



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241834
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 5/09
C 08 L 7/00

(22) Přihlášeno 08 10 84

(21) (PV 7602-84)

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

POSTAVA MIROSLAV, TOPOLNÁ; SKALSKÝ JIŘÍ ing., LOVOSICE;
HUMPLÍK ANTONÍN ing., BRATISLAVA

(54) Způsob přípravy práškovitých kobaltnatých solí organických kyselin

1

2

Způsob přípravy práškovitých kobaltnatých solí organických kyselin s rozvětveným uhlíkovým řetězcem spočívá v tom, že do roztoku kobaltnaté soli rozvětvené mastné kyseliny v minerálním oleji se vnese, při zvýšené teplotě a stálého míchání, koloidní kysličník křemičitý a v míchání se pokračuje až do vytvoření homogenní směsi práškovitého charakteru.

Uvedeným postupem vzniká produkt o obsahu kobaltu 2,5 až 6 % hmot., který se velmi dobře dávákuje, při aplikaci nepráší, snadno se disperguje do kaučukových směsí a skladováním se neslepuje ani nemění své původní vlastnosti. Je určen především jako adhezivní prostředek pro spojování pryže s pozinkovanými nebo pomosazenými výztužnými materiály, které se uplatňují při výrobě dopravních pásů s ocelovými lany, pneumatik s pomosazeným ocelovým kordem, případně do dalších gumárenských výrobků jako například hadic a klínových řemenů s kovovou výztuží, opatřenou nánosem zinku nebo mosazi.

Vynález se týká způsobu přípravy kobalt-natých sloučenin organických kyselin.

Sloučeniny kobaltu, zejména pak soli s rozvětvenými organickými kyselinami jsou používány v řadě technických odvětví. Jako příklad může posloužit jejich aplikace při spojování pryže se zinkem, pozinkovanými nebo zinek obsahujícími povrchy, při urychlování procesu zasýchání olejových nátěr-ových hmot, při vytvrzování nenasyčených polyesterů, epoxidových pryskyřic, nátěrů apod.

S výhodou se pro tyto aplikace používají soli rozvětvených mastných kyselin s uhlíkovým řetězcem obsahujícím 6 až 14 atomů uhlíku, jako například kyselina 2-ethylhexanová, 2,2-dimetyloktanová, 2,4-dietyloktanová. Kobaltnaté soli těchto kyselin vykazují v koncentrované formě vysokou viskozitu, řádově až kolem 100 Pas při 20 °C. V této formě se obtížně dávkuje, navažují i míchají. Zejména velmi obtížné je jejich vmíchávání do kaučukových směsí, určených ke spojování s kovy, neboť značně prodlužují míchací dobu, způsobují technologické obtíže po vypuštění směsí z hnětiče a velmi nesnadno se dispergují.

Dobrou aplikační formou pro kaučukové směsi jsou sypké prášky či granuláty. Připravit práškovitou formu kobaltnatých solí organických kyselin je možno způsobem podle AO č. 222 736. Princip přípravy práškovitého produktu spočívá v tom, že za určitých specifických podmínek se smíchá roztok kobaltnaté soli v organickém rozpouštědle s koloidním kyslíčnickem křemičitým a ze vzniklé disperze se odstraní organické rozpouštědlo, čímž se získá práškovitá forma kobaltové komplexní soli.

Uvedený postup vyniká nenáročnými požadavky na intenzitu míchání a dobrou homogenitou připraveného produktu. Určitým nedostatkem tohoto postupu je značná náročnost na vybavení výrobního zařízení výkonným odpařovacím a odsávacím zařízením s bezpodmínečným použitím rekuperační jednotky pro rekuperaci rozpouštědla po jeho odpaření z disperze.

V praxi tyto požadavky představují speciální výrobní linku vybavenou pohonnými jednotkami v nevýbušném provedení a obvykle i další obtíže spojené s požární bezpečností a hygienickými předpisy.

Uvedené nedostatky odstraňují práškovité kobaltnaté soli připravené postupem podle tohoto vynálezu. Podstata přípravy spočívá v tom, že do roztoku kobaltnaté soli mastné kyseliny o 6 až 14 atomech uhlíku v rozvětveném uhlíkovém řetězci v minerálním oleji, obsahujícím 5 až 10 % kobaltu a 40 až 60 % minerálního oleje, se postupně vmíchá, s výhodou při teplotě 40 až 80 °C, koloidní kyslíčnick křemičitý v poměru 5 hm. dílů roztoku na 3 až 5 hm. dílů koloidního kyslíčnicku křemičitého.

Zvláště výhodné provedení spočívá v tom, že jako kobaltnatá sůl se použije sůl kyseliny

2-ethylhexanové v roztoku minerálního oleje J3 nebo J4 s tím, že roztok obsahuje 7,5 až 9 % kobaltu a 45 až 55 % minerálního oleje, přičemž do tohoto roztoku se vmíchá koloidní kyslíčnick křemičitý v poměru 5 dílů roztoku na 3 až 4 díly kyslíčnicku křemičitého.

