

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 115272

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

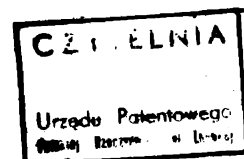
Zgłoszono: 04.10.77 (P. 201344)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982

Int. Cl². C08L 91/08



**Twórcy wynalazku: Anna Dębska-Chwaja, Włodzimierz Montewski,
Adam Ozga, Andrzej Juras, Maria Królikiewicz,
Jerzy Szrodt, Teresa Glijer, Zbigniew Balik,
Zenon Małachowski, Maria Moskal**

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania wosków ochronnych dla przemysłu gumowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wosków ochronnych tak zwanych antyozonantów fizycznych, chroniących gumę przed bezpośrednim działaniem czynników atmosferycznych, a zwłaszcza ozonu. Pod wpływem ozonu – na powierzchni naprężonych wulkanizatów gumowych (z kauczków zawierających podwójne wiązania) powstają spękania ozonowe, prostopadłe do kierunku naprężenia, których wzrost powoduje stopniowe niszczenie gumy.

W celach ochronnych stosuje się woski, których działanie polega na zapobieganiu powstawaniu spękań poprzez wykwitanie wosku na powierzchni wulkanizatu i tworzenie cienkiej warstwy ochronnej. Wosk wprowadza się do mieszanki kauczukowej w ilości 2 – 15 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku w początkowej fazie mieszania, aby ułatwić optymalną jego dyspersję. Oprócz działania ochronnego woski spełniają dodatkowo rolę zmiękczaczy.

Znane antyozonanty fizyczne są woskami naftowymi o specyficznych właściwościach: odpowiednim stopniu rozpuszczalności w kauczuku, szybkości dyfuzji w gumie, szybkości wykwitania na powierzchnię, zdolności do tworzenia równomiernej, ciągłej elastycznej warstewki. Właściwości te zależne są od składu i struktury krystalicznej wosku. W znanych woskach ochronnych dla przemysłu gumowego zawartość n-parafin jest nie mniejsza niż 40% wagowych. Według sposobu znanego z polskiego opisu patentowego nr 47004 woski twarde otrzymuje się przez ogrzewanie w temperaturze 130 – 170°C wosku z polietylenem o ciężarze cząsteczkowym od 30000 do 100000.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do wytwarzania wosków ochronnych wosku naftowego o zawartości 35 – 75% wagowych izoparafin i stopniu jego zaolejenia nie większym niż 3% wagowych. Stwierdzono, że podstawowym kryterium przydatności wosku ochronnego dla przemysłu gumowego jest jego struktura krystaliczna. Pozostaje w ścisłym związku z zawartością izoparafin w wosku naftowym i niskim stopniu jego zaolejenia.

Sposób według wynalazku wytwarzania wosku ochronnego dla przemysłu gumowego polega na zastosowaniu wosku naftowego stanowiącego frakcję (gaczu parafinowego lub parafiny surowej) o zakresie temperatur wrzenia 400 – 550°C, o zawartości izoparafin, charakteryzujących się strukturą mikrokryształiczną, od 35% do 75% wagowych odolejonej (na przykład w przypadku gaczu) do zawartości oleju nie wyższej niż 3,0% wagowych,

ewentualnie rafinowanej za pomocą ziemi odbarwiającej do uzyskania pożądanej barwy. Do tak przygotowanego wosku naftowego, w atmosferze gazu obojętnego, wprowadza się znany polimer np. polietylen o ciężarze cząsteczkowym od 1×10^4 do 3×10^4 i wskaźniku płynięcia 1,4 – 2,6 g/10 min. w ilości 0,5 – 5% wagowych, w zależności od jakości bazy, oraz antyutleniacz chemiczny typu alkilofenolowego, w ilości od 0,1 do 0,3% wagowych i podgrzewa się do całkowitego rozpuszczenia polimeru w temperaturze 110 – 170°C, z równoczesnym energicznym mieszaniem mechanicznym.

Polimer można wprowadzać bezpośrednio lub w postaci koncentratu, tj. roztworu polimeru w stosunkowo niewielkiej ilości wosku. Po wymieszaniu jednorodną mieszaninę o temperaturze krzepnięcia 56 – 68°C, penetracji w 25°C 24×10^{-1} , lepkości w 100°C 4 – 8 mm²/s oziębia się do temperatury 100 – 110°C i w tej temperaturze rozlewa się do worków, tac lub granuluje.

Przykład I. Sporządzanie 20 kg wosku ochronnego na bazie frakcji pochodzącej z parafiny surowej. Do 19,88 kg frakcji uzyskanej na drodze redestylacji parafiny surowej o zakresie temperatur wrzenia 450 – 550°C, o temperaturze krzepnięcia 61 – 65°C, zawartości oleju około 1,5% wagowych, zawartości izoparafin 35% wagowych, stopionej i podgrzanej do temperatury około 120°C dodaje się 0,1 kg polietyleny o ciężarze cząsteczkowym $1-3 \cdot 10^4$; o wskaźniku płynięcia 1,4 – 2,6 g/10 minut. Całość kompozycji miesza się przez okres około 3 godzin aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie dodaje się 0,02 kg 2,6-dwu-III-butylo-4-metylofenolu i miesza jeszcze przez około 30 minut.

