



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 235

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 05 84
(21) PV 3583-84

(51) Int. Cl.

C 08 J 5/06,

C 08 L 9/00

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 01 08 87

(75)
Autor vynálezu

PODEŠVA MILAN ing.; VAŠ KAREL;
KREJCAR MILOŠ ing.; BOBOVSKÝ JAROSLAV ing., GOTTWALDOV;
PLUTOVÁ MÁRIA ing.; NIŽNÝ HRABOVEC; FIALA JOZEF ing.;
LEŠKO ZOITÁN ing., VRANOV NAD TOPĚLOU

(54)

Ztužující plnivo pro kaučukové směsi

Ztužující plnivo pro kaučukové směsi.
Plniva podle vynálezu představují krátká vlákna z neregenerované celulozy, která jsou povrchově upravena směsí hexametyléntetraminu, ropného asfaltu, minerálního oleje s emulgátorem a případně polymerním materiálem udaného složení. Takto upravená vlákna mají vysoký ztužující účinek v kaučukových směsích a velmi dobře se ve směsích zpracovávají na běžných zařízeních gumárenského průmyslu.

Vynález se týká ztužujícího plniva ~~zejména~~ pro směsi na bázi kaučuků sestávajícího z krátkých vláken z neregenerované celulózy s chemickou povrchovou úpravou a způsobu přípravy tohoto plniva.

Ztužující účinky různých typů vláknitých materiálů v gumárenských směsích jsou známy již řadu let. Ke ztužení se používají diskontinuální vlákna anorganického původu jako například skleněná, uhlíková a pod. Z organických vláken lze jmenovat vlákna polyamidová, polyesterová, bavlněná, vlákna z neregenerované i regenerované celulózy, nejrůznější odpady a pod. Ztužující účinek vláken v gumárenských směsích závisí zejména na poměru délky vlákna k jeho průměru (L/D). Vlákna s poměrem L/D menším než 40 působí jako neaktivní plnivo, při poměru L/D větším jak 200 se vlákna obtížně zpracovávají na gumárenských strojích. Nevýhodou vláken anorganického původu, například skleněných, je velká délka a křehkost. Při míchání na gumárenských strojích se lámou a tím i zkracují, což má za následek nízké ztužující účinky a špatnou disperzi vláken ve směsích.

Organická vlákna například polyesterová nebo polyamidová jsou dostupná většinou ve formě odpadu, vyznačují se velkou délkou 3 - 10 mm a relativně velkou tloušťkou (20-30 mikrometru). Směsi s těmito vlákny se obtížně zpracovávají na běžných gumárenských strojích (tvoří shluky).

V posledních letech se začínají prosazovat jako ztužující přísady do kaučukových směsí krátká vlákna z regenerované i ne-

regenerované celulózy. Je popsána skladba kaučukových směsí obsahujících krátká vlákna z neregenerované celulózy s adhezivní úpravou. Impregnační roztok se skládá z kondenzačního produktu rezorcínu a formaldehydu, butadienstyrenového a butadienvinylpyridinového latexu. Uvedené typy impregnačních lázní jsou známe v technické praxi jako způsoby impregnace RLF a jsou mimo jiné využívány při impregnaci diskontinuálních vláken například na bázi polyamidu aplikovaných při výrobě dopravních pásů, pneumatik a pod.

Vlákna impregnovaná způsobem RLF obsahují latex na bázi dienového kaučuku. Jsou vhodná jako výztužné plnivo pro směsi na bázi butadienstyrenového, přírodního, izoprenového a chloroprenového kaučuku, nelze je však přidávat do kaučukových směsí obsahujících například butadienakrylonitrilový nebo etylenpropylendienový kaučuk, protože dienová složka latexu brání optimální kovulkanizaci s těmito typy kaučuků.

