

5 kwietnia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C08C17/28

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 7224.

The New Jersey Zinc Company
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Kl. 39 b 8

39 b² 17/28

Sposób wyrobu kauczuku wulkanizowanego.

Zgłoszono 24 maja 1923 r.

Udzielono 25 marca 1927 r.

Pierwszeństwo: 27 maja 1922 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania gumy. Jak wiadomo mieszanka, składająca się z surowego kauczuku i środka wulkanizującego, jak siarka, zawiera zwykle czynnik przyspieszający, jak tlenek cynku i dopełniający wzajemne oddziaływanie tych substancji na siebie.

Wynalazek niniejszy polega na sposobie wytwarzania gumy zapomocą wulkanizowania masy kauczukowej, która zawiera jako wzmacniacz tlenek cynku, wytworzony w specjalny sposób, opisany w patencie. Przeciętna wielkość cząsteczek tego tlenku cynkowego nie przekracza 0,15 mikronu, który dzięki temu posiada zdolność znacznego przyspieszania procesu wulkanizacji i powiększania jego odporności na ścieranie o około 50% (przeważnie o 100% i więcej)

w stosunku do dotychczas znanych najlepszych tlenków cynku, używanych, jako wzmacniacze.

Tlenek cynku, używany przy wykonaniu wynalazku niniejszego, wyróżnia się nadzwyczaj małymi rozmiarami swych cząstek, które wynoszą około 0,15 mikronu i jeszcze mniej, gdy wielkość cząstek dotychczas używanego do tego celu tlenku cynku wynosiła około 0,34—0,52 mikronu.

Zalety stosowania tlenku cynku powyższego rodzaju polegają na: przyspieszeniu wulkanizacji, wzmocnieniu działania organicznych przyspieszaczy i na ulepszeniu fizycznych własności kauczuku pod względem odporności na ścieranie, wyciąganie i pod względem trwałości.

Nie można określić, czy przyspieszenie

wulkanizacji zawdzięcza się fizycznym, czy chemicznym właściwościom tlenku cynku. Należy jednak przypuszczać, że zawdzięcza się to wyjątkowej drobnoziarnistości tlenku i nieobecności zanieczyszczeń oraz nieznacznej kwasowości tego tlenku. Kwasowość bowiem takiego tlenku cynku wynosi od 0,02 do 0,04% SO_3 .

5 g tlenku umieszcza się w kolbie Erlenmeyer'a o objętości 250 cm^3 i dodaje się 75 cm^3 przegotowanej i ostudzonej wody destylowanej, poczem wstrząsa się butelką w ciągu pół godziny. Następuje tytrowanie kwasowości bezwodnikiem sodu o $1/25$ koncentracji normalnej na kolor różowy. Stałe zabarwienie różowe zajmuje kilka cm^3 . Przy wyższych podziałkach trudno osiągnąć trwałość zabarwienia. Wobec tego zabieg prowadzić należy aż do tej chwili, w której podczas wstrząsania butli osiowe zabarwienie nie wystąpi zupełnie wyraźnie. Zabarwienie trwa bardzo krótko i niknie przy dalszem wstrząsaniu.

$$1 \text{ cm}^3 \frac{N}{25} \text{NaOH} = 0,032\% \text{ kwasowości } \text{SO}_3$$

choć kwasowość tlenku cynku, wytwarzanego poniżej podanym sposobem, nieprzewyższa równoważnika 0,05% SO_3 i wynosi zwykle od 0,02 do 0,04% SO_3 , stwierdzone zostało, że nawet tlenek o kwasowości 0,1% SO_3 działa przy wulkanizacji przyspieszająco. Dotyczy to przede wszystkim drobnoziarnistych tlenków, składających się z cząsteczek poniżej 0,25 mikronu.

Stwierdzono, że stosowany do sposobu według wynalazku niniejszego tlenek cynku otrzymać można zapomocą utleniania wychodzącego strumienia metalicznej pary cynku w chłodnym stosunkowo gazie, np. powietrzu. Strumień gazu zwęża przytem strefę powstawania tlenku cynku i pochłaniania powstałe tam ciepło, chłodząc wytwarzające się cząsteczki tlenku cynku poniżej 350°C prawie natychmiast, bo mniej więcej w $1/50$ sek albo mniej.

