



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226014

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 11 06 80
(21) (PV 4135-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 06 79
(P 29 23 651.9)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 02 86

(51) Int. Cl.³
C 08 J 5/12,
C 08 J 3/24

- (72) Autor vynálezu KOHLSTADT HANS-PETER, ESSEN, ÖZELI RIZA NUR dr., NEUSS,
GIERENZ GERHARD dr., SOLINGEN-WALD (NSR)
(73) Majitel patentu HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT auf AKTIEN, DÜSSELDORF (NSR)

(54) Pojídlo k navulkanizování kaučuku na kovy nebo jiné, za vulkanizačních podmínek stálé, pevné substráty

Vynález se týká pojidel na bázi přilnavost zprostředkujících vodných disperzí k navulkanizování kaučuku pro spojování přírodního a/nebo syntetického kaučuku se stabilními substráty.

Pojídla ke spojování kaučuku navulkanizováním na substráty, které jsou ze vulkanizačních podmínek stálé, jako jsou kovy nebo také plastické hmoty nebo elastomery, jsou již dlouho známá. Pro univerzální spojování elastomerních materiálů s kovovými substráty při zvýšených teplotách vhodná pojídla obsahují obvykle polymerní filmotvorné látky, zprostředkovače přilnavosti, plnidla a přísady, jakož také organická rozpouštědla.

Přitom jsou výhodnou skupinou produkty, které obsahují halogenované nebo chlórsulfonované kaučuky jakožto filmotvorné látky, polyfunkční isokyanáty a/nebo organofunkční silany, jakožto také aromatické polynitrososloučeniny, jakožto zprostředkovače přilnavosti, saze, kyselinu křemičitou, zásaditý fosfit olova a/nebo oxid zinečnatý jakožto plnidla a přísady, jakož také aromatické a/nebo halogenované uhlovodíky jakožto rozpouštědla.

Známá jsou dále pojídla, která obsahují jakožto hlavní složky vodné disperze nebo roztoky speciálních, karboxylové skupiny obsahujících kaučuků, spolu s běžnými rozpouštědly, jakož také kombinací vodných polymerních disperzí s resorcinovými pryskyřicemi.

Konečně jsou známy formulece z organicky oligomerních nebo polymerních filmotvorných látek, aromatických polynitrososloučenin a organofunkčních fosfonových kyselin nebo parciálních esterů fosforečné kyseliny pro shora uvedený účel.

Zatímco dosud běžná pojidla mají při použití s organickými rozpouštědly spojené nedostatky, jako je například toxicita, hořlavost, hospodárnost, nemají dosud známá pojidla na bázi vodných disperzí nebo roztoků sice tyto nedostatky, jejich nepatrná univerzálnost se zřetelem na spojené elastomerní substráty je však na překážku většího rozšíření těchto systémů.

Úkolem vynálezu je tedy vyvinout univerzálně použitelné, skladovatelné, jednosložkové pojídlo k pojení četných kaučukových druhů při zvýšených teplotách s nejrozličnějšími substráty, které neobsahuje žádná těžká organická rozpouštědla nebo jiné složky zatěžující okolí a přesto poskytují pevná a odolná spojení.

Tento úkol je vyřešen pojidlem ve formě vodné disperze, která obsahuje na:

- a) 1 000 hmotnostních dílů polyvinylidenchloridu popřípadě kopolymeru vinylidenchloridu a akrylového esteru a/nebo kopolymeru butadienu a akrylonitrilu,
- b) 100 až 500 hmotnostních dílů vícefunkční aromatické nitrososloučeniny,
- c) 50 až 300 hmotnostních dílů blokového vícefunkčního isokyanátu,
- d) 20 až 100 hmotnostních dílů polyvinylpyrrolidonu popřípadě ve vodě rozpustného směsného polymeru vinylpyrrolidonu,
- e) 5 až 500 hmotnostních dílů dalších pomocných látek, jako jsou pigmenty, saze, odpěňovače a/nebo emulgátory a podobné látky.

