

Warszawa, 14 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 08c 13/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23199.

Kl. 39 b, 8.

The Rubber Service Laboratories Company
(Akron, Ohio, Stany Zjednoczone Ameryki).

39 b2 13/08

Sposób wytwarzania gumy, uodpornionej na starzenie się.

Zgłoszono 16 lutego 1935 r.

Udzielono 7 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 12 marca 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób uodporniania gumy.

Wiadomo, że można powstrzymać do pewnego stopnia psucie się przedmiotów gumowych, powodowane działaniem światła, ciepła lub tlenu, przez obróbkę gumy przed lub też po wulkanizacji pewnymi substancjami, znanymi jako środki, uodporniające gumę przeciwko starzeniu się i przeciwdziałające jej utlenianiu.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu uodporniania gumy przeciwko starzeniu się, polegającego na użyciu środków, zapobiegających utlenianiu się gumy, które, zmieszane z gumą, najlepiej przed wulkanizacją, nadają jej wielką odporność na zerwanie i pękanie, zwłaszcza gdy przedmiot gumowy jest naciskany gwałtownie, np. opona samochodowa podczas jazdy.

Odporność na starzenie się wulkanizo-

wanego produktu gumowego można łatwo określić przez poddawanie kawałków wulkanizowanej gumy w kolbie działaniu tlenu pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Tak obrobione próbki gumy i próbki starej gumy poddaje się badaniu i próbom, poczem dane tych badań porównywa się ze sobą. Psucie się gumy przy tej obróbce utleniającej wykazuje, w jakim stopniu dana guma jest odporna na starzenie, to jest w jakim stopniu normalnie uległaby zepsuciu po pewnym okresie czasu. Takie badanie gumy jest znane pod nazwą próby Bierer-Davis'a na starzenie się.

Odporność na zginanie i zerwanie przedmiotów z wulkanizowanej gumy można określić na maszynie zginającej, jak podano przez L. V. Cooper'a w Analytical Edition of Industrial and Engineering Che-

mistry, tom 2, Nr 4, 1930 r., str. 391 — 394.

W myśl wynalazku niniejszego środka, nadające się do użytku jako środki przeciwutleniające lub przeciwstarzejące, otrzymuje się przez obróbkę produktu reakcji ketonu, np. acetonu, z aminą aromatyczną, najlepiej nieposiadającą grup podstawionych, równoległych do grupy aminowej, np. z aniliną, silnym kwasem, najlepiej mocnym nieutleniającym kwasem mineralnym, np. kwasem solnym.

Środkami według wynalazku można powlekać powierzchnię wulkanizowanej gumy, lecz lepiej jest mieszać je z gumą przed wulkanizacją. Stwierdzono, że nadają one wulkanizowanej gumie wyjątkowe właściwości niestarczenia się i odporność na rozerwanie oraz pękanie.

Przykład. 100 części wagowych produktu, otrzymanego przez reakcję acetonu z aniliną i zawierającego 2.2.4-trójmetyldwuhydrochinolinę (Reddelien and Thurm, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, tom 65, str. 1511 — 1521, rocznik 1932), poddano działaniu 55 części wagowych stężonego kwasu solnego i ogrzewano w ciągu 20 godzin w temperaturze zasadniczo 85 — 90°C. Najpierw otrzymany krystaliczny, podobny do soli produkt zmienił się na bezkształtną masę, która po oziębieniu utworzyła kruche ciało stałe. Materiał, otrzymany w ten sposób, będący

w rzeczywistości kwasem, zobojętniono przed zmieszaniem z gumą. Uskutecznilo to przez włożenie produktu do roztworu benzolu i sody żrącej. Po zobojętnieniu oddzielono warstwę alkaliczną od rozpuszczalnika, który zawierał rozpuszczony w nim materiał. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymany kruchy produkt stały, którego temperatura topnienia wahała się w granicach 100 — 118°C, mieszano z mieszaniną gumową tak, iż wytworzyła się mieszanina, zawierająca

100	części ciemnej gumy w płytkach,
50	„ sadzy,
5	„ tlenku cynku,
3	„ siarki,
2	„ smoły sosnowej (żywicznej),
3	„ kwasu stearynowego,
0,8	„ tiobenzanu benztioazylu,
0,2	„ dwufenyloguanidyny,
1	„ wyżej opisanego środka przeciwutleniającego.

