

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70 642

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b³, 9/00

Zgłoszono: 06.04.1971 (P. 147 376)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08d 9/00

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1974



Twórcy wynalazku: Jerzy Czyżewicz, Zofia Siudak, Teresa Mąka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”,
Warszawa (Polska)

Mieszanka gumowa barwna, odporna na działanie czynników atmosferycznych
oraz na działanie obniżonej i podwyższonej temperatury

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka gumowa z kauczuku akrylo-nitrylo-butadienowego (nitrylowego), wulkanizaty której są barwne, (ale nie czarne) odporne na działanie czynników atmosferycznych, odporne na działanie obniżonej i podwyższonej temperatury przy czym zachowują one elastyczność w zakresie temperatur od -30°C (w niektórych przypadkach od -40°C) do $+130^{\circ}\text{C}$ (w niektórych przypadkach do $+140^{\circ}\text{C}$) w ciągu co najmniej 100 godzinnego oddziaływania wymienionych temperatur. Równocześnie wulkanizaty te odznaczają się lepszymi własnościami mechanicznymi od wulkanizatów przygotowanych z mieszanek o podobnym przeznaczeniu i tradycyjnym składzie.

Dotychczas wymienione własności i to nie wszystkie równocześnie posiadały wulkanizaty sporządzone z mieszanek na bazie kauczuku nitrylowego napełnionego sadzą. Nie uzyskano natomiast dotychczas wulkanizatów bezsadzowych, które byłyby równocześnie barwne, odporne na działanie warunków atmosferycznych, zachowywały elastyczność w zakresie wymienionych temperatur a ich własności mechaniczne przed i po starzeniu, jak też odporność na działanie olejów i rozpuszczalników były lepsze od dotychczasowych wymagań takich jak: wytrzymałość na rozciąganie $- 100 \text{ kG/cm}^2$; wydłużenie względne przy zerwaniu $- 150\%$; trwałe wydłużenie względne przy zerwaniu nie więcej niż 20% ; twardość w stopniach Shore'a $- 80 \pm 5$; temperatura kruchości $-$ nie więcej niż -30°C ; zmiana masy w temperaturze 20° pod wpływem działania mieszaniny benzyny i benzenu (95+5) badana po upływie 24 godzin $-$ nie więcej niż 20% ; zmiana masy w temperaturze $70^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ pod wpływem działania oleju silikonowego Lux 5, badana po upływie 24 godzin $\pm 5\%$; zachowana wytrzymałość na rozciąganie po 72 godzinach w temperaturze $120^{\circ}\text{C} - 70\%$; zachowane wydłużenie po 72 godzinach w temperaturze $120^{\circ} - 50\%$.

Celem wynalazku jest uzyskanie wulkanizatów o wymienionych ulepszonych własnościach a zadaniem opracowanie odpowiedniego składu mieszanki gumowej spełniającej wymienione wymagania. Zadanie zostało rozwiązane przez wprowadzenie do składu mieszanki nieoczekiwanej skutecznej kombinacji substancji przeciwstarzeniowych, zmiękczaczy polimerycznych i małocząsteczkowych, kombinacji napełniaczy aktywnych i napełniaczy aktywowanych aktywatorami oraz przez zastosowanie zespołu substancji wulkanizujących.

Mieszanka gumowa według wynalazku zawiera w swoim składzie kauczuk akrylo-nitrylo-butadienowy o zawartości akrylonitrylu od 18 do 41% (najkorzystniej 26 do 38%), napełniacze jasne od 30 do 140 części