Se zřetelem na kopolymery na bázi vinylidenchloridu a popřípadě butadienu a akrylonitrilu jde o obchodní produkty, které jsou na trhu již ve formě vodných disperzí. Se zřetelem na vinylidenchlorid přichází jakožto komonomer pro polymeraci v úvahu především metylester kyseliny akrylové. Butadien a akrylonitril se mohou směsně polymerovat v nejrozličnějších poměrech od asi 5 do 45 % akrylonitrilu. Dále jsou pro oba typy polymerů kromě akrylonitrilu vhodnými komonomery vinylchlorid, vinylacetát, styren a volná kyselina akrylová, popřípadě metakrylová kyselina.

Volbou komonomerů a jejich použitým množstvím se mohou vlastnosti polymerů měnit žadným způsobem. Pro účel podle vynálezu použitelnými dispergovanými polymery jsou filmotvorné termoplasty, které jsou vhodné pro povrstvování tkanin, papírů, fólií nebo jakožto pojídla pro různá vlákna nebo suroviny pro lepidla.

Pro výrobu pojidel podle vynálezu vhodné nitrososloučeniny se mohou odvozovat od nejrozličnějších aromatických uhlovodíků. Obzvláště přicházejí v úvahu aromatické poly-C-nitrososloučeniny s 1 až 3 aromatickými kruhy včetně anelovaných, které mají 2 až 6 nitrososkupin, které jsou vázány přímo na uhlíkové atomy kruhu, které spolu nesusedí.

Výhodnými poly-C-nitrososloučeninami jsou dinitrosobenzeny a dinitrosoneftaleny, jako jsou například metadinitrosobenzen nebo para-dinitrosobenzen a metadinitrosoneftalen nebo para-dinitrosoneftalen. Vodíkové atomy kruhu aromatického jádra mohou být substituovány skupinami alkylovými, alkokyskupinami, cykloalkylovými skupinami, arylovými skupinami, aralkylovými skupinami, alkerylovými skupinami, erylaminovými skupinami, arylnitrososkupinami, aminoskupinami, halogenovými zbytky nebo podobnými zbytky. Přítomnost takových substituentů v aromatickém jádru popř. v aromatickém kruhu, má pouze nepatrný vliv na aktivitu poly-C-nitrososloučenin. Jakožto vhodné pro účel podle vynálezu se dále příkladně uvádějí: 2,5-dinitroso-p-cymen, 2-metyl-1,4-dinitrosobenzen, 2-metyl-5-chlor-1,4-dinitrosobenzen, 2-fluor-1,4-dinitrosobenzen, 2-metoxi-1,3-dinitrosobenzen, 5-chlor-1,3-dinitrosobenzen, 2-benzyl-1,4-dinitrosobenzen a 2-cyklohexyl-1,4-dinitrosobenzen. Samozřejmě se také může používat složek pro vytváření nitrososloučenin, totiž oximů a oxidačních prostředky.

Podle vynálezu jakožto třetí podstatná složka používané blokované vícefunkční isokyanáty se odvozují od technologicky mnohostreanně použitelných obchodních isokyanátů. Tak zvané odštěpovače isokyanátových skupin se mohou například odvozovat od toluylendiisokyanátu, naftalendiisokyanátu, isofoforondiisokyanátu, difenylmetandiisokyanátu, dimerovaného toluylendiisokyanátu, hexametylendiisokyanátu a dalších četných sloučenin, jako jsou vícefunkční isokyanáty, jako trifenylmetantriisokyanát nebo od adičních produktů 3 molů toluylendiisokyanátů a také 1 molu trimetylolpropenu.

Jakožto prostředky k blokování isokyanátových skupin se hodí například fenoly, alkoholy, jako terc.-amylalkohol nebo terc.-butanol, ester acetocetové kyseliny, ester kyseliny malonové, acetylaceton, butanonoxim, ftalimid, imidazol nebo netriumhydrogensulfid.

Odštěpovače isokyanátových skupin se vyrábějí buď při teplotě místnosti nebo popřípadě při teplotách kolem 100 °C. Při adici sloučenin s reaktivními metylenovými skupinami, jako je ester kyseliny malonové a ester kyseliny acetocetové, je zapotřebí katalytického množství sodíku nebo alkoholátu sodného. Adice se může provádět v přítomnosti nebo v nepřítomnosti inertních rozpouštědel.