Po zwulkanizowaniu mieszaniny, otrzymanej w ten sposób, część jej poddano starzeniu się w kolbie tlenowej w ciągu 96 godzin w temperaturze 70°C, przyczem ciśnienie tlenu wynosiło 21 kg na 1 cm². Charakterystyki natężenia i współczynników poddawanych starzeniu i niepoddawanych starzeniu produktów gumy wulkanizowanej są następujące:

Czas traktowania minut	Ciśnienie pa-ry kg/cm ²	Godziny starzenia	Współczynnik elastyczności w kg/cm ² przy wydłużeniu.		Natężenie na złamanie w kg/cm ²	Ostateczne wydłużenie %
			300 %	500 %		
75	2.11	0	149.04	293.85	293.85	500
„	2.11	96	134.98	—	180.96	370
90	2.11	0	152.55	298.42	298.42	500
„	2.11	96	136.57	—	183.13	420
105	2.11	0	155.36	305.10	305.10	500
„	2.11	96	135.68	—	195.08	460

Dane, przytoczone w tabeli, wskazują, że produkty według wynalazku posiadają bardzo pożądane właściwości. Nadto materiały, z którymi mieszano te produkty, okazały się w znacznym stopniu odporne na pękanie wskutek zginania. Materiały gumowe, zawierające te produkty, okazały się szczególnie cenne ze względu na swą odporność na rozciąganie i rozrywanie po długim przeciągu czasu (po zstarzeniu się). Naprzykład, części traktowanego produktu gumowego poddawano w ciągu trzech dni starzeniu się w piecu Geer'a w temperaturze 70°C, a następnie zginano w sposób wyżej opisany. Materiały, do których produktów tych dodano, okazały się bardzo odporne na zginanie i rozrywanie i znacznie przewyższające pod tym względem mieszaniny gumowe, zawierające nietraktowaną 2.2.4-trójmetylodwuhydrochinolinę.

Zamiast kwasu solnego można stosować np. kwas siarkowy. Można również zmieniać czas ogrzewania.

Produkty przeciwutleniające według wynalazku są odporne na szkodliwe działanie światła. Tak np. 1 część produktu reakcji, zawierającego 100 części 2.2.4-trójmetylodwuhydrochinoliny i 55 części wagowych stężonego kwasu solnego, dodano do białej gumy, zawierającej

100	części gumy białej,
60	" tlenku cynku,
20	" litoponu,
2	" siarki,
0,25	" parafiny,
0,825	" tiobenzanu benzoazolu,
0,675	" ftalanu dwufenyloguanidyny.

Mieszaninę, otrzymaną w ten sposób, poddawano wulkanizacji w ciągu 30, 45 i 60 minut pod ciśnieniem pary wodnej 1,4 kg/cm². Części wulkanizowanego produktu gumowego, wystawione na działanie promieni ultrafioletowych, wysyłanych

rtęciowym łukiem świetlnym i trzymany w odległości 22,85 cm od pasków gumowych w ciągu 30 godzin, wykazały przy końcu próby nieznaczne odbarwienie. W ten sposób udowodniono, że materiały te posiadają dodatkową zaletę i dają się zastosować w odbarwianych światłem mieszaninach, w których nie można użyć większości znanych w handlu środków przeciwutleniających wskutek ich działania odbarwiającego.

Wyżej opisane przykłady wskazują, że materiały gumowe, zawierające małe ilości materiałów przeciwutleniających według wynalazku, posiadają znaczną odporność na szkodliwe działanie ciepła, utleniania i zginania.

Rozumie się, że wynalazek niniejszy nie ogranicza się do składu gumy, podanego wyżej, są to bowiem tylko przykłady składu mieszanin, zawierających środki przeciwko utlenianiu i starzeniu się według wynalazku. Środki przeciwutleniające i uodporniające na działanie czasu można stosować w połączeniu ze środkami wulkanizującymi, innymi od wyżej opisanych, stwierdzono bowiem, że wynalazek można wogóle stosować przy wytwarzaniu czystej gumy lub jej mieszanin najrozmaitszego charakteru. Oprócz tego stwierdzono, że przy dodawaniu środków według wynalazku do mieszanin gumowych, zawierających inne przyspieszacze wulkanizacji, niż podano powyżej, dane co do odporności i inne współczynniki rozmaitych związków gumowych mogą się różnić od siebie, lecz wszystkie te mieszaniny posiadają pożądane właściwości, spowodowane obecnością środków według wynalazku.

Środków przeciwutleniających według wynalazku można dodawać do gumy po zmieleniu ich, albo też można ich dodawać do mleka gumowego przed skrzepnięciem, albo wreszcie można je nakaładać na powierzchnię masy gumy surowej lub wulkanizowanej.

Wyraz „guma”, użyty w niniejszym opisie i zastrzeżeniach, obejmuje kauczuk naturalny lub syntetyczny, balatę, gutaperkę, izomery gumowe i podobne produkty, zmieszane lub niezmieszane z materiałami wypełniającymi, pigmentami i środkami, przyspieszającymi wulkanizację.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania gumy, uodpornionej na starzenie się, przez mieszanie z gumą środka przeciwutleniającego przed lub po wulkanizacji, znamienny tem, że

jako środka przeciwutleniającego dodaje się produktu, otrzymanego przez traktowanie 2.2.4-trójmetyłodwuhydrochinoliny silnym nieutleniającym kwasem mineralnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako kwas stosuje się stężony kwas solny lub siarkowy.

The Rubber Service
Laboratories Company.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