Nevýhody známých vláknitých ztužujících plniv do značné míry odstraňuje plnivo podle tohoto vynálezu, jehož podstatou je, že jeho povrchovou úpravu představuje směs obsahující na 100 hmotnostních dílů vláken 2 až 15 hmotnostních dílů hexametylentetraminu, 2,5 až 70 hmotnostních dílů ropného asfaltu o bodu měknutí 60 až 115 °C, 0,5 až 10 hmotnostních dílů minerálního oleje s emulgátorem a případně 1 až 10 hmotnostních dílů kopolymeru styrenu nebo vinylacetátu s alkylesterem kyseliny akrylové nebo metakrylové, kopolymeru vinylacetátu s butylakrylátem nebo polyvinylacetátu.

S ohledem na dosažený ztužující účinek je výhodné jako vláknitý materiál plniva použít vlákna z bukového dřeva s průměrem 1 - 14 mikrometru s poměrem délky k průměru 120 - 180.

Disperze plastické hmoty zvyšuje adhezi vlákna ke kaučukové směsi. Tyto impregnační látky dodávají navíc chemicky

upravenému celulóзовému vlákně pružnost a omezují nasákavost vláken. Svým polárním charakterem umožňují přípravu směsí na bázi nasycených i nenasycených kaučuků.

Přídavek hexametylentetraminu upravuje svou alkalitou prostředí impregnační lázně, protože při použití některých typů disperzí, např. polyvinylacetátové, způsobuje kyselost zpomalení síťovacích reakcí kaučuku při vulkanizaci. Hexametylentetramin současně příznivě ovlivňuje průběh a rychlost vulkanizace různých systémů a kovulkanizaci s reaktivními pryskyřicemi.

Přísada asfaltové emulze v kombinaci s minerálními oleji upravuje konzistenci vlákna tak, že zvyšuje odolnost jeho povrchu proti působení vlhkosti a rovněž usnadňuje vmíchávání vláken do kaučukové směsi. Plastifikační přísady pak neovlivňují chemismus síťovacích reakcí kaučukových směsí s vlákny.

Způsob přípravy krátkých celulóзовých vláken je založen na impregnaci vláken roztokem všech aktivních složek ve vodné fázi. Je výhodné, jestliže celulóзова vlákna již na počátku celého procesu obsahují vodu. Vlákně se rozdužují a míchají v rozvláknovacím stroji nebo jiném vhodném míchacím zařízení mezi rotory míchadel a stěnou stroje, hexametylentetramin je přidáván rozpuštěný ve vodě, příslušný typ vodné disperze se dává ve formě roztoku o sušíně 45 až 55 %. Asfaltová emulze se přidává rovněž ve formě roztoku o sušíně 45 až 55 %. Přídavek změkčujících přísad, již může být minerální olej, je vhodné dávkovat již s přísadou emulgátoru.

Po rozdužení vláken na požadovaný rozměr je možné provést třídění vláken na různé frakce přes síta.

Po impregnaci se vlákna zbaví vlhkosti vysušením za zvýšené teploty, s výhodou nad 100 °C.

Jednotlivé aktivní složky impregnační lázně ve vodné fázi dobře vnikají do struktury celulóзовých vláken. Po vysušení v

závislosti na obsahu vodných disperzí i podmínkách využití lze připravit vlákna pružná až tvrdá, s odolností proti účinkům vlhkosti. Celulózová vlákna je možné při impregnaci přímo vybarvovat na žádaný odstín anorganickými nebo organickými barvivy, sazí a pod.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu uvádíme následující příklady výroby upravených vláken.