wagowych na 100 części wagowych kauczuku (najkorzystniej od 50 do 100 części wagowych krzemionki uwodnionej i bieli cynkowej w stosunku od 3:5 do 8:2 przy czym wielkość cząstek krzemionki nie powinna przekraczać 30 nomometrów (milimikronów). Napełniacze te można aktywować glikolem dwuetylenowym lub innymi substancjami, jak np. 2,4,6-tris-(N-dwumetyloaminometylofenolem), i innymi 2,6-dwu- lub 2,4,6-tris-(N-dwualkilo- lub N-cykloalkilo- lub N-alkiloarylo- N-dwuaryloaminometylofenolami przy czym ilość aktywatora winna być proporcjonalna do zawartości napełniaczy i wynosi do 10 części wagowych aktywatora na 100 części kauczuku, najkorzystniej od 2 do 6 części wagowych. Mieszanka gumowa zawiera także zmiękczacze w ilości od 0,5 do 100 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, najkorzystniej od 3 do 60 części wagowych zmiękczaczy estrowych polimerycznych i zmiękczaczy estrowych małowczątkowych, np. poliadypinianu polipropylenu i sebacynianu dwuoktylowego, najkorzystniej w stosunku od 1:1 do 4:1. Następnie substancje przeciwstarzeniowe jak antyozonanty dwualkilodwutiokarbaminiany metali ciężkich np. dwubutylodwutiokarbaminian niklu, dwuizopropylodwutiokarbaminian niklu, dwuetylodwutiokarbaminian kobaltu lub ich mieszaniny, w ilości od 0,5 do 8 części wagowych na 100 części kauczuku (najkorzystniej od 1,5 do 4 części wagowych) oraz antyutleniacze spośród przerywających reakcje wolnorodnikowe rozpadu kauczuku, jak np. alkilowane dwufenyloaminy, 2-merkaptobenzimidazol lub pochodne benzofuranowe w ilości do 8 części wagowych na 100 części kauczuku (najkorzystniej od 0,5 do 3 części wagowych alkilowanej dwufenyloaminy lub 2-merkaptobenzimidazolu). Następnie substancje wulkanizujące złożone z siarki w ilości do 2 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku (najkorzystniej do 0,5 części wagowych siarki) lub substancji wydzielających podczas wulkanizacji siarkę, jak dwutiodwumorfolina, siarczki, dwusiarczki lub czterosiarczki czteroalkilotiuramów jak np. dwusiareczek czterometylotiuramu w ilości do 4 części wagowych (najkorzystniej 2,8 do 3,5 dwusiarczku czterometylotiuramu i od 2 do 4 części wagowych dwutiodwumorfoliny) oraz takie przyspieszacze organiczne jak np. dwusiareczek dwubenzotiazolilu (najkorzystniej od 2 do 4 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku) oraz dwualkilodwutiokarbaminian cynku lub dwualkilodwutriokarbaminian organiczny (najkorzystniej od 0,5 do 2 części wagowych dwumetylo lub dwuetylodwutiokarbaminian cynku). W celu uzyskania żywej barwy wulkanizatu dodaje się do mieszanki biel tytanową (do 20 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku) i barwnik organiczny lub nieorganiczny, najkorzystniej żółty, pomarańczowy lub czerwony w ilości od 0,5 do 2 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku.

Zaletą wulkanizatów według wynalazku jest zachowanie elastyczności w szerokim zakresie temperatury (-40° do $+140^{\circ}\text{C}$) znaczna odporność na działanie olejów i rozpuszczalników, odporność na starzenie pod wpływem ciepła, odporność na działanie czynników atmosferycznych, gdyż próg spękania pod wpływem ozonu jest wyższy niż 45% wydłużenia próbki a osiągnięta twardość wynosi od 50 do 90°.

Przykład 1. Skład mieszanki w częściach wagowych:

	A	B	C	D
Kauczuk nitylowy o zawartości 30 części wagowych akrylonitrylu	100	100	100	100
Biel cynkowa	20	20	20	20
Stearyna	1	1	1	1
Krzemionka uwodniona	35	55	80	90
Glikol dwuetylenowy	2	3	4	4
Poliadypinian polipropylenu	10	15	10	10
Sebacynian dwuoktylowy	0	10	10	10
Dwubutylodwutiokarbaminian niklu	3	3	3	3
2-merkaptobenzimidazol	2	2	2	2
Biel tytanowa	2	2	2	2
Dwusiareczek czterometylotiuramu	3	3	3	3
Dwutiodwumorfolina	3	3	3	3
Barwnik rezamionowy żółty	2	2	2	2

Mieszkę wykonuje się na walcach (lub w mieszarce) zimnych. Kauczuk mastykuje się od 5 do 8 minut, kolejno dodaje się biel cynkową i stearynę, następnie napełniacze i zmiękczacze, następnie przyspieszacz i dwutiodwumorfolinę - na końcu barwnik i całość miesza się do uzyskania równomiernej barwy. Środki przeciwstarzeniowe dodaje się po częściowym wymieszanu napełniaczy. Po wulkanizacji w 150°C w ciągu 15 minut uzyskuje się wulkanizaty o następujących własnościach:

	A	B	C	D
Przed starzeniem				
Twardość °Shore'a A	60	74	79	89
Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm^2	175	209	211	244

Wydłużenie względne %	540	490	490	380
Wydłużenie trwałe %	6	11	14	10
Temperatura kruchości	-30	-35	-31	-25
Zmiana masy po 24 godz. w 70°C w oleju Lux 5 %	-0,81	-0,55	-0,74	-0,65
Zmiana masy po 24 godz. w 24°C w mieszaninie benzyny i benzenu (95:5) %	+15,5	+8,76	+10,0	+8,6
Po starzeniu przez 96 godz. w 120°C	A	B	C	D
Twardość °Shore'a A	67	80	76	88
Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	144	198	213	335
Wydłużenie względne %	430	400	420	340
Wydłużenie trwałe %	8	9	9	4

P r z y k ł a d 2. Skład mieszanki w częściach wagowych.

