



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

224 193

(11)

(B1)

(61)

(23) Vystavná priorita

(22) Prihlášené 05 10 81

(21) PV 7268-81

(51) Int. Cl.³ CO 8 K 5/58

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 01 07 84

(75)

Autor vynálezu ŠTAUDNER EMIL doc. ing. CSc., BRATISLAVA
RATTAY VLADIMÍR ing., BRATISLAVA KYSELÁ GABRIELA ing. CSc., BRATISLAVA
BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc., BRATISLAVA
KÚDELA ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA

(51) ¹Urýchľovač sírnej vulkanizácie kaučukov

224 193

Vynález sa týka urýchľovačov vulkanizácie kaučukov.

Vulkanizačné zmesi na báze prírodného aj syntetických kaučukov obsahujú okrem kaučuku viaceré ingrediencie, ktoré majú za úlohu zabezpečiť priebeh vulkanizácie a potrebné vlastnosti získaných vulkanizátorov.

Veľmi často sa ako urýchľovač vulkanizácie používa Zn-dimetyl alebo Zn-dietyl ditiokarbamid, a to samotný alebo v kombinácii s tiuramovými, tiazolovými a ďalšími typmi vulkanizačných urýchľovačov.

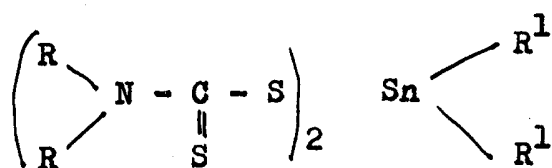
Okrem zinočnatých derivátov dialkylditiokarbamidovej kyseliny sú v literatúre popísané tiež nikelnaté, sodné, meďnaté, olovnaté, telurické, selenické draselné a di- alebo tri-alkyl alebo alkyl-aryl amóniové deriváty /solí/ dialkylditiokarbamidovej kyseliny ako vulkanizačné urýchľovače.

Zistili sme, že bis-/dialkylditiokarbamidany/ dibutylcín a tris-/dialkylditiokarbamidany/ butylcín možno použiť ako vulkanizačné urýchľovače. Ich účinok je zrovnateľný s účinkom dietylditiokarbamidanu zinočnatého.

V periodickej ani v patentovej literatúre nie je uvedené použitie ciničitých derivátov dialkylditiokarbamidovej

kyseliny vo funkcii urýchľovačov sírnej vulkanizácii kaučukov. Ako vulkanizačné činidlá sú uvedené iba dialkyl-diacyl-deriváty cínu /napríklad dibutylcín disaurát / a používajú sa ako akcelerátory sieťovania polymérov so zabudovanými koncovými - OH skupinami /siloxany, uretány, oligomerné butadiény a podobne/. Deriváty Sn^{IV} a Sn^{II} sa používajú ako termické stabilizátory polyvinylchloridu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že ciničité zlúčeniny obecného vzorca I



R je C_4H_9 alebo

$(\text{R})_2$ je $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4$, $(\text{CH}_2)_4$, $(\text{CH}_2)_5$, R^1 je CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 sa použijú ako urýchľovače sírnej vulkanizácie kaučukov.

Nová vlastnosť dialkylciničitých derivátov kyselín dialkylditiokarbamidových a alkylciničitých derivátov dialkylditiokarbamidových kyselín, a to schopnosť pôsobiť ako vulkanizačné urýchľovače, umožňuje rozšíriť paletu doteraz používaných vulkanizačných urýchľovačov. Sledované zlúčeniny majú zrovnateľné účinky so zink dialkylditiokarbamidami, ktoré sa samotné alebo v kombinácii s tiuramovými a tiazolovými urýchľovačmi používajú ako ultraurýchľovače. Výhoda ciničitých derivátov oproti derivátom zinku spočíva v dosahovaní lepšej bezpečnosti proti navulkanizovaniu, u niektorých v dosiahnutí vyššieho maximálneho modulu a u všetkých v dosiahnutí pomalšej reverzie.