Do pokazania wprost zdumiewających własności wytworzonej według wynalazku niniejszego gumy przeprowadzone zostaje jego porównanie z gumą, wytworzoną według jednego ze znanych sposobów. Do porównania weźmiemy najlepsze marki używanych dotychczas do wzmacniania gumy tlenków cynkowych, a mianowicie, tlenek cynkowy New Jersey Zinc Company's Special Grade Horsehead Brand, który składa się z cząsteczek o wielkości około 0,5 mikronu, zawiera około 0,15% ołowiu w postaci PbO oraz domieszkę siarki od 0,3 do 0,4%, obliczoną w stosunku do SO_3 .

Przy badaniach okazało się, że znane tlenki cynku nie działają przyspieszająco na wulkanizację, a wywierają tylko wpływ na czynność organicznych wzmacniaczy, a w pewnych warunkach objętościowych działają opóźniająco. Przy użyciu tlenku cynkowego, stosowanego do przedmiotu wynalazku niniejszego, powstaje zadziwiające zjawisko bezwzględnego przyspieszania procesu wulkanizacji masy z kauczuku, siarki i tlenku cynkowego bez dodatku jakiegokolwiek przyspieszacza organicznego.

Rysunek przedstawia szereg porównawczych krzywych, charakteryzujących szybkość wulkanizacji i właściwości trzech gatunków gumy wytworzonych 1. z zastosowaniem nowego tlenku cynku (pełne linie), 2. z zastosowaniem dobrej handlowej marki tlenku w roli domieszki wzmacniającej (krzywe przerywane) i 3. z zastosowaniem tlenku U. S. P. Brand, który jak się okazuje, daje masie pewne odrębne właściwości (linje punktowane). Trzy gatunki masy kauczukowej, przedstawione przez powyższe krzywe, nadają się bardzo dobrze do porównania, ponieważ poza kauczukiem i siarką nie zawierają żadnych innych domieszek dodatkowych. Rysunek nie wymaga dalszych wyjaśnień. Zaznaczyć jedynie należy, że granice wulkanizacji związane są z energią elastyczności. Ze stanowiska domieszki tlenku w celu pobudzenia organicz-

nego przyspieszacza, zalety nowego tlenku w porównaniu do tlenku marki Horsehead Brand podają tabele 1 i 2.

Największe jednak różnice na korzyść nowego preparatu wykazują zwiększone wytrzymałości gumy na ścieranie się i na czas. Tabela 3 zawiera charakterystykę

dwóch mas gumowych, wytworzonych w zupełnie analogiczny sposób, przyczem w jednym wypadku zastosowano tlenek Special Grade Horsehead Brand, w drugim zaś nowy preparat. Skład mas wykazują wymienione tabele.

Tablica Nr 1.

Skład		Guma (First Latex Pale Crepe)			920 części wagowych		
		Siarka			55	"	"
		Diphenylguanidyna			2	"	"
		Tlenek cynku			28	"	"
Czas wul- kanizacji w min przy 40 f/cal ²		Wyтры- małość na zer- wanie w f/cal ²	% wydłu- żenia	Opor- ność na wy- cieranie	Po 14 dniach przy 70° Wy- trzym. w f/cal ²	% wy- dłuże- nia	Obciążenie w f/cal ² na wydłużenie 300°/o 450
Marka Horse- head Brand	30	1460	965				73 98
	60	1845	865				92 161
	90	2190	850				130 240
	120	2215	820				109 196
	150	2155	815				167 277
Nowy tlenek	30	2015	795				145 265
	60	2555	755				165 330
	90	2965	735				235 440
	120	2660	685				240 510

Tablica Nr 2.

Skład		Guma (First Latex Pale Crepe)		920 cz. wag.	
		Siarka		55	" "
		Heksametylentetramin		6	" "
		Tlenek cynku		28	" "
Marka Horse-	30	1760	904	556	695 159 118
head Brand	60	2617	807	716	547 117 219
	90	2137	794	197	259 172 299
	120	3417	712	215	183 305 688
	150	2758	673	167	130 368 830
Nowy tlenek	30	2057	881	468	606 77 129
	60	2877	809	641	496 138 290
	90	3703	775	440	306 206 470
	120	3613	741	240	174 249 580
	150	2655	633	180	133 392 894

Tablica Nr 3.