Kauczuk nitylowy o zawartości akrylonitrylu około 26% (SKN 26)	100
Siarka	0,5
Bieł cynkowa	20
Krzemionka uwodniona	5
	45
Glikol dwuetylenowy	2
Poliadypinian polipropylenu	10
Sebacynian dwuoktylowy	5
Dwubutylodwutiokarbaminian niklu	3,2
Dwuoktylodwufenyloamina	0,8
Biel tytanowa	2
2-cykloheksylobenzotiazolosulfenamid	1
Dwusiarczek czterometylotiuramu	1

Wulkanizacja w 150° w ciągu 6 minut	
Własności otrzymanej mieszanki	
Własności przed starzeniem	
Twardość w stopniach Shore'a	61
Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	191
Wydłużenie względne %	700
Moduł przy wydłużeniu 300%	61
Wydłużenie trwałe %	29
Po starzeniu w ciągu 3 dob w 125°C.	
Twardość w stopniach Shore'a A	67
Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	202
Wydłużenie względne %	620
Moduł przy wydłużeniu 300%	69
Wydłużenie trwałe	12

P r z y k ł a d 3. Skład mieszanki w częściach wagowych:

	A	B
Kauczuk nitylowy o zawartości akrylonitrylu około 30%	100	100
Siarka	0,4	0,4
Biel cynkowa	20	20
Stearyna	1	1
Krzemionka	50	50
Poliadypinian polipropylenu	6	6
2,4,6-tris-(N-dwumetyloaminometylo- fenol)	1	1

Sebacynian dwuoktylowy	4	4
Dwuoktylodwufenyloamina	2	0
Dwubutylodwutiodwukarbaminian niklu	2	0
Biel tytanowa	3	3
Dwusiarczek dwubenzotiazolilu	3	3
Dwumetylodwutiokarbaminian cynku	1,5	1,5
Barwnik rezaminowy	2	

Wulkanizacja w 150°C w ciągu 8 minut.

Własności otrzymanej mieszanki:

Własności przed starzeniem	A	B
Twardość w stopniach Shore'a A	66	66
Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	210	210
Wydłużenie względne %	740	740
Wydłużenie trwałe %	22	20
Własności po starzeniu 73 godz. w 120°C.		
Twardość w stopniach Shore'a A	69	73
Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	220	202
Wydłużenie względne %	640	550
Wydłużenie trwałe %	12	18

Zastrzeżenie patentowe

Mieszanka gumowa barwna, odporna na działanie czynników atmosferycznych oraz na działanie obniżonej i podwyższonej temperatury na podstawie kauczuku akrylo-nitrylo-butadienowego wulkanizowanego siarką lub substancjami wydzielającymi siarkę wobec jasnych napełniaczy typu krzemionkowego, zmiękczaczy, substancji przeciwstarzeniowych, przyspieszaczy oraz barwników, **znamienna tym, że zawiera jasne napełniacze** w ilości 30 do 140 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, najkorzystniej od 50 do 100 części krzemionki uwodnionej i bieli cynkowej w stosunku od 3 : 5 do 8 : 2, ewentualnie z dodatkiem aktywatora krzemionki w ilości do 10 części wagowych, zmiękczacze w ilości 0,5 do 100 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, w tym zmiękczacz estrowy o dużej masie cząsteczkowej i zmiękczacz estrowy o małej masie cząsteczkowej, najkorzystniej poliadypianian polipropylenu i sebacynian dwuoktylowy w stosunku od 1 : 1 do 4 : 1, substancje przeciwstarzeniowe, a mianowicie dwualkilo lub cykloalkilodwutiokarbaminian metalu ciężkiego, najkorzystniej dwubutylodwutiokarbaminian niklu w ilości od 0,5 do 8 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku i co najmniej jedną spośród alkilowanych dwufenyloamin najkorzystniej 2-merkaptobenzomidazol lub pochodne benzofuranowe w ilości do 8 części wagowych na 100 części wagowych oraz substancje wulkanizujące i przyspieszacze organiczne lub substancje wydzielające siarkę podczas wulkanizacji, najkorzystniej dwutiodwumorfolina, dwusiarczek czterometyliuramu z ewentualnym dodatkiem innych przyspieszaczy organicznych.