako možná náhrada rezorcínu v RHS systéme v roli akceptora metylénovej skupiny resp. formaldehydu, ktorý vzniká reakciou hexametyléntetramínu s vodou pri vyšších teplotách.

Významnou nevýhodou uvedených adhezívnych systémov sú v prvom rade vysoké ceny zlúčenín kobaltu. Pri ich použití v zvýšených dávkách, potrebných na dosiahnutie žiadaného stupňa adhézie sa zhoršuje odolnosť vulkanizátu proti tepelnému starnutiu a dochádza k ich "vykvetaniu" na povrchu kaučukovej zmesi, čím sa znižuje konfekčná lepivosť zmesi. Nevýhody rezorcínu spočívajú najmä v jeho nepriaznivých hygienicko-toxikologických vlastnostiach (dráždi pokožku, oči, vyvoláva dermatózu), nedostatočnej dispergácii v kaučukovej zmesi a v tom, že ide o deficitnú surovinu.

Uvedené nedostatky odstraňuje prostriedok na zvyšovanie adhézie gummy k výstužným materiálom najmä oceľovému kordu, podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že prostriedok obsahuje 10 až 30 hmotnostných % beta-naftolu, 40 až 80 hmotnostných % zrážanej kyseliny kremičitej, 10 až 30 hmotnostných %, O,O-dialkylfosforečnanu meďnatého všeobecného vzorca I



/I/

kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú lineárny alebo rozvetvený C_4 až C_{18} alkyl alebo cyklohexyl, a prípadne tiež 10 až 20 hmotnostných % hexametyléntraminu.

Prostriedok na zvyšovanie adhézie gummy k výstužným materiálom podľa vynálezu je možné pripraviť pridaním beta-naftolu a prípadne tiež hexametyléntraminu k zrážanej kyseline kremičitej v miešacej komore, vyhriatej na teplotu 130°C , za stáleho miešania a primiešaním 0,0-dialkylfosforečnanu meďnatého všeobecného vzorca I do takto pripravenej zmesi. Zrážaná kyselina kremičitá slúži ako nosič účinných zložiek prostriedku a súčasne sa podieľa na ich zvýšenom spoločnom adhezívnom účinku.

Prostriedok podľa vynálezu sa pridáva do kaučukovej zmesi v množstve 8 až 12 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov kaučuku. V prípade, ak prostriedok podľa vynálezu neobsahuje hexametyléntramin môže sa tento pridať do kaučukovej zmesi oddelene v množstve 0,8 až 1,6 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov kaučuku.

Výhoda prostriedku na zvyšovanie adhézie gummy k výstužným materiálom podľa vynálezu v porovnaní so známymi adhezívami a adhezívnymi systémami spočíva okrem iného najmä v tom, že pri podstatne nižších nákladoch poskytuje systému guma - oceľový kord vysoký stupeň adhézie, pričom významne obmedzuje koróziu oceľového kordu a tým i pokles adhézie, čo sa prejavuje v dlhšej životnosti výrobkov. Takýto stupeň účinku nie je možné dosiahnuť ani zvýšenými dávkami jednotlivých zložiek prostriedku podľa vynálezu, použitých samostatne. Použitie prostriedku podľa vynálezu značne zjednoduší aj technológiu prípravy kaučukových zmesí, konkrétne navažovanie komponentov.

Prostriedok podľa vynálezu je dobre vmiešateľný do kaučukových zmesí ako na báze prírodného tak aj na báze syntetických kaučukov a je kompatibilný s ďalšími v praxi používanými gumárenskými prísadami ako sú urýchľovače, vulkanizačné činidlá, zmäkčovadla, plnidlá, anti-degradanty atď. Je ho možné používať pri výrobe gumárenských výrobkov vystužených oceľovým kordom ako sú pneumatiky, dopravné pásy a iné.

Nasledujúci príklad ilustruje ale neobmedzuje predmet vynálezu.

P r í k l a d

V pokusoch sa použila kaučuková predzmes tohoto zloženia:

Zložka	Hmotnostné diely
prírodný kaučuk	100
kyselina stearová	1,5
oxid zinočnatý	10
sadze, typ N-330	65
zmäkčovadlo	2
N-izopropyl-N-fenyl-p-fenyléndiamín	1
fenyl-beta-naftylamín	1
	<hr/> 180,5

Do uvedenej predzmesi sa zamiešal vulkanizačný systém a skúšané adhezívne prostriedky podľa nasledujúceho rozpisu:

Zložka	Číslo zmesi, hmotnostné diely							
	1	2	3	4	5	6	7	8
predzmes	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5
N-oxydietylén-2-benzo- tiazolsulfénamid	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
síra	3	3	3	3	3	3	3	3
adhezívne činidlo podľa DE 2 921 289	-	1,2	-	1,2	-	-	-	-
rezorcín	-	-	1,5	1,5	-	-	-	-
hexametylétetramín	-	-	1	1	0,8	-	0,9	1,6
zrážaná kyselina kremičitá	-	-	5	5	-	-	-	-
PCBS-1	-	-	-	-	12	-	-	-
PCHBS-2	-	-	-	-	-	9	-	-
PCBS-3	-	-	-	-	-	-	8	-
PCBS-4	-	-	-	-	-	-	-	10

