

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223419
(11) (B1)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 31 08 81
(21) (PV 6414-81)

(40) Zverejnené 25 02 83

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/51
C 08 L 23/16

[75]

Autor vynálezu

HUMPLÍK ANTONÍN ing., BRATISLAVA
JIRÍČEK KVĚTOSLAV, ODRY, BENEŠ JIŘÍ, NÁCHOD

[54] Kompozícia urýchľovačov vulkanizácie etylén-propyléndiénových terpolymérov

1

Vynález sa týka kompozície urýchľovačov vulkanizácie etylén-propylén-diénových terpolymérov (EPDM), umožňujúcej vulkanizáciu, ktorej produkty nevykazujú nežiadúcich výkvetov.

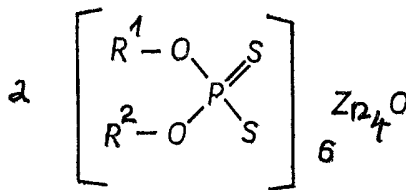
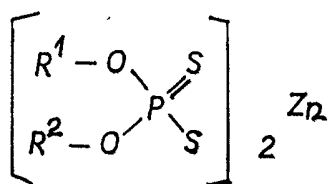
Výhodné vlastnosti, vyplývajúce z relatívne nízkej nenasýtenosti terpolymérov, sú v protiklade s pomalým priebehom ich vulkanizácie. Pre zaistenie dobrej vulkanizačnej rýchlosti sa požíva pri sírnej vulkanizácii EPDM kaučukov kombinácie urýchľovačov radu tiazólov, tiurámov a ditiokarbamátov v pomerne vysokom dávkovaní. Toto zvýšené dávkovanie sa prejavuje tvorbou výkvetu na povrchu vulkanizátov v podobe sivo-bieleho povlaku, ktorý je nežiadúci ako z hľadiska hygienicko-estetického, tak aj prípadných následných operácií (napr. lepenie) s výrobkom.

2

Je známe, že výkvet tvoria málo rozpustné zinočnaté soli kyseliny ditiokarbaminovej, ktoré sú buď priamo pridávané do zpracovávanej zmesi ako urýchľovače, alebo vznikajú reakciou kyslíčnika zinočnatého s tiurámovými urýchľovačmi.

Tieto nedostatky možno odstrániť použitím kompozície urýchľovačov vulkanizácie podľa vynálezu.

Kompozícia urýchľovačov vulkanizácie EPDM terpolymérov pozostáva zo zmesného kvapalného diti fosfátu zinočnatého, ktorý je tvorený homogénnou nedeliteľnou zmesou 85 % hmotnostných normálnej a 15 % hmotnostných bázeckej soli O,O-dialkylditi fosforečnej kyseliny obecných vzorcov



kde R¹ znamená 2-etylhexyl, R² — izobutyl, ktorý sa pridáva k vulkanizovanej zmesi v množstve 0,5 — 5,0 hmotnostných dielov, s výhodou 2 — 4 hmotnostné diely a zo zmesi urýchľovačov vulkanizácie, vytvorenej z tiazolu s tiurámom a/alebo ditiokarbamátom v množstve, odpovedajúcom 0,5 — 2,0 hmotnostné diely tiazolu, 0,4 — 0,8 hmotnostných dielov tiurámu, resp. 0,2 — 0,8 hmotnostných dielov ditiokarbamátu, všetko počítané na 100 hmotnostných dielov terpolyméru, pričom vzájomný pomer zložiek kompozície je 0,5 — 3,0 hmotnostné diely zmesného ditiiofosfátu zinočnatého na 1 hmotnostný diel zmesi urýchľovačov. Zmesný ditiiofosfát zinočnatý je s výhodou nanesený na inertnom, práškovom, anorganickom nosiči, s výhodou na hydratovanom kyslíčniku kremičitom, pri obsahu účinnej látky 40 — 70 % hmotnostných, s výhodou 60 %.

