



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.10.1970 (P. 144041)

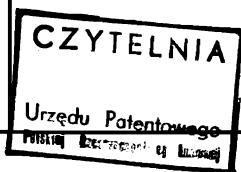
Pierwszeństwo: 24.10.1969
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP C08c 17/16
C08d 13/16

Int. Cl.² C08J 5/12
Int. Cl.² C08J 5/12



Twórcy wynalazku: Helmut Junkermann, Erhard Klötzer

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals
Roessler, Frankfurt nad Menem (Republika Federal-
na Niemiec)

Sposób zwiększania przyczepności przy wulkanizowaniu na nośnikach mieszanek kauczukowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania przyczepności wulkanizowanych mieszanek kauczukowych, zawierających fenole i/lub aminy zdolne do tworzenia żywic z formaldehydem, na nośnikach takich jak materiały włókiennicze i/lub metale przy zastosowaniu związków wydzielających formadehyd.

Przedmioty z kauczuku, poddane poważnym obciążeniom dynamicznym, jak opony pojazdów, taśmy przenośnikowe lub pasy pędne, wzmacnia się na ogół materiałami włókienniczymi pod postacią kordu lub tkaniny krzyżowej. Chodzi przy tym o to, aby warstwa kauczukowa przyczepiona była możliwie mocno do wzmacniającego materiału włókienniczego, niezależnie od tego czy chodzi w tym ostatnim o tkaninę naturalną, czy o włókna syntetyczne z poliestrów albo z poliamidów.

W tym celu przygotowuje się tkaninę włókienniczą w znany sposób za pomocą lateksu kauczukowego i produktu kondensacji fenolu i formaldehydu, przy czym jako fenol stosuje się przeważnie rezorcynę. Ta kompozycja żywiczna wchodzi z jednej strony w reakcję z grupami funkcyjnymi stosowanego materiału włókienniczego, z drugiej strony ze stosowanym elastomerem i w ten sposób wpływa na przyczepność naniesionej na tkaninę warstwy gumowej.

Jeżeli elastomer, niezależnie od tego czy jest to kauczuk naturalny czy syntetyczny, wzmacnia się w znany sposób sadzą jako napelniaczem i do tej

2

mieszanek dodaje rezorcynę i sześciometylenocześnoaminę, tę ostatnią jako donatora formaldehydu, to wtedy tworzenie żywicy następuje podczas wulkanizacji i powoduje przyczepność wulkanizatu do preparowanych lub niepreparowanych materiałów włókienniczych. Wzrastające w praktyce wymagania dla tego rodzaju materiałów przekładkowych wymagają jednak możliwie wysokiej przyczepności elastomerów do tkaniny, aby nawet przy silniejszych obciążeniach dynamicznych nie nastąpiło oddzielenie wypełnionej warstwy gumowej od tkaniny włókienniczej.

Według znanego sposobu można osiągnąć polepszenie przyczepności mieszanek z naturalnego lub syntetycznego kauczuku do materiałów włókienniczych preparowanych i niepreparowanych za pomocą produktów kondensacji fenoli względnie amin i zdolnych do tworzenia żywic aldehydów tą drogą, że stosuje się mieszanek kauczukową, w której jako napelniacz wprowadza się aktywny kwas krzemowy w ilości 10–100 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych kauczuku, sam lub zmieszany z sadzą, przy czym jako aktywny kwas krzemowy można stosować zarówno kwas bezpostaciowy strącony w dużym rozproszeniu ze szkła wodnego za pomocą kwasów, jak też kwas krzemowy wytworzony bezpośrednio na drodze termicznej jako drobno rozproszony proszek o powierzchni właściwej według BGT 30–400 m²/g i średniej wielkości cząstek podstawowych 10–400

mikronów. Przez reakcję składników żywicznych z grupami funkcyjnymi materiału włókienniczego, kauczuku i wzmacniającego napelnacza możliwe jest przy tym istotne podwyższenie wartości przyczepności.