Przykład II. Sporządzanie 20 kg wosku ochronnego na bazie gaczu parafinowego. Do 19,38 kg frakcji wyciętej na drodze redestylacji gaczu parafinowego, pochodzącego z odparafinowania rozpuszczalnikowego olejów, odolejonej i rafinowanej ziemi odbarwiającej, o zakresie temperatur wrzenia 440 – 530°C, o temperaturze krzepnięcia 59 – 64°C, zawartości oleju poniżej 2% wagowych, zawartości izoparafin 68% wagowych, stopionej i podgrzanej do temperatury 130°C dodaje się wcześniej przygotowany koncentrat polietylenowy w ilości 0,6 kg.

Koncentrat sporządza się rozpuszczając polietylen, jak w przykładzie I, w niewielkiej ilości frakcji wosku naftowego (w stosunku 1:1 do 1:5). Kompozycję miesza się przez około 3 godziny i dodaje 0,03 kg 2,4-dwumetylo-6-tetrabutylfenolu i miesza jeszcze przez około 30 minut. Całość operacji prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego.

Przykład III. Sporządzanie 20 kg wosku ochronnego na bazie gaczu parafinowego. Do 19,86 kg frakcji wyciętej na drodze redestylacji gaczu parafinowego pochodzącego z odparafinowania rozpuszczalnikowego olejów, odolejonej i zrafinowanej ziemi odbarwiającej o zakresie temperatur wrzenia 430 – 520°C o temperaturze krzepnięcia 58 – 63°C, zawartości oleju 1,2% wagowych, zawartości izoparafin 55% wagowych, stopionej i podgrzanej do temperatury 110°C dodaje się poliizobutylen o ciężarze cząsteczkowym około 1000 w ilości 0,12 kg. Kompozycję miesza się przez około 2 godziny i dodaje 0,02 kg 2,4-dwumetylo-6-tetrabutylfenolu i miesza jeszcze przez około 30 minut.

Przykład IV. Zastosowanie wosku ochronnego w modelowej mieszance na boki opon.

Tablica 1

Składniki mieszanki	Mieszanka A z woskiem **	Mieszanka B bez wosku	Mieszanka C z woskiem TK-62*	Mieszanka D z woskiem ***
Kauczuk butadienowo-styrenowy (Ker 1500)	100,00	100,00	100,00	100,00
Stearyna	1,00	1,00	1,00	1,00
Tlenek cynku	5,00	5,00	5,00	5,00
Sadza FEF	50,00	50,00	50,00	50,00
Olej mineralny	5,00	5,00	5,00	5,00
Dwusiarczek dwubenzotiazolilu	1,00	1,00	1,00	1,00
Dwufenyloguanidyna	0,30	0,30	0,30	0,30
Dwusiarczek czterometyloturamu	0,20	0,20	0,20	0,20
Fenylobetanaftylamina	1,00	1,00	1,00	1,00
N-fenyl-N'-izopropylparafenylodwuwamina	1,00	1,00	1,00	1,00
Wosk	3,00	—	3,00	3,00
Siarka	2,00	2,00	2,00	2,00

* wosk TK-62 jest woskiem wg polskiego opisu patentowego nr 47004 zawierający parafinę i polietylen.

** wosk zawierający polietylen

*** wosk zawierający poliizobutylen

Ilości składników w tablicy 1 podano w częściach wagowych.

Wyniki badania odporności wulkanizatów na działanie ozonu przy stężeniu ozonu 50 pphm, w temperaturze 50°C

a) metodą Vanderbilta, w ciągu 72 h, przy wydłużeniu próbek 20%.

Tablica 2

Czas w h do pojawienia określonego stopnia spękań
oceniaego według 7-stopniowej skali *)

Stopień spękań	1	2	3	4	5	6
Wulkanizat A	brak spękań do końca badania					
Wulkanizat B	5	7	22	30	34	pow. 72 h
Wulkanizat C	,6	7	24	31	35	pow. 72 h
Wulkanizat D	22	30	42	50	66	pow. 72 h

- *) stopień 0 – brak spękań widocznych pod lupą 5X powiększającą;
 stopień 1 – bardzo małe spękania widoczne pod lupą 5X, niewidoczne pod lupą 3X powiększającą;
 stopień 2 – spękania widoczne pod lupą 3X, niewidoczne okiem nieuzbrojonym;
 stopień 3 – bardzo małe spękania widoczne okiem nieuzbrojonym;
 stopień 4 – wyraźne spękania;
 stopień 5 – średnie spękania;
 stopień 6 – bardzo silne spękania, lub próbka zniszczona

b) metodą Amsdena, w ciągu 64 h, przy zakresie wydłużeń 0 – 50%.

Tablica 3

Wartości wydłużenia progowego,
x%, po kolejnych czasach badania

Czas badania, h	22	40	58	64
Wulkanizat A	N	N	N	N
Wulkanizat B	N	16	11,2	10,8
Wulkanizat C	N	14,6	10,3	9,8
Wulkanizat D	N	N	N	N

N – brak spękań na próbce.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wosków ochronnych dla przemysłu gumowego przez rozpuszczenie polimeru w wosku w temperaturze do 170°C, z n a m i e n n y t y m, że wosk naftowy o zakresie temperatur wrzenia od 400 do 550°C, otrzymany z redestylacji gaczów lub parafin surowych, zawierający 35 – 75% wagowych izoparafin przy stopniu jego zaolejenia nie większym niż 3% wagowych, ogrzewa się w temperaturze 110 – 170°C z polimerem, korzystnie polietylenem o ciężarze cząsteczkowym od $1 - 3 \times 10^4$, w ilości 0,5 – 5% wagowych oraz antyutleniaczem chemicznym typu alkilofenolu w ilości 0,1 – 0,3% wagowych w atmosferze gazu obojętnego przy ciągłym mieszaniu do całkowitego rozpuszczenia polimeru i uzyskania jednorodnej masy.