Skład	Guma (First Latex Pale Crepe)					920 g		
	Siarka					55 "		
	Heksametylentetramin					6 "		
	Tlenek cynku					1260 "		
Marka Horse-head Brand	45	2970	619	70	2205	571	595	1380
	60	3007	594	94	2177	533	697	1570
	75	3233	601	109	1948	480	820	1795
	90	3225	599	120	1548	397	742	1595
	105	3017	578	123	1566	387	840	1710
	120	2858	555	132	1096	247	850	1730
Nowy tlenek	30	3813	632	185	2863	544	712	1920
	45	3996	628	266	2785	503	983	2230
	60	3637	586	290	2355	417	1242	2557
	75	3485	587	275	2147	363	1287	2525
	90	3252	572	315	1996	342	1140	2395
	105	3240	569	282	1416	239	1337	2465
	120	2856	567	257	1320	224	1212	2250

Odporność na ścieranie gumy mierzono dotychczas w ten sposób, że oddzielne kawałki gumy wystawiano na ścieranie na ruchomej powierzchni z ostrego betonu i określano straty objętościowe po pewnym czasie.

Podane wyżej liczby otrzymane zostały na takim przyrządzie badawczym, opisanym w Rubber Age, New York City z 10 marca 1923 roku str. 403—404.

Zalety nowego pomysłu są z powyższych zestawień całkowicie widoczne. Tablica 3 wykazuje znacznie zwiększoną odporność na ścieranie, która jest o 100% większa od gumy, preparowanej z tlenkiem cynku poprzedniego rodzaju. Tablice wykazują również znacznie zwiększoną wytrzymałość na wyciąganie i znaczne przyspieszenie wulkanizacji. Masa gumowa posiada poza tem znacznie większą odporność na temperaturę i większą trwałość. Nowa masa gumowa, ogrzana w ciągu 14 dni w piecu przy temperaturze 70°, zachowuje wytrzymałość na wyciąganie oraz stopień wydłużenia w znacznie większym stopniu, niż to dotąd miało miejsce.

Trzy sposoby okazały się odpowiednie do wykonania wynalazku niniejszego przy których wysokość zawartości tlenku zabezpiecza od kłopotów, związanych z ciągliwością masy. Według pierwszego sposobu wytwarza się mieszaninę, w której na dwie części tlenku cynku przypada jedna część kauczuku. Po ostudzeniu tej masy wprowadza się odpowiednią do dalszego przerobu ilość środka zmniejszającego. Drugi sposób polega na dodawaniu do kauczuku kwasu organicznego np. kwasu stearynowego w ilości do 3%. Dodatek kwasu czyli zwiększona kwasowość masy zwiększa jej chłonność względem tlenku cynkowego, co ułatwia wałkowanie, zmniejszając pracę mechaniczną na powierzchni. Masa jest mniej sucha i sztywna i może być łatwiej przerobiona na rury. Kwas stearynowy, jak się okazuje, najmniej stosunkowo wpływa na zmniejszanie się odporności na ścieranie. Według trzeciego sposobu używa się części stosowanego normalnie tlenku, który działa na masę zmniejszająco. Masa, złożona według poniższej recepty, po dodaniu normalnej ilości środków zmniejszających może być rozwałkowana na rurę.

100 części objętości kauczuku.

15	"	"	tlenku cynku według wynalazku
5	"	"	" marki Horsehead Brand i
2,5	"	"	" sadzy gazowej.

Przy realizacji pomysłu niniejszego stwierdzono, że przy składzie masy 22,5 cz. objęt. (137 cz. wag.) tlenku cynkowego, na 100 cz. objęt. (100 cz. wag.) kauczuku oraz 6 części wagowych siarki zwykle organiczne przyśpieszacze nie przyśpieszają wulkanizacji i zwiększają jedynie końcową wytrzymałość na wyciąganie i sztywność masy. Normalne ilości dodatków przyśpieszających nie przyśpieszają więc wulkanizacji, która dochodzi do skutku w takim samym czasie, jak i bez tych dodatków. Dodatki zwiększają jedynie wytrzymałość i sztywność masy.