Účinok dialkylciničitých dialkylditiokarbamidov a alkylciničitých dialkyلكarbamidov na vulkanizáciu prírodného

224 193

kaučuku v prítomnosti síry, sledovaný pri štandardných podmienkach pri 145 °C na prístroji Monsanto Rheograph AC 062 je ilustrovaný v nasledujúcich príkladoch. Urýchľovače sa dávkovali v takých množstvách, aby zmes obsahovala rovnaké mólové množstvo urýchľovača ako zodpovedá 1 hmotnostnému dielu zink dimetylditiokarbamidnu na 100 hmotnostných dielov kaučuku.

Príklad 1

Pripraví sa vulkanizačná zmes zloženia 100 dsk /hmotnostné diely na 100 dielov kaučuku/ biela krepa, 3 dsk ZnO, 2,5 dsk síra a 1,55 dsk bis-/dimetylditiokarbamidn/ dibutylcínu. Označenie F-09. Výsledky a porovnanie so zmesou, kde sa ako urýchľovač použil zink dietylditiokarbaman - 1,18 dsk, sú uvedené pre všetky príklady v tabuľke 1.

Príklad 2

Zmes zloženia 100 dsk biela krepa, 3 dsk ZnO, 2,5 dsk síra a 1,73 dsk bis-/dietylditiokarbamidn/ dibutylcínu. Označenie F-10. Výsledky v tab. 1.

Príklad 3

Zmes zloženia 100 dsk biela krepa, 3 dsk ZnO, 2,5 dsk síra a 1,82 dsk bis-/N,N-etylénoxyditiokarbamidn/ dibutylcínu. Označenie F-029. Výsledky v tab. 1.

Príklad 4

Zmes zloženia 100 dsk biela krepa, 3 dsk ZnO, 2,5 dsk síra a 1,82 dsk bis-/N,N-pentametylén ditiokarbamidn/ dibutylcínu. Označenie F-030. Výsledky v tab. 1.

Príklad 5

Zmes zloženia 100 dsk biela krepa, 3 dsk ZnO, 2,5 dsk síra a

1,72 dsk bis-/N,N-tetrametylén ditiokarbamida/ dibutylcínu.
Označenie F-Oj1. Výsledky v tab. 1.

Tabuľka 1

Výsledky vulkanizácie zmesí uvedených v príkladoch 1 až 5 a porovnávacej zmesi na báze zink dietylditiokarbamidu /ZDK/

Zmes /označ./	Urýchľovač dak na kaučuk	Bezpečnosť t ₂ min	Optimum t ₉₀ min	Max. modul M _{max} N.m	Rýchlosť vulk. R _V %min	Rýchlosť reverzie R _{rev} %min
ZDK	1,18	1,30	3,20	1,96	48,80	1,40
F-09	1,55	1,62	4,00	2,13	38,61	0,82
F-10	1,73	1,81	4,80	2,00	30,77	0,74
F-029	1,82	4,25	18,00	1,62	6,92	-
F-030	1,82	1,51	4,25	2,26	33,90	0,83
F-031	1,72	2,15	6,05	1,79	23,87	0,92

Vysvetlivky:

dsk - hmotnostné diely na 100 dielov kaučuku

t₂ - bezpečnosť udaná časom zvýšenia krútiaceho momentu $M_g = M_{\max} - M_{\min}$ o 0,2 Nm

t₉₀ - čas dosiahnutia 90 %-nej hodnoty z M_g - optimum vulkanizácie

M_{max} - maximálny krútiaci moment v Nm

M - krútiaci moment

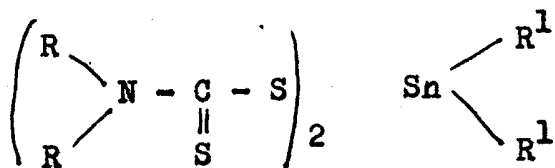
R_V - rýchlosť vulkanizácie udaná v % zmeny M_g za minútu

R_{rev} - rýchlosť reverzie vyjadrená v % zmeny M_g za minútu /počítaná za čas, po ktorý poklesne M_g o 2 % z maximálnej hodnoty/

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 193

Použitie dialkylciničitých derivátov dialkylcíneditio-
karbamidových kyselín obecného vzorca I



kde R je C₄H₉ alebo (R)₂ je C₂H₄ - O - C₂H₄, (CH₂)₄, (CH₂)₅

R¹ je CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

ako urýchľovača sírnej vulkanizácie kaučukov.