



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

235193
(11) (B1)

(22) Prihlásené 20 01 84
(21) (PV 474-84)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/18
C 08 K 5/34
C 08 K 5/13
C 08 L 7/00
C 08 L 11/00

(40) Zverejnené 31 08 84

(45) Vydané 15 02 87

(75)

Autor vynálezu

HUMPLÍK ANTONÍN ing., BRATISLAVA, VOEROEŠ VILIAM ing., PRAHA,
ORLÍK IVO ing., HOLČÍK JÁN ing. CSc., KAČÁNI STANISLAV ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Stabilizačná kompozícia pre vulkanizáty

1

Vynález sa týka stabilizačnej kompozície pre vulkanizáty z prírodného a/alebo syntetických kaučukov obsahujúcej α -metylbenzyl-difenylamín, α -metylbenzylfenol, 2-merkaptobenzimidazol.

V súčasnosti sa rieši požiadavka vysokej termooxidačnej stability vulkanizátov z prírodného a/alebo syntetických kaučukov, pri zachovaní ich svetlostály, používaním antidegradantov najmä zo skupiny fenolov. Najúčinnnejšie sú deriváty viac jaderných fenolov. Napriek vysokej stabilizačnej účinnosti týchto zlúčenín je však ich používanie limitované obmedzenou dostupnosťou. Schodnejšou cestou k dosiahnutiu zlepšenej termooxidačnej stability vulkanizátov a tým aj životnosti výrobkov, je využitie synergického efektu niektorých zmesí stabilizátorov. Tak napríklad Čs. AO 165 480 je chránená kombinácia aralkylfenolu a 2-merkaptobenzimidazolu.

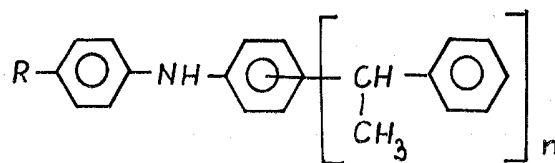
Od danej prísady sa navyše vyžaduje aj dobrá spracovateľnosť a solídna skladovateľnosť, nakoľko súčasné požiadavky na hygienu práce a bezproblémovú manipuláciu s produktom sú stále vyššie.

Uvedené nároky spĺňa stabilizačná kompozícia pre vulkanizáty z prírodného a/alebo syntetických kaučukov na báze α -metylben-

2

zylfenolu a 2-merkaptobenzimidazolu podľa vynálezu.

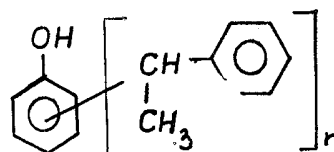
Podstata vynálezu spočíva v tom, že stabilizačná kompozícia obsahuje 30 až 65 % hmot. α -metylbenzyl-difenylamínu všeobecného vzorca I.



(I)

v ktorom

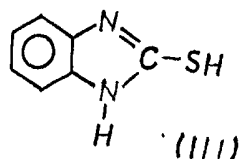
R znamená vodík alebo α -metylbenzyl a
n znamená celé číslo 1 až 3 a 15 až 40 %
15 až 35 % hmot. α -metylbenzylfenolu
vzorca II.



(II)

v ktorom

n znamená celé číslo 1 až 3 a 15 až 40 %
hmot. 2-merkaptobenzimidazolu vzorca III



Zistilo sa tiež, že stabilizačná kompozícia môže byť upravená vhodným inertným plnidlom (napríklad hydratovaným kysličníkom kremičitým) s obsahom 40 až 70 % hmot. účinnej látky.

Ďalej sa zistilo, že takto upravená stabilizačná zmes sa môže pridať ku kaučukovej zmesi v množstve 0,5 až 5,0 hmot. dielov s výhodou 1,0 až 3,0 hmot. dielov na 100 hmot. dielov kaučuku.

Stabilizačná kompozícia sa používa spolu s bežnými urýchľovačmi vulkanizácie, ako sú napríklad guanidíny, tiazoly, tiurány, ditiokarbamáty, deriváty tiomočoviny a pod.

Použitie stabilizačnej kompozície podľa vynálezu má mnohé výhody. Vzhľadom na to, že ide o pevnú látku a navyše v neprášivej úprave, možno využiť pre prípravu surových kaučukových zmesí polo- alebo plnoautomatické navažovanie, čo podstatne zlepšuje hygienu pracovného prostredia.