Pro roztok kobaltnatých komplexních solí mastných kyselin je možno použít celou řadu minerálních olejů, v praxi však jejich výběr snižují kvalitativní hlediska. Jedná se především o bod vzplanutí, který musí být vyšší, než je teplota v míchacím a vulkanizačním zařízení a o vliv oleje na adhezivní vlastnosti kobaltnatého spojovacího prostředku.

Důraz se klade rovněž na viskozitu oleje, která by se měla pohybovat v rozmezí od 10 do 40 mm²/s při 50 °C. Pokud se týká druhu koloidního kyslíčnicku křemičitého, bylo dosaženo uspokojivých výsledků se sráženými kyselinami křemičitými, jejichž velikost částí se pohybovala v rozmezí od 0,015 do 0,03 μm a kyselost od 6 do 7 stupňů pH.

Pro konečné vlastnosti prostředku podle tohoto vynálezu má použitý způsob míchání rozhodující význam. Bylo zjištěno, že například z oktoátu nebo naftenátu kobaltnatého o obsahu sušiny kolem 95 % hmot. nelze vyrobit homogenní směs s koloidním kyslíčnickem křemičitým ani po několikahodinovém hnětení v laboratorním hnětáku.

Vzniknou nehomogenní hrudky s různým obsahem kobaltu, což je pro přesné dávkování kobaltové adhezivní přísady nepřijatelné. Podobně se nepodařilo z vysoce koncentrovaných roztoků i dalších kobaltnatých solí organických kyselin připravit homogenní směsi. Pro dokonalé rozptýlení kobaltnaté soli v hmotě práškovitého koloidního kyslíčnicku křemičitého je nutné, aby vznikla dobře míchatelná disperze, která se postupně zahušťuje dalšími přísadami koloidního kyslíčnicku křemičitého až do vzniku práškového produktu.

Vznik dobře míchatelné disperze v první fázi přípravy produktu umožní roztok kobaltnaté soli mastné kyseliny v minerálním oleji. Protože se při přípravě zřejmě uplatňují difúzní procesy, má význam též doba míchání, intenzita míchání a míchací teplota. Při míchání v míchacím zařízení, vybaveným profilovanými rotory, které zabírají o válcovité dno míchací komory, při počtu otáček 30 až 120 za minutu podle velikosti míchacího zařízení a při teplotě 50 až 60 °C dosáhne směs optimálních vlastností cca za 20 minut.

Podle zásad známých z teorie míchání a difúzních procesů, lze nutnou dobu zkrátit intenzivnějším mícháním a použitím vyšší pracovní teploty.

Postupem podle vynálezu se získá fialová nebo světle fialová práškovitá sypká hmota, která se výborně disperguje v kaučukových

směsích, nevykazuje sebemenší míru prášivosti, při skladování v uzavřených obalech se nespéká a při skladování je stálá.

Způsob přípravy podle vynálezu dále umožňuje použití stávajících výrobních zařízení bez nároků na odsávání, rekuperaci organických rozpouštědel a na zvláštní zabezpečení pracoviště po stránce protipožární a hygienické.

Způsob přípravy prostředku podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení.

Příklad 1

Z kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové, obsahující 16,8 % hmot. kobaltu a minerálního ložiskového oleje J3 se připraví roztok o obsahu 9 % hmot. kobaltu a 52 % oleje. Do 5 hmot. dílů tohoto roztoku se vnese za stálého míchání 3,5 hmot. dílů kysličníku křemičitého.

Intenzivním mícháním při 80 otáčkách za minutu, teplotě 60 °C, po dobu 15 minut vznikne fialový práškovitý produkt, obsahující cca 4,8 % kobaltu. Skladováním po dobu 6 měsíců v uzavřeném obalu se vlastnosti přípravku nezměnily.

Příklad 2

Z kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové obsahující 16,8 % kobaltu se připraví roztok v minerálním ložiskovém oleji J4. Roztok obsahuje 8,2 % kobaltu a 48 % oleje. Do 5 hmot. dílů tohoto roztoku se postupně vmíchají při teplotě 80 °C 3 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého.

Intenzivním mícháním při 60 otáčkách za minutu po dobu 20 minut se získá fialový práškový produkt, obsahující cca 5 % kobaltu. Přípravek při aplikaci nepráší a po skladování v uzavřeném obalu po dobu 6 měsíců se nespéká ani nemění vlastnosti.

Příklad 3

Do 5 hmot. dílů kobaltnaté soli mastné

směs č. 1	0 hmot. dílů
směs č. 2	4 hmot. díly
směs č. 3	6 hmot. dílů

Z těchto kaučukových směsí a pozinkovaných ocelových lan průměru 5,94 mm byla připravena při teplotě 145 °C zkušební tělesa pro stanovení adheze metodou podle

směs č. 1	34 N. mm ⁻¹
směs č. 2	68 N. mm ⁻¹
směs č. 3	87 N. mm ⁻¹

kyseliny v minerálním oleji podle příkladu 1 se postupně vmíchá při teplotě 50 °C a otáčkách rotorů 80 za minutu, 5 dílů koloidního kysličníku křemičitého. Po smíchání a dokonalé dispergaci se získá světle fialový práškový produkt, obsahující 4,5 % kobaltu. Přípravek při manipulaci nepráší a po skladování v uzavřeném obalu po dobu 6 měsíců se nespéká ani nemění své původní vlastnosti.