Ako tiazolu sa v kompozícii urýchľovačov používa s výhodou 2-merkaptobenzotiazolu, 2-benzotiazoldisulfidu alebo N-cyklohexyl-2-benzotiazolsulfénamidu, ako tiurámu sa s výhodou používa tetrametyltiuramdisulfidu a ako ditiokarbamátu možno s výhodou použiť dietyl-, poprípade fenyletylditiokarbamátu zinočnatého.

Synergickým pôsobením jednotlivých zložiek kompozície urýchľovačov sa dosahuje dostatočne rýchlej vulkanizácie so zlepšenou spracovateľskou bezpečnosťou, zlepšenou trvalou deformáciou vulkanizátov. Súčasne sa odstraňuje tvorba nežiadúcich výkvetov.

Nanesením kvapalného zmesného ditiiofosfátu zinočnatého na hydratovaný kyslíčnik kremičitý, ako inertný nosič sa táto zložka kompozície urýchľovačov prevedie na for-

mu, konvenčne používanú pri spracovaní gumárenských zmesí pre vulkanizáciu.

K bližšiemu objasneniu vynálezu a umožneniu porovnania s bežnými v praxi používanými vulkanizačnými systémami uvádzame ďalej príklady praktického uskutočnenia vynálezu, ako aj výsledky príslušných skúšok.

Vlastnosti hodnotených zmesí surových na bázi EPDM terpolymérov s vulkanizačnými systémami, ako aj vzniknutých vulkanizátov sa sledovali a hodnotili bežnými testami, používanými v technológii kaučuku a gummy.

Tak spracovateľské charakteristiky surových zmesí sa sledovali na viskometre Mooney, vulkanizačné charakteristiky sa sledovali na oscilačnom diskovom RHEOMETR-1 MONSANTO.

Príklad 1

Na hnetacom stroji bola pripravená predzmes o zložení:

EPDM	100 hmotnostných dielov
sadze, typ FEF	60 hmotnostných dielov
naftenický olej	12 hmotnostných dielov
kyslíčnik zinočnatý	5 hmotnostných dielov
kyselina stearová	1 hmotnostný diel

do ktorej sa na dvojválcovom kalandri domiešavali nasledujúce vulkanizačné systémy, obsahujúce vždy 1,5 hmotnostných dielov síry, pričom ditiiofosfát sa s výhodou použil vo zmesi s anorganickým plnidlom pri obsahu účinnej látky 40 — 70 % hmotnostných.

Vulkanizačný systém		Hmotnostné diely na 100 hmotnostných dielov kaučuku
1.	2-merkaptobenzotiazol	0,5
	tetrametyltiuramdisulfid	1,5
2.	2-benzotiazoldisulfid	2,0
	tetrametyltiuramdisulfid	0,8
	dietylditiokarbamát zinočnatý	0,8
3.	2-merkaptobenzotiazol	1,5
	dietylditiokarbamát zinočnatý	0,8
	fenyl-etylditiokarbamát zinočnatý	0,8
4.	N-cyklohexyl-2-benzotiazolsulfénamid	1,5
	tetrametyltiuramdisulfid	0,5
	fenyl-etylditiokarbamát zinočnatý	0,8
	zmesný 2-etylhexyl-i-butylditiiofosfát zinočnatý	2,0
5.	2-merkaptobenzotiazol	0,5
	tetrametyltiuramdisulfid	0,8
	zmesný 2-etylhexyl-i-butylditiiofosfát zinočnatý	2,0

Tabuľka 1

Vulkanizačný systém	1	2	3	4	5
bezpečnosť MOONEY 120 °C:	22,6	18,6	13,0	15,8	23,7
— t_5 (min.) 135 °C:	8,6	8,7	7,0	7,6	9,8
Rheometer MONSANTO 150 °C					
— t_{b1} (min.):	3,2	4,3	2,5	3,6	4,0
— t_{v90} (min.):	16,9	20,0	23,5	13,0	17,5
— R_v (min. ⁻¹):	7,0	6,3	4,8	10,5	8,0

Zo zmesí, obsahujúcich vyšeuvedené vulkanizačné systémy, boli pripravené vulkanizáty vulkanizáciou v lise pri 150 °C.