Nakoľko stabilizačná kompozícia podľa vynálezu vykazuje vyššie antioxidačné účinky ako skôr používaná binárna kombinácia a podstatne vyššie, ako pri použití samotných zložiek, získajú sa jej aplikáciou vulkanizáty so zvýšenou odolnosťou proti termooxidnému stárnutiu.

Z hľadiska praktického uplatnenia je možné pripraviť zmesný stabilizátor, spolu s inertným nosičom, v práškovej forme a neprášivej úprave, ktorý je podstatne efektívnejší ako používaná binárna kombinácia, respektíve už spomínané bisfenoly.

Kompozícia stabilizátorov samotná, popripade s ďalším antidegradantom, sa spracováva do kaučukovej zmesi bežnými spracovateľskými postupmi ako iné prísady.

Vlastnosti surových zmesí a vulkanizátov boli sledované a hodnotené bežnými testami, používanými v technológii kaučuku a gumy.

Ďalej uvádzané príklady ilustrujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Vulkanizát z prírodného kaučuku podľa nasledujúcej receptúry:

prírodný kaučuk, druh SMR-L	100 hmot. dielov
svetlé minerálne plnidlo	60 hmotn. dielov
kysl. titaničitý	10 hmot. dielov
kysl. zinočnatý	10 hmotn. dielov
kyselina stearová	1 hmotn. dielov
síra	2,5 hmotn. dielov
N-cyklohexyl-2-benzotiazol- sulfénamid	0,5 hmotn. dielov

a obsahujúci vždy 2,0 hmotnostné diely antidegradantu bol pripravený lisovaním do optima pri 145 °C.

Vulkanizačné charakteristiky surových zmesí, ktoré sa sledovali podľa metodiky fy MONSANTO pri 145 °C, neboli prídavkom kompozície stabilizátorov ovplyvnené.

Priebeh stárnutia vulkanizátov sa sledoval na základe zmeny základných fyzikálno-mechanických vlastností, ako sú modul 300 %, pevnosť v ťahu, ťažnosť a pod., po stárnutí v horúcom vzduchu pri 90 °C metódou skúmovkového stárnutia podľa GEER-a a (ČSN 62 15 21) po dobu 1, 3, 5 dní.

Nadobudnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľke vo forme závislosti zmeny pevnosti od doby stárnutia (pevnosť ťahu je pri stárnutí prírodného kaučuku kritickou veličinou — v priebehu stárnutia sa najviacej mení.).

Stabilizačný systém

hmot. diely na 100
hmotn. dielov kaučuku

1. α -metylbenzyl difenylamín	1,2
2-merkaptobenzimidazol	0,8
2. α -metylbenzyl difenylamín	1,0
2-merkaptobenzimidazol	1,0
3. 2-merkaptobenzimidazol	2,0
4. α -metylbenzyl difenylamín	2,0
5. α -metylbenzyl difenylamín	0,8
2-merkaptobenzimidazol	0,6
α -metylbenzylfenol	0,6
6. α -metylbenzyl difenylamín	0,6
2-merkaptobenzimidazol	0,8
α -metylbenzylfenol	0,6
7. α -metylbenzyl difenylamín	1,2
2-merkaptobenzimidazol	0,4
α -metylbenzylfenol	0,4

Tabuľka č. 1

Účinnosť stabilizačných systémov, vyjadrené pevnosťou v ťahu po stárnutí pri 90 °C

Para- meter	Stabilizačný systém							
	—	1	2	3	4	5	6	7
zvyš- ková pevnosť po stár- nutí (%)								
1 deň	55	84	86	80	83	85	84	90
3 dni	21	70	72	61	53	74	70	76
5 dní	10	52	52	38	29	56	47	58

Stabilizačný systém, obsahujúci stabilizačnú kompozíciu podľa vynálezu, je súčasne aj najefektívnejší, pretože predstavuje aj ekonomicky nevýhodnejšiu kombináciu jednotlivých zložiek.

Praktickým využitím vyšeuvedených výsledkov je zmesný stabilizátor v práškovej forme a neprašivej úprave, pripravený na základe kombinácie stabilizátorov podľa vzorcov (I) až (III), uvedených v úvode:

37,5 % hmotnostných α -metylbenzylidifenylnamín

12,5 % hmotnostných α -merkaptobenzimidazol

12,5 % hmotnostných α -metylbenzylfenol

37,5 % hmotnostných hydratovaný kysl. kremičitý

Príklad 2

Stabilizačná kompozícia, zloženie ktorej je uvedené na konci príkladu 1, tvorené zmesou podľa vynálezu, pridaná v koncentrácii 1,5 hmotnostných dielov do zmesi podľa receptúry z príkladu 1, chráni vulkanizát účinnejšie ako zmesný stabilizátor na báze binárnej kombinácie antidegradantov a účinkami sa vyrovná bisfenolu.

