

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

267 387

(21) PV 4285-88.A
(22) Prihlášené 20 06 88

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 F 9/30
C 08 C 19/26

(40) Zverejnené 13 06 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., PÚCHOV

(54) **Adhezívne činidlo**

(57) Riešenie sa týka použitia O,O-dialkylfosforečnanov mednatých všeobecného vzorca I, v ktorých alkylové skupiny sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú C₄ až C₁₈ alkyl alebo cyklohexyl, ako adhezívneho činidla na zvýšenie prílnavosti gumy k výstužným materiálom, najmä k oceľovému kordu. Je ho možné využiť v chemickom priemysle.

Vynález sa týka použitia O,O-dialkylfosforečnanov meďnatých ako adhezívneho činidla na zvýšenie príľnavosti gummy k výstužným materiálom, najmä k oceľovému kordu.

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 adhezii medzi mosadznou vrstvou a kaučukom dochádza v dôsledku vzniku tenkého filmu sírnika meďi na povrchu v počiatočnom štádiu vulkanizácie. Tento film má dobré adhezívne a kohezívne vlastnosti a navyše je porézny, takže molekuly vulkanizujúceho se kaučuku vnikajú do neho. Pôsobením vody, kyslíka, 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 vplýva 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 zabráňujú 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:



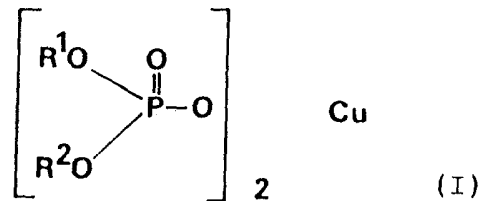
kde X je zvyšok monokarboxylovej kyseliny obsahujúci 7 až 11 atómov C (DE 2 921 289), ktoré je v porovnaní s jednoduchými zlúčeninami kobaltu omnoho účinnejšie a zabezpečuje dobrú adhéziu rôznych typov vulkanizovaných kaučukov k oceľovému kordu.

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), hexametylétetramínu (H) a zo zrážanej kyseliny kremičitej (S). Počas vulkanizácie reakciou rezorcínu s hexametylétetramínom (alebo iným donorom metylénovej skupiny, napr. hexametyloxymetylmelamínom) sa vytvára rezorcínformaldehydová živica (US 4 057 529). V odbornej literatúre (Nichols M. J., Ohm R. F. — Adhesives Age 19, č. 7, 25 až 30, /1976/ sa uvádza beta-naftol ako možná náhrada rezor-

cínu v RHS systéme v roli akceptora metylénovej skupiny, resp. formaldehydu, ktorý vzniká reakciou hexametylétetramínu s vodou pri vyšších teplotách.

Významnou nevýhodou uvedených adhezívnych systémov sú v prvom rade vysoké ceny zlúčenín kobaltu. Pri ich použití v zvýšených dávkach, potrebných na dosiahnutie žiadanej stupňa adhézie, sa zhoršuje odolnosť vulkanizátu proti tepelnému starnutiu a dochádza k ich „vykvetaniu“ na povrchu kaučukovej zmesi, čím sa znižuje tzv. 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.

Teraz sa zistilo, že príľnavosť gummy k výstužným materiálom, najmä k oceľovému kordu významne zvyšujú O,O-dialkylfosforečnany meďnaté všeobecného vzorca I



kde R¹ a R² sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú lineárny alebo rozvetvený C₄ až C₁₈ alkyl alebo cyklohexyl.

Uvedené zlúčeniny sú známe, ale ich schopnosť zvyšovať príľnavosť gummy k výstužným materiálom nebola doteraz zistená a opísaná. Za účelom dosiahnutia zvýšenej príľnavosti gummy k výstužným materiálom sa aspoň jedna zlúčenina všeobecného vzorca I pridá do kaučukovej zmesi v množstve 1 až 4 hmot. diely na 100 hmot. dielov kaučuku, prípadne tiež spolu s už opísaným tzv. RHS adhezívnym systémom. Zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa vynálezu je možné použiť pri výrobe gumových výrobkov, vystužených najmä oceľovým kordom, ako z prírodného, tak aj zo syntetických kaučukov.

O,O-Dialkylfosforečnany meďnaté všeobecného vzorca I podľa vynálezu sú dobre vmiešateľné do kaučukových zmesí a sú kompatibilné s ďalšími v praxi používanými gumárenskými prísadmi ako sú urýchľovače, vulkanizačné činidlá, zmäččovadlá, plnidlá, antidegradanty atď. Ich výhoda v porovnaní so známymi adhezívami spočíva okrem iného v tom, že pri podstatne nižších nákladoch zabezpečujú vysoký stupeň adhézie systému guma—oceľový kord, pričom významne obmedzujú koróziu oceľového kordu a tým i pokles adhézie, čo sa prejavuje v dlhšej životnosti výrobkov.