Optymalną skuteczność wykazują przy tym produkty kondensacji rezorcyny i formaldehydu. Przez zmielenie równych ilości rezorcyny i wysokorozdrobnionych kwasów krzemowych lub przez adsorpcyjne naniesienie roztworu substancji tworzących żywicę na kwas krzemowy można usunąć niedogodność trudnego dyspergowania rezorcyny. Jako składnik formaldehydowy, względnie donator formaldehydu stosuje się bardzo drobno zmielona sześciometylenocztteroaminę, która w temperaturze wulkanizacji wywiązuje formaldehyd konieczny dla utworzenia żywicy z rezorcyną.

Jeżeli nawet w tym układzie, szczególnie przy kauczuku naturalnym, a także rozmaitych rodzajach kauczuku syntetycznego osiąga się bardzo dobrą skuteczność, to jednak w ciągu dalszych prac rozwojowych stwierdzono, że z sześciometylenocztteroaminą nie dla każdej receptury można osiągnąć optymalne wartości przyczepności. Do tego dochodzi jeszcze pewne działanie uszkadzające włókno przy włóknach poliestrowych w wyniku powstałych przy rozkładzie sześciometylenocztteroaminy amin względnie amoniaku.

Celem wynalazku jest znalezienie jako środka zwiększającego przyczepność wulkanizowanych na nośnikach mieszanek kauczukowych zawierających napelniacze, zwłaszcza kwas krzemowy, oraz fenole i (lub) aminy zdolne do tworzenia żywicy z formaldehydem, takiego donatora formaldehydu, który nie wykazuje niedogodności obserwowanych przy sześciometylenocztteroaminie, a który poza tym podobnie do sześciometylenocztteroaminy oddaje formaldehyd do procesu kondensacji z rezorcyną dopiero w temperaturach stosowanych do wulkanizacji mieszanek kauczukowych.

Paraformaldehyd stosowany jest jako donator formaldehydu w kanadyjskim opisie patentowym nr 561 686 depolimeryzuje już w procesie mieszania składników mieszanki kauczukowej wskutek powstałej przy tym podwyższonej temperatury, przy czym przy silnym wywiązywaniu się formaldehydu dochodzi do niepożądanego przedwczesnego tworzenia żywicy jeszcze przed wulkanizacją. Wskutek tego przyczepność mieszanek kauczukowych do materiału nośnika nie jest już możliwa.

Celem wynalazku było znalezienie takiego donatora formaldehydu, który zwiększałby przyczepność mieszanek kauczukowych, zawierających napelniacze, zwłaszcza kwas krzemowy oraz fenole i (lub) aminy zdolne do tworzenia żywicy z formaldehydem, jak również zwykle środki dodawane przy wulkanizacji, wulkanizowanych na nośnikach, a który nie wykazywałby wad występujących przy sześciometylenocztteroaminie, wydzielając jednocześnie w temperaturze wulkanizacji formaldehyd, potrzebny do kondensacji z rezorcyną.

Stwierdzono, że najwyższą skuteczność jako donatory formaldehydu do powyższego celu wykazują polioksymetyleny liniowe, których średni ciężar

cząsteczkowy odpowiada co najmniej ciężarowi α -polioksymetylenów, a korzystnie go przekracza.

Pod pojęciem α -polioksymetylenów rozumie się według Staudingera mieszaniny liniowych polioksymetylenoglikoli typu $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, których przeciętny stopień kondensacji n oznaczający długość łańcucha jednostek formaldehydu wynosi 100—1000, korzystnie 200—500.

Wytworzenie tych donatorów formaldehydu, w dalszym tekście oznaczanych przez POD, zachodzi w stosunkowo prosty sposób przez około trzydniowe wygrzewanie w temperaturze około 80°C sproszkowanego paraformaldehydu $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, którego średnia długość łańcucha n wynosi 30—100. Taki paraformaldehyd wytwarza się przez kondensację wodnego roztworu formaldehydu z dodatkiem niewielkiej ilości kwasu.

Niespodziewanie stwierdzono, że nie jest możliwe otrzymanie POD o pożądanych właściwościach przez wygrzewanie sproszkowanego N-paformaldehydu, który wykazuje średnią długość łańcucha n poniżej 30, głównie 10—20. N-paformaldehyd wytwarza się przez kondensację wodnego roztworu formaldehydu, który zwykle zawiera tylko bardzo niewielką ilość kwasu mrówkowego.