Příklad 1

Do rozvlákňovacího stroje se nadávkoval vodný roztok hexametylentetraminu, asfaltové vodné emulze a minerálního oleje s emulgátorem. Po promíchání se přidalo celulózové vlákno o obsahu sušiny 20 hmotnostních procent, po 30 minutách míchání se impregnovaná celulózová vlákna vysušila při teplotě 100 °C.

hmotnostní díly

celulózové vlákno s obsahem vody	
80 hmotnostních procent	100
asfaltová vodná emulze o sušině	
50 hmotnostních %	10
hexametylentetramin ve formě	
30 %ního vodného roztoku	3
minerální olej s emulgátorem	1

Příklad 2

Do rozvlákňovacího stroje se nadávkoval vodný roztok hexametylentetraminu, asfaltové vodné emulze, minerálního oleje s emulgátorem a styrenakrylátová disperze. Po promíchání roztoku se přidalo celulózové vlákno o obsahu sušiny 18 hmotnostních procent, po 45 minutách míchání se impregnovaná celulózová vlákna vysušila při teplotě 85 °C.

hmotnostní díly

celulózové vlákno s obsahem vody 82 % hmotnostních	100
asfaltová vodná emulze o sušině 50 % hmotnostních	28
hexametylentetramin ve formě 30 %ního vodného roztoku	2,5
minerální olej s emulgátorem	2
styrenakrylátová vodná disperze o sušině 50 % hmotnostních	10

Chemicky upravená celulózová vlákna podle vynálezu jsou vhodná jako ztužující plnivo do vulkanizovatelných kaučukových směsí. Pryžové výrobky s obsahem těchto vláken se vyznačují vyššími technickými i ekonomickými parametry.

Příklad 3

239 235

Do rozvlákňovacího stroje se nadávkoval vodný roztok hexametylentetraminu, asfaltové vodné emulze, minerálního oleje s emulgátorem a styrenakrylátová disperze. Po promíchání roztoku se nadávkovalo celulózové vlákno o sušině 20 hmot. %, po 40 minutách míchání se impregnovaná celulózová vlákna vysušila při teplotě 90 °C.

hmotnostní díly

celulózové vlákno s obsahem vody 80 % hmotnostních	100
asfaltová vodná emulze o sušině 50 % hmotnostních	4
hexametylentetramin ve formě 30 % ního vodného roztoku	8,5
minerální olej s emulgátorem	0,5
styrenakrylátová vodná disperze o sušině 50 % hmotnostních	2

Příklad 4

Do rozvlákňovacího stroje se nadávkoval vodný roztok hexametylentetraminu, asfaltové vodné emulze, minerálního oleje s emulgátorem a disperze kopolymeru vinylacetátu s kyselinou akrylovou. Po důkladném promíchání roztoku se nadávkovalo celulózové vlákno o sušině 20 hmotnostních %, po 45 minutách míchání se impregnovaná celulózová vlákna vysušila při teplotě 90 °C.

hmotnostní díly

celulózové vlákno s obsahem vody 80 % hmotnostních	100
asfaltová vodná emulze o sušině 50 % hmotnostních	6
hexametylentetramin ve formě 30 % ního vodného roztoku	3
minerální olej s emulgátorem	5
disperze kopolymeru vinylacetátu s kyselinou akrylovou	5

Pro objasnění funkce ztužujícího plniva na bázi chemicky upravených vláken z neregenerované celulozy v gumárenských směsích byly zamíchány na gumárenském hnětacím stroji kaučukové směsi obsahující rozdílný přírůstek chemicky upravených vláken (směs č. 2 a 3) ve srovnání se standardní směsí bez přírůstku vláken (směs č. 1).

Ze všech směsí byla při teplotě 150 °C a vulkanizační době 20 minut vylisována zkušební tělíska pro stanovení základních vlastností. Porovnáním dosažených výsledků lze pozorovat vyšší ztužující efekt u pryží obsahující chemicky upravená celulozová vlákna připravená podle vynálezu.

	směs č.1	směs č.2	směs č.3
	(složení uvedeno ve hmot.dílech)		
Butadienstyrenový kaučuk	100	100	100
Celulozové vlákno upravené styrenakrylátovou disperzí a hexametylentetraminem	-	10	25
Saze	100	100	100
Minerální olej	35	35	35
Kysličník křemičitý	8	8	8
Fenylbetanaftylamin	2	2	2
Parafin	2	2	2
Kysličník zinečnatý	5	5	5
Kyselina stearová	1	1	1
Fenolformaldehydová pryskyřice	5	5	5
2-merkaptobenzthiazol	1,5	1,5	1,5
Tetrametylthiuramdisulfid	1,5	1,5	1,5
Síra	2	2	2