Následujúci príklad ilustruje, ale neobmedzuje predmet vynálezu.

Príklad

V pokusoch sa použila kaučuková predzmes
tohoto zloženia:

zložka	hmot- nostné diely
prírodný kaučuk	100
kyselina stearová	1,5
oxid zinočnatý	10

sadze, typ N-330	65
zmäkčevadlo	2
N-izopropyl-N'-fenyl-p-fenyléndia- mín	1
fenyl-beta-naftylamín	1
	<hr/>
	180,5

Do uvedenej predzmesi sa zamiešal vulkani-
začný systém a skúšané adhezívne činidlá po-
dľa nasledujúceho rozpisu:

Tabuľka 1

Zložka	číslo zmesi, hmotnostné diely									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
predzmes	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5	180,5
N-oxydietylén-2-benzotiazol- sulfénamid	1,2	1,2	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	3	3
adhezívne činidlo podľa DE 2921289	-	1,2	-	1,2	-	-	-	-	-	-
rezorcín	-	-	1,5	1,5	-	-	-	-	1,5	-
hexametyléntetramín	-	-	1	1	-	-	-	-	1	-
zrážaná kyselina kremičitá	-	-	5	5	-	-	-	-	5	-
0,0-dibutylfosforečnan meďnatý	-	-	-	-	1	-	-	-	-	0,8
0,0-di-(2-etylhexyl)-fosfo- rečnan meďnatý	-	-	-	-	-	1,6	-	-	1,6	0,8
0-(2-etylhexyl)-0-cyklo- hexylfosforečnan meďnatý	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
0,0-dioktadecylfosforečnan meďnatý	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-

Po určení vulkanizačných charakteristík zmesí na Rheometri Monsanto pri 145 °C sa pripravili skúšobné telieska vulkanizáciou pri 145 °C. Adhézia vulkanizátov k pomosadenému oceleovému kordu 7 × 4 × 0,22 mm + 1 × 0,15 mm sa merala podľa ON 62 1465. Postata 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 doplná obraz o charaktere defektu spoja.

Odolnosť súdržnosti vulkanizátu a kordu proti vplyvom vyskytujúcim sa pri používaní

gumových výrobkov, vystužených oceľovým kordom, sa skúšala pri nasledujúcich podmienkach:

a) skúšobné teliesko so zalisovanými kordami, ponorené do 10 %-ného roztoku chloridu sodného počas 24 h pri 20 °C,

b) skúšobné teliesko vystavené 24 h teplote 80 °C a relatívnej vlhkosti 95 %,

c) tepelné namáhanie skúšobného telieska 7 dní pri 100 °C,

d) 10krát opakovaná 45 %-ná tlaková deformácia skúšobného telieska.

Namerané hodnoty sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 2

	číslo zmesi									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vulkanizačné charakteristiky										
Spracovateľská bezpečnosť,	5,25	5,0	3,6	3,65	4,7	4,35	4,2	4,4	3,7	4,6
t_s (min)	15,5	15,75	16,0	15,75	17,0	17,4	17,6	16,9	17	17,2
optimálna doba vulkanizácie,										
t_{s-90} (min)										
Fyzikálno-mechanické vlastnosti (t_{90} 145°C)										
pevnosť vulkanizátu (MPa)	24,9	24,8	23,5	22,4	25,1	24,9	24,7	25,0	23,2	24,9
ťažnosť, (%)	315	320	310	285	325	330	320	330	305	320
po starnutí 5 dní pri 90°C:										
pevnosť vulkanizátu, (MPa)	18,1	14,7	15,0	14,9	16,8	16,95	16,4	16,5	16,7	16,9
ťažnosť (%)	150	125	130	130	155	160	150	145	150	155
Adhézia, (N/25 mm)										
24 hodín po vylisovaní	860	1140	940	1320	1160	1200	1150	1180	1360	1170
po starnutí v podmienkach:										
a)	455	475	560	755	775	985	760	800	960	850
b)	690	765	730	895	775	790	780	770	980	785
c)	610	685	670	795	690	700	695	690	765	695
d)	510	600	590	620	600	605	610	600	645	610
Miera pokrytia povrchu kordu gumou, (%)										
pred starnutím	65	85	80	95	85	95	85	90	100	90
po starnutí v podmienkach:										
a)	25	35	40	65	65	75	65	65	70	70
b)	45	55	50	60	65	70	65	60	70	70
c)	40	50	50	55	50	55	50	50	60	50
d)	20	40	40	45	40	40	40	40	45	40

PREDMET VYNÁLEZU

Použitie O,O-dialkylfosforečnanov med'natých všeobecného vzorca I
kde R¹ a R² sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú lineárny alebo rozvetvený C₄ až C₁₈ alkyl alebo cyklohexyl, ako adhezívneho činidla na zvýšenie príľnavosti gummy k výstužným materiálom, najmä k ocelovému kordu.

