

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49890

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.XII.1963 (P 103 347)

Pierwszeństwo: 01.I.1963 Wielka Brytania

Opublikowano: 5.X.1965

Kl. ~~39 b, 5/07~~

39 b³, 13/22

MKP C 08 d

UKD

13/22

BIBLIOTEKA

Urzedu Patentowego
100 100 100 100

Właściciel patentu: The International Synthetic Rubber Company
Limited, Southampton, Hampshire (Wielka Brytania)

Sposób mechanicznego uplastyczniania kauczuku syntetycznego, zwłaszcza stereospecyficznego

1

Wynalazek dotyczy mastykacji czyli mechanicznego uplastyczniania syntetycznego kauczuku.

Przy wyrobie pewnych typów gotowych artykułów z naturalnego lub syntetycznego kauczuku trzeba przygotować tworzywo o bardzo małej lepkości, to jest wysoce plastyczne. Przykładem tego jest wyrabianie przedmiotów z gumy gąbczastej, w którym to sposobie przygotowuje się tworzywo o dużej plastyczności, zawierające między innymi surowy kauczuk, wypełniacze wzmacniające i/lub obciążające oraz substancje wulkanizujące, na przykład przyśpieszacze siarkowe. Do takiej mieszanki dodaje się także substancję, często nazywaną czynnikiem spulchniającym, mogącą po ogrzaniu wyzwalać znaczne objętości gazów. Podczas ogrzewania takiej mieszanki w odpowiedniej formie w celu zwulkanizowania, gazy wywiązujące się z czynnika spulchniającego nadają tworzywu dużą porowatość zanim proces wulkanizacji będzie ukończony. Porowata masa zostaje zwulkanizowana pod działaniem ciepła i otrzymuje się porowaty produkt, zwany gumą gąbczastą.

Opisany proces jest jednym z przykładów konieczności wytwarzania wysoce plastycznego, niezwulkanizowanego tworzywa. Innym celem zwiększania plastyczności tworzywa przed wulkanizacją jest na przykład dążenie do poprawienia napływania masy do skomplikowanych wgłębień w niektórych formach i do przyspieszenia oraz ułatwienia wyciskania tworzywa.

2

W celu otrzymania tworzyw wysoce plastycznych należy, ogólnie biorąc, zmniejszać lepkość surowego kauczuku. Można to osiągnąć przez poddawanie kauczuku daleko idącej obróbce mechanicznej, na przykład przez mechaniczne uplastycznianie w znanych urządzeniach, stosowanych w przemyśle gumowym, jak dwuwalcówki, mieszarki zamknięte typu Banbury lub Werner-Pfleiderer.

Ogólnie uważa się, że zmniejszenie lepkości, osiągnięte w procesie mechanicznego uplastyczniania, jest wynikiem rozrywania długich łańcuchów cząsteczek polimeru na łańcuchy krótsze, o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Jednakże w odniesieniu do syntetycznego kauczuku typu styren/butadien proces ten przebiega stosunkowo powoli i jest kosztowny ze względu na znaczne zużycie pary i konieczność instalowania urządzeń o dużej przepustowości. Poza tym w pewnych warunkach może tu zachodzić proces odwrotny, a mianowicie zwiększanie się lepkości zamiast zmniejszania.

Przyspieszenie przebiegu procesu mechanicznego uplastyczniania kauczuku typu styren/butadien dla osiągnięcia dużej plastyczności można osiągnąć przez dodawanie tak zwanych środków peptyzujących. Zwykle do tego celu stosuje się tioalkohole, siarczki, tiokwasy lub ich sole, bezwodniki kwasowe, względnie naftole. Przykładem takiego środka jest produkt firmy American Cyanamid Company, znany pod nazwą „Pepton 22”, a będący mieszaniną dwusiarczku dwu-(o-benzoiloaminofenyłu), tio-

betanaftolu, merkaptanu ksylilowego, 2-benzoilaminotiofenolanu cynkowego oraz pięciochlorotiofenolu. Przeważnie do mechanicznego uplastyczniania stosuje się dodatek środka peptyzującego w ilości 0,1—4 części wagowych na 100 części surowego kauczuku.

Aczkolwiek przy użyciu tego rodzaju środków można drogą mechanicznego uplastyczniania osiągnąć dużą plastyczność kauczuku typu styren/butadien, to jednak środki te nie są skuteczne w odniesieniu do nowych rodzajów syntetycznego kauczuku, o tak zwanej budowie stereospecyficznej lub stereoregularnej. Pierwszy z nich składa się np. w przybliżeniu w 36%—ach z polibutadienu w postaci odmiany cis 1,4, podczas gdy resztę stanowią odmiany trans 1,2 oraz 1,4. Jego lepkość oznaczana metodą Mooney'a wynosi w temperaturze 100 °C około 50 ML₄. Kauczuk ten nie daje się uplastycznić mechanicznie nawet przy użyciu „Peptonu 22”. Ta odporność na uplastycznianie stanowi trudność w przygotowywaniu wysoce plastycznego tworzywa w oparciu o stereospecyficzny polibutadien.