Tabuľka 2

Vulkanizáty vykazovali v intervaloch 1, 30 a 365 dní nasledujúce povrchové znehodnotenie výkvetom:

Vulkanizačný systém	1	2	3	4	5
výkvet po 1 dni	silný	silný	nepatrný	žiadny	žiadny
výkvet po 30 dňoch	silný	silný	slabý	žiadny	žiadny
výkvet po 365 dňoch	silný	veľmi silný	stredne silný	žiadny	žiadny

Tabuľka 3

Fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov

Vulkanizačný systém	1	2	3	4	5
modul 100 % (MPa):	4,5	4,4	4,1	4,2	3,8
pevnosť v ťahu (MPa):	15,0	14,8	14,0	15,4	15,1
ťažnosť (%):	255	250	240	240	250
tvrdosť Shore A (°Sh):	73	74	72	72	72
elasticita (%):	57	56	57	56	55
trvalá deformácia (%):	61	59	59	57	54
—70 h/100 °C					

Vulkanizačné systémy, obsahujúce ako urýchlovač zmes normálneho a bázičného O-2-etylhexyl,O-i-butylditiofosfátu zinočnatého (4,5) poskytujú rovnakú, prípadne lepšiu spracovateľskú bezpečnosť a vulkanizačnú rýchlosť a sú pritom aj po dlhú dobu nevykvitajúce.

Z hľadiska praktického využitia vyšeuvedených výsledkov možno kombináciou O,O-dialkylditiofosfátu zinočnatého podľa vzorca I a urýchlovačov uvedených v úvode spolu s inertným nosičom pripraviť celý rad zmesných urýchlovačov v práškovej forme a neprášivej úprave. Ako príklad možno použiť zmes, pozostávajúcu z:

- a)
- 10 % hmotnostných 2-merkaptobenzotiazolu
 - 10 % hmotnostných dietylditiokarbamátu zinočnatého
 - 48 % hmotnostných zmesného O,O-dialkylditiofosfátu zinočnatého a

32 % hmotnostných kysličníka kremičitého hydratovaného,

resp. b)

- 12,5 % hmotnostných 2-merkaptobenzotiazolu
- 52,5 % hmotnostných zmesného O,O-dialkylditiofosfátu zinočnatého a
- 35 % hmotnostných kysličníka kremičitého hydratovaného.

Príklad 2

Bola zamiešaná predzmes o zložení:

EPDM	100 hmotnostných dielov
sadze, typ FEF	100 hmotnostných dielov
naftenický olej	50 hmotnostných dielov
kysličník zinočnatý	5 hmotnostných dielov
kyselina stearová	1 hmotnostný diel

Uvedená predzmes bola vulkanizovaná 1,5 hmotnostným dielom síry a nasledujúcimi vulkanizačnými systémami:

Vulkanizačný systém		hmotnostné diely na 100 hmotnostných dielov kaučuku
1.	2-merkaptobenzťiazol	0,5
	dietylditiokarbamát zinočnatý	1,0
	tetrametyltiuramdisulfid	0,5
2.	2-merkaptobenzťiazol	0,5
	tetrametyltiuramdisulfid	0,5
	zmesný O-2-etylhexyl,O-i-butylditiofosfát	
	zinočnatý v zmesi s kysličníkom kremičitým	
	hydratovaným v pomere 50 : 50	4,0
3.	2-merkaptobenzťiazol	0,5
	dietylditiokarbamát zinočnatý	0,5
	zmesný O-2-etylhexyl,O-i-butylditiofosfát	
	zinočnatý v zmesi s hydratovaným	
	kysličníkom kremičitým v pomere 63 : 37	3,5
4.	zmesný urýchlovač, zloženie ktorého je	
	uvedené na konci príkladu 1 — b)	5,0
5.	tetrametyltiuramdisulfid	0,5
	zmesný urýchlovač, ktorého zloženie je	
	uvedené na konci príkladu 1 — a)	4,5