Práškovitých kobaltnatých solí připravených podle vynálezu lze použít při spojování kaučukových směsí se zinkem, pozinkovaným a/nebo zinek obsahujícím povrchem vulkanizací za zvýšené teploty. Příkladná provedení aplikace práškovitých kobaltnatých solí do adhezivních kaučukových směsí dokumentují následující příklady.

Příklad 4

Z přírodního a butadienstyrenového kaučuku byla v laboratorním hnětiči zamíchána směs následujícího složení:

	hmot. díly
přírodní kaučuk, RSS I	60,0
butadienstyrenový kaučuk	40,0
oxid zinečnatý	20,0
kyselina stearová	0,7
antioxidant	1,5
saze HAF	50,0
aromatický olej	4,0
oxid olovnatý	1,5
sulfenamidový urychlovač	0,7
síra mletá	2,5

Směs byla zamíchána ve větším množství a rozdělena na 6 stejných hmotnostních dílů. Do každého z těchto dílů byla domíchána práškovitá sůl kyseliny 2-ethylhexanové s obsahem kobaltu 5 %, připravená podle příkladu 2. Práškovitá sůl byla domíchána v následujícím množství:

směs č. 4	8 hmot. dílů
směs č. 5	10 hmot. dílů
směs č. 6	12 hmot. dílů

DIN 22 131 [DK 621.867.21:622.647.21]. Při trhacích zkouškách byly naměřeny tyto průměrné hodnoty odolnosti proti vytržení lana z pryže zkušební vzorku:

směs č. 4	115 N. mm ⁻¹
směs č. 5	118 N. mm ⁻¹
směs č. 6	116 N. mm ⁻¹

Příklad 5

Z přírodního kaučuku byl zamíchán základ směsi tohoto složení:

	hmot. díly
přírodní kaučuk, RSS I	100,0
kyselina stearová	0,5
oxid zinečnatý	10,0
aromatický olej	2,0
saze HAF	60,0
antioxidant	2,0

směs č. 1	0 hmot. dílů
směs č. 2	1 hmot. díl
směs č. 3	2 hmot. díly

Z uvedených směsí a z pomosazeného ocelového kordu konstrukce $7 \times 4 \times 0,22 + 1$ byly připraveny zkušební tělesa pro zkoušku adheze metodou ASTM D 2 229-75. Vzorky byly vulkanizovány při teplotě 145

směs č. 1	35 N. mm ⁻¹
směs č. 2	15 N. mm ⁻¹
směs č. 3	40 N. mm ⁻¹

V praxi je možno použít práškovitých solí kobaltnatých kyselin při výrobě dopravních pásů s pozinkovanými ocelovými lany a pneumatik s pomosazeným ocelovým kordem. U těchto výrobků musí být zajištěna

kyselina křemičitá	6,0
sulfenamidový urychlovač	0,8
síra N	4,0

Směs byla zamíchána ve větším množství a rozdělena na 6 stejných hmotnostních dílů. Do jednotlivých dílů základu pak byla domíchána práškovitá sůl kyseliny 2-etylhexanové s obsahem kobaltu 4,8 %, připravená podle příkladu 1. Práškovitá sůl byla domíchána v těchto množstvích:

směs č. 4	3 hmot. díly
směs č. 5	4 hmot. díly
směs č. 6	5 hmot. dílů

stupních C po dobu 35 minut. Adheze byla sledována na pracovní délce 25 mm. Při trhačích zkouškách byly zjištěny následující hodnoty odolnosti proti vytržení pomosazeného kordu ze zkušební vzorku:

směs č. 4	54 N. mm ⁻¹
směs č. 5	53 N. mm ⁻¹
směs č. 6	51 N. mm ⁻¹

vysoká adheze mezi výztužným materiálem a kaučukovou směsí výrobku, což je možno zabezpečit aplikací práškovitého produktu podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy práškovitých kobaltnatých solí organických kyselin, vyznačený tím, že do roztoku kobaltnaté soli organické kyseliny o 6 až 14 atomech uhlíku v rovnovětném uhlíkovém řetězci v minerálním oleji, obsahujícím 5 až 10 % hmot. kobaltu a 40 až 60 % hmot. minerálního oleje, se vmíchá, s výhodou při teplotě 40 až 80 °C, koloidní kysličník křemičitý v poměru 5 hmot. dílů roztoku na 3 až 5 hmot. dílů kysličníku křemičitého.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že jako kobaltnatá sůl je s výhodou použita sůl kyseliny 2-etylhexanové v roztoku minerálního oleje parafinického typu, přičemž do roztoku, který obsahuje 7,5 až 9 % hmot. kobaltu a 45 až 55 % hmot. oleje, se vmíchá koloidní kysličník křemičitý v poměru 5 hmot. dílů roztoku na 3 až 4 hmot. díly kysličníku křemičitého.