Przedmiotem wynalazku jest sposób daleko idącego, mechanicznego uplastyczniania syntetycznego kauczuku, a w szczególności jego odmiany stereospecyficznej.

Zgodnie z wynalazkiem syntetyczny kauczuk uplastycznia się mechanicznie w obecności środka peptyzującego oraz kwaśnego węgla metalu alkalicznego i/lub kwaśnego węgla metalu ziem alkalicznych. Mogą tu być stosowane kwaśne węglany sodu, litu lub potasu, ale najkorzystniejsze jest użycie kwaśnego węgla sodowego. Stosuje się go w ilości 1,5 części, a środek peptyzujący w ilości 0,1—4, korzystnie 1,5 części na 100 części syntetycznego kauczuku w stosunku wagowym.

W poniższych przykładach mieszano syntetyczny kauczuk na laboratoryjnej dwuwalcówce, której powierzchnie walców utrzymywane były w temperaturze 120 °C za pomocą pary wodnej lub wody, krążących stosownie do potrzeby wewnątrz walców. Mechaniczne uplastycznianie prowadzono w różnych okresach czasu i pod koniec każdego okresu oznaczano lepkość kauczuku metodą Mooney'a. Doświadczenia wykonywano oddzielnie z następującymi materiałami:

- surowy kauczuk syntetyczny bez dodatków,
- surowy kauczuk syntetyczny z dodatkiem 1,5 części wagowych „Peptonu 22” na 100 części wagowych kauczuku,
- surowy kauczuk syntetyczny z dodatkiem 1,5 części „Peptonu 22” oraz 1,5 części kwaśnego węgla sodowego na 100 części kauczuku w stosunku wagowym,
- surowy kauczuk syntetyczny z dodatkiem 1,5 części wagowych węgla sodowego na 100 części wagowych kauczuku.

Przykład 1. Jako syntetyczny kauczuk stosowano kopolimer styren/butadien, znany pod nazwą „Intol 1502”, będącą znakiem towarowym firmy The International Synthetic Rubber Company Limited. Kopolimer ten składa się w przybliżeniu z 23,5% styrenu i 76,5% butadienu. W poniższej tabeli podano lepkość oznaczoną metodą Mooney'a w temperaturze 100 °C, przy zastosowaniu dużego

wirnika, po jednej minucie podgrzewania i czterech minutach ruchu w opisanych warunkach.

Czas uplastyczniania na walcówce przy temperaturze walców 120 °C	Kauczuk bez dodatków	Kauczuk plus 1,5 części „Peptonu 22”	Kauczuk plus 1,5 części „Peptonu 22” plus 1,5 części kwaśnego węgla sodowego	Kauczuk plus 1,5 części kwaśnego węgla sodowego
	(a)	(b)	(c)	(d)
0 minut	51	51	51	51
5 minut	44	33	19	42
10 minut	42	20	12	42
15 minut	42	17	7	40

Wyniki te wykazują, że tylko kauczuk bez dodatków oraz z dodatkiem kwaśnego węgla sodowego nie został uplastyczniony w sposób wyraźny, podczas gdy w obecności „Peptonu 22” uplastycznianie było stosunkowo szybkie. Wzrost plastyczności, wyrażający się w obniżeniu lepkości, wystąpił szczególnie w próbce, zawierającej oprócz „Peptonu 22” również kwaśny węgiel sodowy.

Przykład 2. Postępowano jak w przykładzie 1, stosując zamiast kauczuku styren/butadien kauczuk polibutadienowy stereospecyficzny. Otrzymano następujące wyniki.

Czas uplastyczniania na walcówce przy temperaturze walców 120 °C	Polibutadien bez dodatków	Polibutadien plus 1,5 części „Peptonu 22”	Polibutadien plus 1,5 części „Peptonu 22” plus 1,5 części kwaśnego węgla sodowego	Polibutadien plus 1,5 części kwaśnego węgla sodowego
	(a)	(b)	(c)	(d)
0 minut	55	55	55	55
5 minut	55	53	41	55
10 minut	55	48	37	55
15 minut	50	46	27	52

Wyniki te dowodzą, że nawet przy dodaniu „Peptonu 22” uplastycznianie postępuje słabo, podczas gdy dodatek kwaśnego węgla sodowego powoduje znaczne obniżenie lepkości według Mooney'a, umożliwiając otrzymywanie wysoce uplastycznionego kauczuku.

Zastrzeżenia patentowe

- Sposób mechanicznego uplastyczniania kauczuku syntetycznego, zwłaszcza stereospecyficznego, **znamienny tym**, że mechaniczne uplastycznianie prowadzi się w obecności środka peptyzującego oraz kwaśnego węgla metalu alkalicznego lub kwaśnego węgla metalu ziem alkalicznych.
- Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwaśny węgiel metalu alkalicznego stosuje się kwaśny węgiel sodowy.
- Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwaśny węgiel stosuje się w ilości około 1,5

części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek peptyzujący stosuje się w ilości 0,1—4 czę-

ści wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że środek peptyzujący stosuje się w ilości 1,5 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.