Tabuľka 4

Spracovateľské a vulkanizačné charakteristiky

Vulkanizačný systém

Spracovateľská bezpečnosť					
MOONEY $t_5/140^\circ\text{C}$ (min.):	5,3	5,7	4,9	4,8	5,6
Rheometer MONSANTO 160°C					
— t_{b1} (min.):	1,4	1,6	1,2	1,2	1,7
— t_{90} (min.):	8,8	9,1	9,5	9,0	8,9
— R_v (min^{-1}):	13,5	13,3	12,1	12,8	13,9

Výlisky, pripravené vulkanizáciou v lise pri teplote 160°C vykazovali v intervale 1, 30 a 150 dní následujúce znehodnotenie povrchu výkvetom:

Tabuľka 5

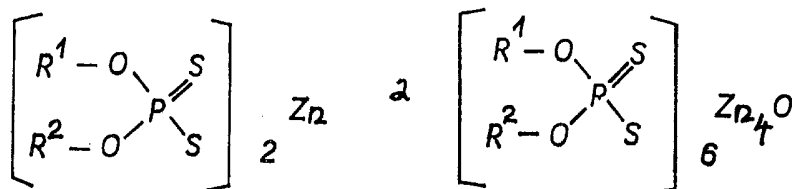
Vulkanizačný systém

výkvet po 1 dni	nepatrný	žiadny	žiadny	žiadny	žiadny
výkvet po 30 dňoch	str. silný	žiadny	žiadny	žiadny	žiadny
výkvet po 150 dňoch	silný	žiadny	žiadny	žiadny	žiadny

PREDMET VYNÁLEZU

1. Kompozícia urýchlovačov vulkanizácie etylén-propylén-diékových terpolymérov, vyznačujúci sa tým, že pozostáva zo zmesného

ditiofosfátu zinočnatého, tvoreného normálnou a bázičnou soľou O,O-dialkylditiofosforečnej kyseliny obecných vzorcov



kde R¹ je 2-etylhexyl, R²-izobutyl v množstve 0,5 — 5,0 hmotnostných dielov, s výhodou 2 až 4 hmotnostné diely, pri obsahu bázeickej soli v zmesnom ditiofosfáte v množstve 15 % hmotnostných, a zmesi urýchľovačov vulkanizácie vytvorenej z tiazolu v množstve 0,5 až 2,0 hmotnostné diely s tiurámom v množstve 0,4 — 0,8 hmotnostných dielov a/alebo ditiokarbamátom v množstve 0,2 až 0,8 hmotnostných dielov, všetko počítané na 100 hmotnostných dielov terpolyméru, ktoré sú vo vzájomnom pomere 0,5 — 3,0 hmotnostné diely zmesného ditiofosfátu zinočnatého na

1 hmotnostný diel zmesi urýchľovačov, pričom zmesný ditiofosfát je s výhodou nanesený na inertnom, práškovom, anorganickom nosiči, s výhodou na hydratovanom kyslíčniku kremičitom, pri obsahu účinnej látky 40 — 70 % hmotnostných, s výhodou 60 %.

2. Kompozícia urýchľovačov podľa bodu 1 vyznačujúca sa tým, že tiazol je s výhodou 2-merkaptobenzťiazol, 2-benzťiazoldisulfid alebo N-cyklohexyl-2-benzťiazolsulfénamid, tiuram je s výhodou tetrametyltiuramdisulfid a ditiokarbamát je s výhodou dietyľ-, poprípade fenyletylditiokarbamát zinočnatý.