

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

62259

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39 b³, 9/00

Zgłoszono: 08.IX.1967 (P 122 504)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 08 d, 9/00

Opublikowano: 25.II.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jan Legocki, Jerzy Czyżewicz, Hanna Rodowicz, Tadeusz Zdrojek, Krzysztof Salmonowicz, Jan Pieniążek

Współwłaściciele patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)
Instytut Przemysłu Gumowego, Warszawa (Polska)

Sposób ochrony wulkanizatów gumowych przed starzeniem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ochrony wulkanizatów gumowych przed starzeniem, tzn. utratą własności użytkowych pod wpływem ciepła, działania czynników atmosferycznych i innych, wpływających z biegiem czasu na zmiany własności gumy.

Dotychczas znane sposoby ochrony wulkanizatów przed starzeniem polegają na dodawaniu do mieszanek gumowych między innymi środków przeciwstarzeniowych należących do różnorodnych grup związków chemicznych. W szczególności stosuje się pochodne amin aromatycznych, środki przeciwstarzeniowe typu fenolowego, pochodne kwasu fosforowego i szereg innych. Wśród środków przeciwstarzeniowych typu fenolowego zasadniczą grupę stanowią alkilowe pochodne fenoli.

Szereg bardzo cennych własności wykazują środki przeciwstarzeniowe typu alkilowych pochodnych fenoli, które zawierają w grupie alkilowej trzeciorzędowy azot. Spośród tego rodzaju związków szereg zaproponowano do zastosowania jako antyutleniacze dla elastomerów i węglowodorowych olejów smarowych, 2-III-rzęd-butyl-4-metylo-6-etylofenyloaminowe-tylofenol, 2-metylo-4,6-bis [(dwu-(2-hydroksyetylo)aminometylo)fenol, 2-III-rzęd-butyl-4-metylo-6-dwubutyl-aminometylofenol, 2-III-rzęd-butyl-4-izopropyl-6-dwumetylo-aminometylofenol, 2-III-rzęd-butyl-4,6-bis (dwumetyloaminometylo) fenol, 4-me-

2

-tylo-2,6-bis (etylofenyloaminometylo) fenol, 2-III-rzęd-butyl-4-metylo-6-dwumetyloaminometylofenol, 2,4,6-trój(etylofenyloaminometylo)-fenol. Znany jest także, jako antyutleniacz, z omawianej grupy związków 2,6-dwu (III-rzęd-butyl)-4-dwumetyloaminometylofenol, to znaczy związek posiadający azot III-rzędowy w grupie alkilowej znajdującej się w położeniu para w stosunku do grupy wodorotlenowej fenolu.

Stwierdzono, że znacznie lepszymi środkami przeciwstarzeniowymi dla gumy są alkilowe pochodne fenoli, które zawierają azot III-rzędowy przede wszystkim w grupach alkilowych ekranujących grupę wodorotlenową to znaczy w położeniu orto, orto.

Celem wynalazku jest przedłużenie czasu eksploatacji wyrobów gumowych. Cel ten osiągnięto przez dodatek do mieszanki gumowej, jako środków przeciwstarzeniowych, związków z grupy pochodnych fenoli o podanym wzorze, w którym R oznacza grupę metylową lub etylową, a R¹ oznacza grupy dwumetyloaminometylową, dwumetyloaminometylową lub III-rzędową grupę butylową.

Sposób według wynalazku polega na dodawaniu do mieszanek kauczuków dienowych takich jak kauczuk naturalny, butadienowostyrenowy, nitylowy lub nienasyconych w nieznacznym stopniu takich jak kauczuk butylowy, etyleno-propylenowy i innych, związków o podanym wzorze, takich jak 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenol, 2,6-bis

(dwuetyloaminometylo)-4-III rz.-butylofenol. Wyżej podane substancje wprowadzone są do mieszanek kauczków na walcach lub w mieszarce zamkniętej w ilościach od 0,5 do 10 części wagowych, najkorzystniej 1,5 do 3 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

Sposób ochrony wulkanizatów przed starzeniem według wynalazku ma te zalety, że dodatek do gumy wyżej wymienionych substancji nie powoduje prawie zmiany jej zabarwienia, nawet po długotrwałej ekspozycji na czynniki atmosferyczne. Uzyskuje się wulkanizaty wykazujące dużo lepsze własności mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie i ścieranie oraz o znacznie większej odporności na działanie ciepła od wyrobów gumowych zabezpieczanych przez zastosowanie dotychczasowych środków przeciwstarzeniowych. Ponadto wulkanizaty zawierające omawiane substancje przeciwstarzeniowe wykazują niespotykaną dotychczas przezroczystość.

Przykład I.

Przyrządzono mieszankę o składzie:

krepa jasna	100 części wagowych
biel cynkowa	5 części wagowych
stearyna	2 części wagowe
litopon	75 części wagowych
siarka	2,5 części wagowych
dwuetylodwutiokarbaminian cynku	
	0,375 części wagowych
2,6-bis(dwuetyloaminometylo)-4-III rz. butylofenol	1,5 części wagowych

Jak wykazała próba Hill-Sweeney'a, podczas ogrzewania sporządzonego wulkanizatu w temperaturze 100°C, dodana ilość (1,5 części wagowej) środka przeciwstarzeniowego zapewnia równie skuteczną ochronę co 3 części wagowe 2,2'-metyleno-bis(4-metylo-6-III rz. butylo-)fenolu dla analogicznego składu mieszanki gumowej i tych samych warunków badania.

Przykład II.

Przyrządzono mieszankę o składzie:

krepa jasna	100 części wagowych
-----------------------	---------------------

biel cynkowa	10 części wagowych
stearyna	1 część wagowa
litopon	76 części wagowych
biel tytanowa	11 części wagowych
siarka	1,5 części wagowych
2-merkaptobenzotiazol	0,5 części wagowych
2,4,6-trój-(dwumetyloaminometylo)-fenol	2 części wagowe

Po czteromiesięcznej ekspozycji na dachu sporządzonej mieszanki nie zaobserwowano ani zmiany barwy wulkanizatów, ani zmiany barwy lakieru, z którymi ona stykała się.

Przykład III.

Przyrządzono mieszankę o składzie:

krepa jasna	100 części wagowych
biel cynkowa	10 części wagowych
stearyna	1 część wagowa
litopon	76 części wagowych
biel tytanowa	11 części wagowych
siarka	1,5 części wagowych
2-merkaptobenzotiazol	0,5 części wagowych
2,6-bis(dwumetyloaminometylo)-4-III rzęd. butylofenol	2 części wagowe

Po czteromiesięcznej ekspozycji na dachu sporządzonej mieszanki nie zaobserwowano ani zmiany barwy wulkanizatów, ani zmiany barwy lakieru, z którym ona stykała się.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ochrony wulkanizatów gumowych przed starzeniem, **znamienny tym**, że do mieszanki gumowej dodaje się pochodne fenolu o wzorze podanym na rysunku w którym R oznacza grupę metylową lub etylową, a R¹ oznacza grupy dwumetyloaminometylową, dwuetyloaminometylową lub III-rzędową grupę butylową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszanki gumowej dodaje się związki o wzorze podanym na rysunku w ilości 0,5—10 części wagowych, najkorzystniej 1,5—3 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