Polyvinylpyrrolidonu se může používat buď samotného jakožto běžného technického produktu s hodnotou K asi 30 až 90, nebo může obsahovat ve vodě rozpustné směsné polymery, jako je například vinylacetát. Jsou vhodné také takové kopolymery vinylpyrrolidonu, které obsahují jakožto komonomery jiné vinylové estery, akrylester, metakrylester nebo akrylamid nebo metakrylamid, jakož také vinylchlorid. Předpokladem pro použití kombinací podle vynálezu je však dobrá rozpustnost ve vodě. Obzvláště polymery s vyšší hodnotou K působí také stabilizačně na disperze.

Samozeřejmě by měly směsi uvedených sloučenin obsahovat o sobě známé pomocné látky. Vedle pryskyřic, zlepšujících přilnavost nebo předstupňů pryskyřic z fenolových pryskyřic, alkylfenolových pryskyřic, resorcinových pryskyřic, resolů, novoleků, se více připomínají kondenzační produkty z epichlorhydrinu a z vícefunkčních fenolů, jako jsou difenylolpropan, kopolymer styrenu a maleinenuhydridu a podobné látky.

Konečně mohou disperze podle vynálezu obsahovat ještě běžná plnidla zlepšující přilnavost. V úvahu přichází seze, kyselina křemičitá, oxid zinečnatý, zésaditý fosfit olova a podobná plnidla. Popřípadě se také mohou zapracovávat pigmenty.

Jako dispergační pomocné prostředky jsou vhodné především povrchově aktivní látky, zvláště neionogenní povrchově aktivní látky. Vhodné jsou například etylenoxidové adukty alkylfenolů, jako nonylfenolu nebo metného alkoholu nebo parciálního esteru metného alkoholu s kyselinou fosforečnou.

Jakožto stabilizátorů disperzí se dále může použít ve vodě rozpustných koloidů, jako je metylcelulóza, metylhydroxypropylcelulóza, hydroxyetylcelulóza, polyvinylalkohol.

Zjistilo se, že pojidla podle vynálezu jsou vhodná ke spojování četných vulkanizovatelných, elastomerních materiálů mezi sebou navzájem nebo s jinými substráty. Připomínají se směsi na bázi přírodního kaučuku, polychloroprenového kaučuku, styrenbutadienového kaučuku, nitrilového kaučuku, kaučuku z etylen/propylenových kopolymerů (EPM), butylkaučuku, polyuretanového kaučuku. Jakožto substráty přicházejí v úvahu zvláště kovy, jako je železo, nerezavějící ocel, olovo, hliník, měď, mosaz, bronz, monelové kovy, nikl, zinek a podobné kovy včetně upravených kovů, jako jsou fosfatovaná ocel, galvanizovaná ocel a konečně sklo a keramika.

Pojidla se nanášejí na povrch substrátů o sobě známým způsobem, jako je měčení, nastříkání, nanášení štětcem a podobnými způsoby. Za určitých okolností může být účelné provádět předběžnou úpravu za použití prostředků zlepšujících přilnavost (reaktivních základů) z chlorovaného kaučuku, fenolové pryskyřice nebo z podobných materiálů.

Povrchy substrátů se po povrstvení nechají uschnout dříve, než se navzájem uvedou do styku. Když se povrchy uvedou do vzájemného styku, zahřejí se spojované struktury běžným způsobem, aby došlo k vulkanizaci.

Pojidla podle vynálezu mají mít takový obsah pevných látek, aby byla ještě dobře roz-
tíratelná popřípadě, aby se dala nanášet stříkáním. Obsah pevných látek je asi 20 až 50 %
hmotnostních. Organických rozpouštědel se může používat v nepatrném množství, jejich obsah
nemá být větší než 5 % hmotnostních kapalně fáze.