Można jednak wyjść także z sproszkowanego N-paformaldehydu, jeżeli go się zmiesza homogenicznie z bardzo drobno zmielonymi kwasami stałymi, zwłaszcza z kwasem szczawiowym w ilości 0,1—5%, w zasadzie wystarcza 0,5% i mieszaninę wygrzewa w ciągu około 20—24 godzin w temperaturze 100°C . Przy stosowaniu podciśnienia wystarczy już czas wygrzewania około 2 godzin w temperaturze 80 — 90°C . Metoda ta wyróżnia się w porównaniu z wszystkimi innymi ze względu na proste i szybkie wykonanie.

Przy wytwarzaniu POD można dalej tak postępować, że najpierw usuwa się ewentualnie jeszcze występujące niskocząsteczkowe składniki przez traktowanie paraformaldehydu za pomocą silnie rozcieńczonego kwasu siarkowego lub ługu sodowego w temperaturze pokojowej. Odsączony osad po przemyciu wodą wygrzewa się powtórnie w tych samych warunkach.

Przydatność POD otrzymanego według tego sposobu do podanego celu stosowania można sprawdzić wykazując, że produkt praktycznie nie reaguje w warunkach tak zwanego „testu rezorcynowego” opisanego w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 481 981 i 2 519 550.

W porównaniu z sześciometylenocztteroaminą można z POD, jak to wynika z następujących przykładów, uzyskać lepsze wartości przyczepności, zwłaszcza przy sieciowanych nadtlennkami mieszanek SBR i Hypalon, mieszanek EPDM, jak też kauczuku chloroprenowego, poliestrach i tkaninach mieszanych poliestrowo-nylonowych.

Wytwarzanie mieszanek podanych w przykładach zachodzi w znany sposób, według którego albo dodaje się oddzielnie do mieszanki kauczukowej aktywne kwasy krzemowe i rezorcynę i miesza w gniotowniku lub najpierw wytwarza się mieszanekę wstępne z rezorcyny i aktywnego kwasu krzemowego, a te uzupełniając coraz to nową ilością aktywnego kwasu krzemowego, aż do osiągnięcia

nięcia ogólnej ilości napelnacza wprowadza się do „skóry” kauczukowej na walcach. Domieszanie POD może zachodzić w podobny sposób.

Jak już wspomniano, rezorcynę rozpuszczoną w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak toluen, można nanosić bezpośrednio na kwas krzemowy jako nośnik, przy czym pochodna fenolowa zostaje związana adsorpcyjnie. Po wysuszeniu z odzyskiem rozpuszczalnika, powleczony kwas krzemowy w postaci proszku dodaje się do mieszanki kauczukowej na walcach lub w gniotowniku.

W taki sam sposób, jak rezorcynę, można również drugi składnik żywicy POD jako donator aldehydu w celu lepszego rozproszenia i łatwiejszego domieszania do kauczuku zmieścić z aktywnym kwasem krzemowym lub nanieść w roztworze adsorpcyjnie na kwas krzemowy. Dodanie do mieszanki kauczukowej zachodzi wtedy po zmieszaniu pierwszego składnika, przy uzupełnieniu odpowiednimi dalszymi ilościami kwasu krzemowego, zwłaszcza przy dodaniu aktywnej sadzy jako dalszego napelnacza. Jak wiadomo, przyczepność tkaniny będzie korzystniejsza przez bezpośredni kontakt grup silanolowych na powierzchni kwasu krzemowego z grupami funkcyjnymi kauczuków.

Jako aktywny kwas krzemowy można stosować zarówno drobno rozproszony, bezpostaciowy kwas strącony z roztworu szkła wodnego za pomocą kwasów mineralnych, jak też kwas krzemowy otrzymany bezpośrednio na drodze termicznej jako drobno rozproszony proszek o powierzchni właściwej według BET 30—400 m²/g i średniej wielkości cząstek podstawowych 10—40 m mikronów.

W poniższych przykładach podano uzyskane z POD wyniki przyczepności w oparciu o odpowiednie receptury mieszanek.

Przykład I. Kauczuk styrenowo-butadienowy kauczuk naturalny w składzie 75/25.