Stabilizačný systém

8. 2,2'-metylén-bis(4-metyl,6-terc.butylfenol)

9. zmesný stabilizátor, pozostávajúci z 49 percent hmotnostných aralkylovaného fenolu, 21 % hmotnostných 2-merkaptobenzimidazolu s 30 % inertného kysl. kremičitého

10. stabilizačná kompozícia, zloženie ktorej je uvedené na konci príkladu 1

Tabuľka č. 2

Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov po stárnutí, GEER 90 °C

Parameter	Stabilizačný systém			
	0	8	9	10
zvyšková pevnosť (%)				
1 deň	55	92	77	91
3 dni	21	89	46	84
5 dní	10	65	40	67
dynamická únava podľa de Mattia (kc)	29,5	52,5	46,3	61,4
po stárnutí 7 dní 70 °C/kc	18,1	27,6	24,7	47,2

Vulkanizát, obsahujúci predmetnú stabilizačnú kompozíciu, so stupňom zafarbenia nadobnutým po expozícii pod zdrojom UV, žiarenie, neodlišuje od stupňa zafarbenia nechráneného vulkanizátu, pričom súčasne zabraňuje tvorbe „crazing efektu“.

Príklad 3

Vulkanizát z chlóroprénového kaučuku podľa receptúry:

	hmotn. diely
chlóroprénový kaučuk, druh WRT	100
kyslíčnik horečnatý	4
kyslíčnik zinočnatý	5
kyslíčnik titaničitý	10
kaolín	90
parafrín	3
dietylén tiomočovina	1,0
2,2'-dibenzthiazoldisulfid	0,5

a obsahujúci vždy 2,5 hmotnostné diely stabilizátoru, bol pripravený lisovaním do optima pri 160 °C.

Použitý stabilizačný systém

11. 4,4'-tiobis(6-terc.butyl,3-metylphenol)

Tabuľka č. 3

Vlastnosti vulkanizátov, obsahujúcich rôzne stabilizované systémy

Parameter	—	Stabilizačný systém		
		11	12	13
zvyšková ťažnosť (%)				
expozícia 120 °C				
1 deň	39	82	80	87
3 dni	10	69	56	78
5 dní	7	43	35	73
dyn. únava podľa				
de Mattia (kc)				
7 dní (70 °C/kc)	3,2	7,5	9,9	16,8
	2,9	4,5	4,4	11,3

Vulkanizát, obsahujúci predmetnú stabilizačnú kompozíciu, sa stupňom zafarbenia

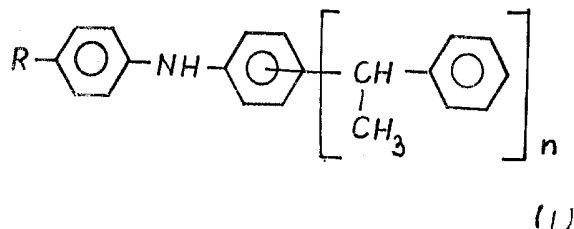
12. zmesný stabilizátor, pozostávajúci z 49 % hmotnostných aralkylovaného fenolu, 21 % hmotnostných 2-merkaptobenzimidazolu a 30 % hmotnostných inertného kysl. kremičitého

13. Stabilizačná kompozícia, ktorej zloženie je uvedené na konci príkladu 1

neodlišuje od stupňa zafarbenia nechráneného vulkanizátu.

PREDMET VYNÁLEZU

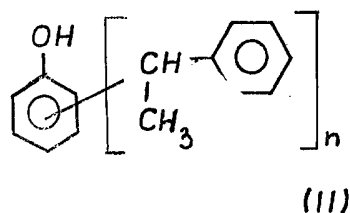
Stabilizačná kompozícia pre vulkanizáty z prírodného a/alebo syntetických kaučukov na báze α -metylbenzylfenolu a 2-merkaptobenzimidazolu vyznačujúca sa tým, že obsahuje 30 až 65 % hmotnostných α -metylbenzylidifenylamínu všeobecného vzorca I



v ktorom

n znamená celé číslo 1 alebo 2 a

R znamená vodík alebo α -metylbenzyl, 15 až 35 % hmotnostných α -metylbenzylfenolu vzorca II



v ktorom

n znamená celé číslo 1 až 3, a 15 až 40 % hmotnostných 2-merkaptobenzimidazolu vzorca III