P ř í k l a d y

V následujících příkladech se navulkanizovávají na substráty následující kaučukové
směsi označené písmeny A, B, C, D, E a F. Uvádějí se složení směsí a vulkanizační podmínky:

Směs A (NR)	Hmotnostní díly
Přírodní kaučuk	100
Oxid zinečnatý	10
Kyselina stearová	2
Fenyl-beta-naftylamin	1
Smrkové smola	2
Saze-CK3	25
Dimetyldithiokarbamat zinečnatý	0,33
Dibenzothiazyl-disulfid	0,58
Síra	2,75

Vulkanizační podmínky: 10 minut při teplotě 153 °C.

Směs B (SBR)	Hmotnostní díly
Styrenbutadienový kaučuk	100
Oxid zinečnatý	5
Kyselina stearová	1
Saze FEF (Corax 3)	50
Nesycené polymerní uhlovodíky ropy	8
N-Cyklohexyl-2-benzthioftalemid	0,2
Benzthiazyl-2-cyklohexylsulfenamid	0,95
Síra	1,6

Vulkanizační podmínky: 30 minut při teplotě 153 °C.

Směs C (CR)	Hmotnostní díly
Polychloroprenový kaučuk	100
Oxid hořečnatý	4
Fenyl-beta-naftylamin	2
Saze MT (Sterling)	80
Uhlovodíky o teplotě varu 300 °C	1
Naftalenický olej	5
Tetrametylthiuremonosulfid	0,5
Di-o-tolylguanidin	0,5
Etylenthioamocovina	0,5
Síra	1

Vulkanizační podmínky: 30 minut při teplotě 153 °C.

Směs D (NBR)	Hmotnostní díly
Nitrilový kaučuk (42 % akrylonitrilu)	100
Stearová kyselina	1
Oxid zinečnatý	5
Dibutylftalát	10
Seze SRF	65
Terpenová pryskyřice	10
Tetrametylthiuramdisulfid	0,31
Síra	1

Vulkanizační podmínky: 25 minut při teplotě 153 °C.

Směs E (IIR)	Hmotnostní díly
Butylkaučuk	100
Stearová kyselina	1
Oxid zinečnatý	5
Seze HAF	50
Dibenzothiazylidisulfid	1
Dietyldithiokarbamat telluru	1,5
Síra	1

Vulkanizační podmínky: 30 minut při teplotě 153 °C.

Pojidla se připravují dispergováním ve vodě následujících složek:

1. Kopolymer z polyvinylidenchloridu a metylesteru kyseliny akrylové ve formě obchodní asi 55% disperze (PVDC/AM).
2. Kopolymer z butadienu a akrylonitrilu (30 %) ve formě obchodního latexu s asi 55 až 58% obsahem pevných látek (nitrilový kaučuk).
3. p-Dinitrosobenzen (DNB).
4. Fenolová pryskyřice (resolový typ, nerozpustný ve vodě) (resol).
5. Fenolformaldehydový kondenzát (ve vodě rozpustný) (Ph-F-K).
6. Blokovaný isokyanát (reakční produkt aduktu z 1 molu trimetylolpropanu s 3 moly toluylendiisokyanátu s butadienoximem) (isokyanát).
7. Polyvinylpyrrolidon (hodnota K 70) ve formě 30% vodného roztoku (PVP).
8. Adiční produkt 20 molů etylenoxidu na 1 mol nonylfenolu (emulgátor).
9. Oxid zinečnatý.
10. Seze.
11. Ester behenové kyseliny stearylalkoholu (odpěňovač).
12. Voda.

V následující tabulce I je uvedeno složení pojidel I až X v závislosti na jednotlivých složkách 1 až 12.

T a b u l k a I

Složka	Pojidlo									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1. PVDC/AM	843	-	843	-	843	-	843	843	-	-
2. nitrilový kaučuk	-	843	-	843	-	843	-	-	843	843
3. DNB	253	253	253	253	253	253	253	253	253	253
4. resol	42	42	-	-	-	-	42	-	42	-
5. Ph-F-K	-	-	42	42	-	-	-	42	-	42
6. isokyanát	-	-	-	-	168	168	168	168	168	168
7. PVP	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
8. emulgátor	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
9. oxid zinečnatý	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
10. saze	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
11. odpěňovač	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
12. voda	1 541	1 541	1 541	1 541	1 541		1 541	1 541	1 541	1 541

Vzorky plechu z oceli zastudena válcované se odmastí 1,1,1-trichloretenovou párou, otryská se drtí z bílé litiny a opět se ošetří trichloretenovou párou. Pak se plechy ponoží do 20% roztoku, který obsahuje stejné díly novolaku a chlorovaného přírodního kaučuku, který obsahuje 65 % chloru.