Zloženie PCBS-1: 10 hmotnostných % O,O-dibutylfosforečnanu meďnatého
10 hmotnostných % beta-naftolu
80 hmotnostných % zrážanej kyseliny kremičitej

Zloženie PCHBS-2: 18 hmotnostných % O,O-di-/2-etylhexyl/forečnanu meďnatého
16 hmotnostných % beta-naftolu
56 hmotnostných % zrážanej kyseliny kremičitej
10 hmotnostných % hexametylétetramínu

Zloženie PCBS-3: 20 hmotnostných % O-2/-etylhexyl/-O-cyklohexylfosforečnanu meďnatého
20 hmotnostných % beta-naftolu
60 hmotnostných % zrážanej kyseliny kremičitej

Zloženie PCBS-4: 30 hmotnostných % O,O-dioktadecylfosforečnanu meďnatého
30 hmotnostných % beta-naftolu
40 hmotnostných % zrážanej kyseliny kremičitej

Po určení vulkanizačných charakterstík zmesí na Rheometri Monsanto pri 145 °C sa pripravili skúšobné telieska vulkanizáciou pri 145 °C. Adhézia vulkanizátov k pomosadenému oceľovému kordu 7x4x0,22 mm + 1x0,15 mm sa merala podľa ON 62 1465. Podstata metódy spočíva v tom, že sa meria sila potrebná na vytrhnutie kordu, zalisovaného do gumového skúšobného telieska v hĺbke 25 mm. Sledovala sa aj miera pokrytia vytrhnutej časti kordu gumou, čo dopĺňa obraz o charaktere defektu spoja.

Odolnosť vulkanizátu a kordu proti vplyvom vyskytujúcim sa pri používaní gumových výrobkov, vystužených oceľovým kordom, sa skúšala pri nasledujúcich podmienkach:

- skúšobné teliesko so zalisovanými kordami, ponorené do 10 %-ného roztoku chloridu sodného počas 24 h pri 20 °C,
- skúšobné teliesko vytavené 24 h teplote 80 °C a relatívnej vlhkosti 95 %,
- tepelné namáhanie skúšobného telieska 7 dní pri 100 °C,
- 10 krát opakovaná 45 %-ná tlaková deformácia skúšobného telieska.

Namerané hodnoty sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

T a b u l k a

	Číslo zmesi							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Vulkanizačné charakteristiky</u>								
spracovateľská bezpečnosť, t_s /min/	5,25	5,0	3,6	3,65	3,8	3,95	3,7	3,9
optimálna doba vulkanizácie, $t_{c 90}$, /min/	15,5	17,75	16,0	15,75	18,0	17,2	17,1	16,9
<u>Fyzikálno-mechanické vlastnosti, $t_{c 90}$, 145 °C/</u>								
pevnosť vulkanizátu, (MPa)	24,9	24,8	23,5	22,4	23,4	23,8	24,0	23,3
ťažnosť (%)	315	320	310	285	305	310	320	300
po starnutí 5 dní pri 90 °G:								
pevnosť vulkanizátu (MPa)	18,1	14,7	15,0	14,9	16,2	16,9	16,8	16,3
ťažnosť (%)	150	125	130	130	145	140	150	140
<u>Adhézia, /N/25 mm/</u>								
24 hodín po vylisovaní	860	1 140	940	1 320	1 340	1 370	1 335	1 380
po starnutí v podmienkach:								
a)	455	475	560	755	850	970	905	840
b)	690	765	730	895	900	985	940	895
c)	610	685	670	795	800	970	795	670
d)	510	600	590	620	635	670	640	625
<u>Miera pokrytia povrchu kordu gumou, (%)</u>								
pred starnutím	65	85	80	95	95	100	95	100
po starnutí v podmienkach:								
a)	25	35	40	65	65	70	65	70
b)	45	55	50	60	65	70	65	70
c)	40	50	50	55	60	60	65	55
d)	20	40	40	45	45	50	45	45

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Prostriedok na zvyšovanie adhézie gumi k výstužným materiálom, najmä oceľovému kordu, na báze beta-naftolu a zrážanej kyseliny kremičitej, vyznačujúci sa tým, že obsahuje 10 až 30 hmotnostných % meta-naftolu, 40 až 80 hmotnostných % zrážanej kyseliny kremičitej a navyše 80 až 30 hmotnostných % O,O-dialkylfosforečnanu meďnatého všeobecného vzorca I



kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú lineárny alebo rozvetvený C_4 až C_{18} alkyl alebo cyklohexyl.

2. Prostriedok podľa bodu 1, vyznačujúci sa prídavkom hexametyléntetramínu v množstve 10 až 20 hmotnostných %.