Základní mechanické vlastnosti

	směs č.1	směs č.2	směs č.3
Pevnost v tahu (MPa)	12,5	11,8	10,9
Tažnost (%)	260	230	195
Modul 100 % (MPa)	6,2	7,1	7,7
Modul 200 % (MPa)	8,2	9,5	-

	směs č.1	směs č.2	směs č.3
Elasticita (%)	26	22	20
Tvrdost Shore (Sh A)	68	74	77
Strukturní pevnost Crescent se zářezem (N.mm ⁻¹)	40,7	45,5	48,0
Trvalá deformace v tlaku 100 °C/72 hod. (%)	45	41,5	39,5
Růst trhlin de Mattia (cykly)	850	440	310

Obdobně byly zkoušeny směsi na bázi butadienakrylonitrilového kaučuku. Směs č. 5 a 6 byla zamíchána s chemicky upravenými celulozovými vlákny v množství 10 a 25 hmotnostních dílů. Směs č. 4 je základní testovací směs sloužící pro srovnání jako standard bez přídavku vláken.

Ze směsí byla při teplotě 150 °C a vulkanizační době 15 minut vylišována zkušební tělesa pro stanovení základních vlastností.

	směs č.4	směs č.5	směs č.6
	(složení uvedeno ve hmot.dílech)		
Butadienakrylonitrilový kaučuk	100	100	100
Celulozové vlákno upravené styrenakrylátovou disperzí, hexametylentetraminem a asfaltovou emulzí	-	10	25
Saze	65	65	65
Kysličník zinečnatý	5	5	5
Kyselina stearová	2	2	2
Dibutylftalát	12	12	12
Fenolformaldehydová pryskyřice	3,5	3,5	3,5
2-merkaptobenzimidazol	1,5	1,5	1,5
Di-2-benzothiazylidisulfid	2,5	2,5	2,5
2-merkaptobenzthiazol	2	2	2
Síra	3	3	3

Základní mechanické vlastnosti

239 235

	směs č.4	směs č.5	směs č.6
Pevnost v tahu (MPa)	19,3	18,6	17,1
Tažnost (%)	335	300	240
Modul 100 % (MPa)	4,6	6,4	9,8
Modul 200 % (MPa)	10,1	12,0	15,2
Elasticita (%)	19	17	16
Tvrdost Shore (Sh A)	67	71	77
Strukturní pevnost Crescent se zářezem (N.mm ⁻¹)	35,8	44,4	50,8
Trvalá deformace v tlaku 100 °C/72 hod,	69,7	69,0	67,6
Růst trhlin de Mattia (cykly)	500	450	270

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

239 235

1. Ztužující plnivo pro kaučukové směsi sestávající z krátkých vláken z neregenerované celulózy s chemickou povrchovou úpravou, vyznačené tím, že jeho povrchovou úpravu představuje směs obsahující na 100 hmotnostních dílů vláken 2 až 15 hmotnostních dílů hexametylentetraminu, 2,5 až 70 hmotnostních dílů ropného asfaltu o bodu měknutí 60 až 115 °C, 0,5 až 10 hmotnostních dílů minerálního oleje s emulgátorem a případně 1 až 10 hmotnostních dílů kopolymeru styrenu nebo vinylacetátu s alkylesterem kyseliny akrylové nebo metakrylové, kopolymeru vinylacetátu s butylakrylátem nebo polyvinylacetátu.
2. Způsob přípravy ztužujícího plniva podle bodu 1, vyznačený tím, že se krátká vlákna z neregenerované celulózy impregnují směsí vodného roztoku hexametylentetraminu a vodné emulze ropného asfaltu a minerálního oleje s emulgátorem případně roztokem polymeru podle bodu 1 a vysušením za teploty 70 - 120 °C.