Po usušení se plechy povrství máčením do pojidla. Plechy se pojí podle ASTM-D 429, způsob B, v průběhu vulkenizace v lisu za tlaku 6,0 MPa s kaučukovými směsmi A, B, C, D, a E. Používá se takového množství kaučuku, aby byl nános asi 5 mm. Po ponechání zkušebního tělíska po dobu 24 hodin při teplotě místnosti se kaučukový povlak odlupuje pod úhlem 45°. Stanovuje se odolnost proti odlupování a obraz trhlin podle normy. Kromě toho se stanovuje odolnost proti odlupování v horké vodě o teplotě 95 °C (KWT).

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II. V závislosti na pojidlech 1 až 10 jsou pro jednotlivé druhy kaučuku uváděny hodnoty odlupování a obrazy trhlinek. V případech, kdy se nedosáhne hodnoty 100, je tržná plocha buď v oblasti pojidla popřípadě se uvolní kov.

T a b u l k a II

Pojidlo	NR			SBR			CR		
	N/cm	Obraz KWT	trhlin	N/cm	Obraz KWT	trhlin	N/cm	Obraz KWT	trhlin
1	142	80 R	50 R	275	100 R	70 R	181	100 R	100 R
2	94	60 R	50 R	240	100 R	50 R	117	70 R	20 R
3	149	100 R	40 R	291	100 R	100 R	189	100 R	100 R
4	117	100 R	100 R	283	100 R	100 R	181	100 R	80 R
5	142	100 R	100 R	283	100 R	100 R	193	100 R	100 R
6	149	100 R	100 R	299	100 R	100 R	185	100 R	100 R
7	142	100 R	100 R	283	100 R	100 R	208	100 R	100 R
8	149	100 R	100 R	299	100 R	100 R	204	100 R	100 R
9	165	100 R	100 R	307	100 R	100 R	204	100 R	100 R
10	173	100 R	100 R	291	100 R	100 R	200	100 R	100 R

T a b u l k a II (2. díl)

Pojidlo	N/cm	NBR		N/cm	IIR	
		Obraz	trhlin KWT		Obraz	trhlin KWT
1	98	OR	OR	189	100 R	100 R
2	71	OR	OR	161	100 R	100 R
3	142	70 R	50 R	157	100 R	100 R
4	137	60 R	40 R	161	100 R	100 R
5	110	80 R	20 R	157	100 R	100 R
6	129	60 R	70 R	165	90 R	70 R
7	157	90 R	50 R	173	100 R	100 R
8	189	100 R	100 R	165	100 R	100 R
9	197	100 R	100 R	157	100 R	100 R
10	193	100 R	100 R	161	100 R	100 R

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Pojidlo k navulkanizování kaučuku na kovy nebo na jiné za vulkanizačních podmínek stálé pevné substráty na bázi vodných disperzí popřípadě systémů polymerů, polykondenzátů, několikaefunkčních nitrososloučenin a dalších běžných pomocných látek, vyznačené tím, že je tvořeno směsí 1 000 hmotnostních dílů polyvinylidenchloridu popřípadě kopolymeru vinylidenchloridu a esteru akrylové kyseliny a/nebo kopolymeru butadienu a akrylonitrilu, 100 až 500 hmotnostních dílů vícefunkčních aromatických nitrososloučenin, 50 až 300 hmotnostních dílů blokových vícefunkčních isokyanátů, 20 až 100 hmotnostních dílů polyvinylpyrrolidonu, popřípadě ve vodě rozpustných směsí polymerů vinylpyrrolidonu a 5 až 500 hmotnostních dílů dalších pomocných látek, jako jsou pigmenty, saze, odpěňovače a/nebo emulgátory a podobné látky.