	Mieszanka 1 z sześciometylenocetero- aminą	Mieszanka 2 z FOD 26
Kopolimer styrenowo-butadienowy (SBR 1502)	75	75
Kauczuk naturalny	25	25
Fenyl-β-naftyloamina	1	1
Sadza aktywna	30	30
Aktywny kwas krzemowy	12,5	12,5
Zmiękcacz wysokoaromatyczny	7	7
Tlenek cynku	10	10
Siarka	2,3	2,3
Przyspieszczacz sulfenamidowy	1,4	1,4
Cofill 11	6	6
Sześciometylenocetero- amina	1,5	—
POD 26	—	1,5
Dwufenyloguanidyna	—	0,4

Wulkanizacja 30 min/ 150°C		
Przyczepność (kp/2,5 cm)		
do poliamidu nieprepa- rowanego	18,5	22
do poliestru nieprepa- rowanego	12	16

Przykład II. Chlorosulfonowany polietylen

	Mieszanka 1 z sześciometylenocetero- aminą	Mieszanka 2 z FOD 26
Chlorosulfonowany po- lietylen	100	100
Sadza aktywna	30	30
Aktywny kwas krzemo- wy	12	12
Zmiękcacz naftenowy	10	10
Magnezia usta	10	10
PbO	10	10
Środek przeciwstarze- niowy	2	2
Dwusiarczek dwubenzotiazylu	0,5	0,5
Czterosiarczek dwupię- ciometylenotiaminu	0,75	0,75
Cofill 11	6	6
Sześciometylenocze- roamina	1,5	—
POD 26	—	1,5
Wulkanizacja 20 min/ 160°C		
Przyczepność (kp/2,5 cm)		
do poliamidu nieprepa- rowanego	1,5	13
do poliestru nieprepa- rowanego	4	14

Przykład III. Kauczuk chloroprenowy

	Mieszanka 1 z sześciometylenocetero- aminą	Mieszanka 2 z FOD 26
Kauczuk chloroprenowy	100	100
Kwas stearynowy	2,5	2,5
Magnezja słabo wypa- lona	4	4
Tlenek cynku	5	5
Środek przeciwstarze- niowy	1	1
Aktywny kwas krzemo- wy	18,5	18,5
Kaolin	30	30
Fosforan trójkrezyłowy	10	10
Zmiękcacz naftenowy	10	10
Cofill 11	3	3

	Mieszanka 1 z sześciome- tylenoczenio- aminą	Mieszanka 2 z FOD 26
Siarka	1	1
Dwusiarczek czterome- tylotiuramu	0,6	0,7
Sześciometylenoczenio- amina	1,5	—
POD 26	—	1,5
Wulkanizacja 20 min/ 150°C		
Przyczepność (kp/2,5 cm)		
do poliamidu nieprepa- rowanego	24	35
do poliestru nieprepa- rowanego	39	37

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zwiększania przyczepności przy wulkanizowaniu na nośnikach mieszanek kauczukowych, zawierających napełniacze, zwłaszcza kwas krzemowy oraz fenole i /lub aminy zdolne do tworzenia żywic z formaldehydem, jak również zwykle środki dodawane przy wulkanizacji, przy zastosowaniu donatora formaldehydu, **znamienny tym**, że jako donator formaldehydu stosuje się liniowy polioksymetylen typu $\text{HO}/\text{CH}_2\text{O}/\text{n}/\text{H}$, którego średni stopień kondensacji n, oznaczający długość łańcuchów jednostek formaldehydu, wynosi 100—1000, korzystnie 200—500.

Przykład IV. Terpolimer etylenowo-propylenowy

	Mieszanka 1 z sześciome- tylenoczenio- aminą	Mieszanka 2 z FOD 26
5		
10	Terpolimer etylenowo- propylenowy	100
	Aktywny kwas krzemowy	15
	Sadza aktywna	25
15	Zmiękcacz naftenowy	5
	Kwas stearynowy	3
	Tlenek cynku	5
	Cofill 11	6
20	Dwusiarczek czterome- tylotiuramu	1,7
	Merkaptobenzotiazol	1
	Siarka	1,6
	Sześciometylenoczenio- amina	1,5
25	POD 26	—
	Wulkanizacja 30 min/ 160°C	1,5
	Przyczepność (kp/2,5 cm)	
30	do poliamidu nieprepa- rowanego	15
	do poliestru nieprepa- rowanego	20
		13
		28