Nie należy zapominać o tem, że to specjalne zachowanie się przyśpieszacza organicznego to jest brak przyśpieszającego działania przy występowaniu działania wzmacniającego ma miejsce nie tylko w tym wypadku, gdy zawartość siarki przewyższa

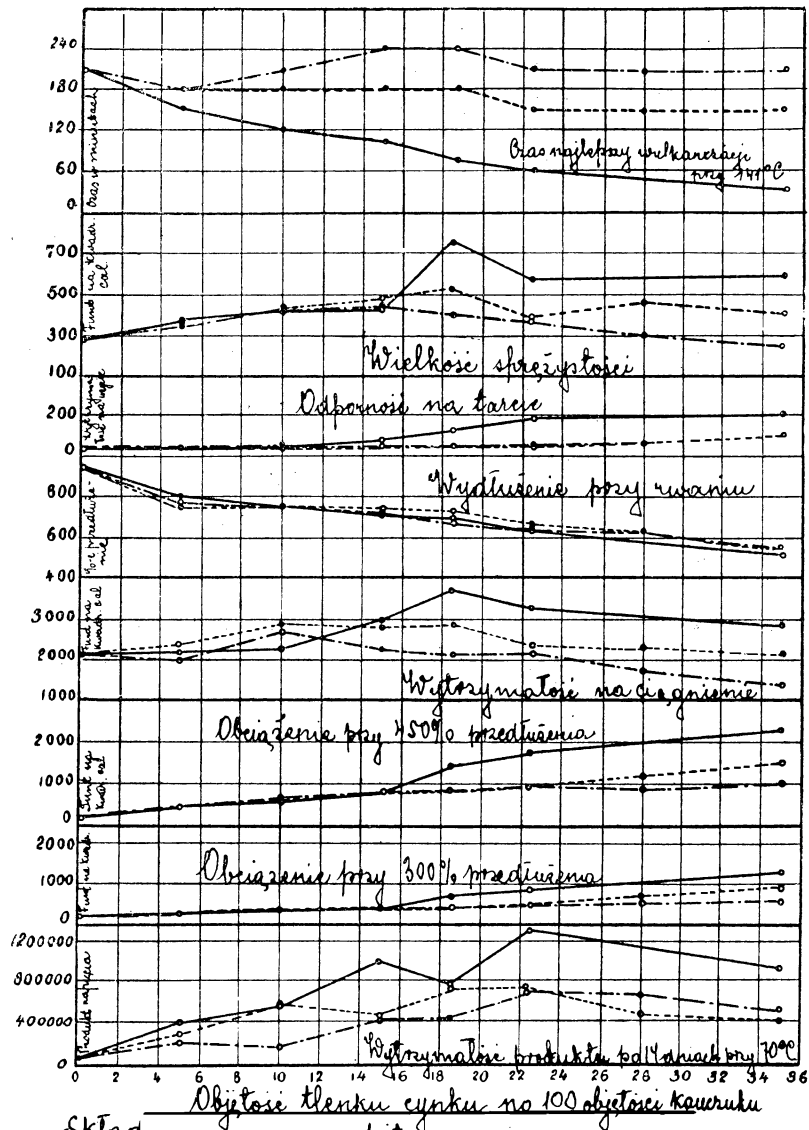
pewne granice. Przy 22,5% objętościowych tlenku nowego gatunku granice te leżą pomiędzy 5 a 6% siarki. Przy mniejszej domieszce siarki przyśpieszacz przyśpiesza wulkanizację i działa wzmacniająco.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wyrobu kauczuku wulkanizowanego, znamieny tem, że do kauczuku obok zwykłych dodatkowych substancyj dodaje się tlenku cynkowego, posiadającego cząstki o wielkości od 0,15 mikronu do najwyższej 0,5 mikronu i którego zawartość kwasowa, obliczona na SO_3 , wynosi około 0,05 do 0,1%.

The New Jersey Zinc Company.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.



Skład

First latex Pale Crepe	wag 920	objętość 100.0
marka	55	2.7
tlenek cynku	0-1960	0-35
	Horsehead Brand	
	U. S. P	
	nowy tlenek cynku	