



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

223 576

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 03 80
(21) PV 2001-80
(89) 788 699, SU

(51) Int. Cl.³ C 08 L 9/00,
C 08 K 5/09,
C 08 K 5/32

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 01 09 84

(75)

Autor vynálezu

OVČINNIKOV ALEXANDR ALEXANDROVIČ, RAPOPORT JURIJ MEEROVIČ, MARTYNOV
NIKOLAJ VASILJEVIČ, CHLYBOV VJACESLAV IVANOVICH, TAMBOV, KAVUN SEMEN
MOJSEJEVIČ, ANDREJEV LEONID VLADIMIROVIČ, MOSKVA, SU

(54)

Modifikátor pro pryže a způsob jeho přípravy

Vynález se týká gumárenského průmyslu a přesněji modifikátoru pro pryže a způsobu jeho přípravy.

Cílem vynálezu je odstranění nebezpečí výbuchu při přípravě a použití modifikátoru při současném zachování vysokých fyzikálně-mechanických vlastností pryží.

Uvedeného cíle se dosahuje tak, že se navrhuje modifikátor pro pryže na bázi 4-nitrosodifenylaminu, podle vynálezu tento modifikátor obsahuje jako přídavek mastnou kyselinu s obsahem uhlíkových atomů $C_7 - C_{27}$ při následujícím poměru složek (% hmotn.)

4-nitrosodifenylamin	70 - 93
mastná kyselina	7 - 30.

Způsob přípravy modifikátoru spočívá v tom, že se mastná kyselina nebo její sůl smísí se solí alkalického kovu 4-nitrosodifenylaminu s následujícím zpracováním směsi roztokem minerální kyseliny.

223 576

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 19.03.79

Заявка: № 2740102/23-05

МКИ² C08L 9/00, C08K 5/09, C08K 5/32

Авторы: А.А. Овчинников, Ю.М. Рапопорт, Н.В. Мартынов,

В.И. Хлыбов, С.М. Кавун, Л.В. Андреев

Заявитель: Научно-исследовательский институт химикатов
для полимерных материалов,Научно-исследовательский институт шинной
промышленностиНазвание изобретения: Модификатор для резин и способ
его получения

Данное изобретение относится к резиновой промышленности, в частности, к модификатору для резин и способу его получения.

Известен модификатор для резин на основе 4-нитрозодифениламина [1]. Однако данный модификатор взрывоопасен.

Цель изобретения состоит в исключении взрыва при получении и использовании модификатора при одновременном сохранении высокого уровня физико-механических свойств резин.

Поставленная цель достигается тем, что модификатор для резин на основе 4-нитрозодифениламина дополнительно содержит жирную кислоту с содержанием углеродных атомов C_7-C_{27} при следующем соотношении компонентов (масс.%): 4-нитрозодифениламин 70-93, жирная кислота 7-30. При этом способ получения модификатора состоит в смешении жирной кислоты или ее соли с солью щелочного металла 4-нитрозодифениламина с последующей обработкой полученной смеси раствором минеральной кислоты.

Изобретение иллюстрируют примеры.

223 576

Пример 1.

В колбу емкостью 1,5 л, снабженную термометром и мешалкой, загружают 1 л воднощелочного раствора натриевой соли 4-нитрозодифениламина с концентрацией 186 г/л в пересчете на сухой 4-нитрозодифениламин и при перемешивании нагревают до 65-75°C. В нагретый раствор добавляют 14 г расплавленного стеарина и перемешивают до образования однородного раствора. В полученную смесь растворов натриевых солей 4-нитрозодифениламина и стеарина при интенсивном перемешивании подают кислоту до снижения значения pH среды с 12-14 до 4. Затем массу охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, фильтруют, осадок промывают от минеральных солей, отжимают до влажности 20-40%. Пасту формируют в цилиндрические гранулы, которые высушивают при температуре 80-100°C с остаточной влажностью не более 1%. Получают 200 г нечувствительных к механическому импульсу гранул следующего состава (масс.%):

стеарин	7,0
4-нитрозодифениламин	93,0.

Выход 100% в пересчете на стеарин и использованную натриевую соль 4-нитрозодифениламина.

Пример 2.

В условиях примера 1 в 1 л раствора натриевой соли 4-нитрозодифениламина вводят 79,9 г технической смеси синтетических жирных кислот ($C_7 - C_{27}$) и подкисляют 15% кислотой до pH= 4. Получают 265,7 г гранул следующего состава (% масс.):

жирные кислоты ($C_7 - C_{27}$)	30
4-нитрозодифениламин	70.

Выход 100% в пересчете на сумму жирных кислот и натриевую соль 4-нитрозодифениламина.

Пример 3.

В условиях примера I в I л раствора натриевой соли 4-нитрозодифениламина вводят 50,1 г технического стеарата натрия и подкисляют 31% соляной кислотой до $\text{pH} = 4$. Получают 232,5 г сухих гранул следующего состава (% масс.):

стеарин	20
4-нитрозодифениламин	80.

Выход 100% в пересчете на сумму стеарата натрия и натриевой соли 4-нитрозодифениламина.

Пример 4.

Модификатор, полученный в условиях примеров I-3, испытывают на чувствительность к удару на приборе К-44-II по ГОСТ 4545-48 при грузе 10 кг и высоте падения 250 мм. Для сравнения испытывают индивидуальный 4-нитрозодифениламин и композицию, содержащую 95% 4-нитрозодифениламина и 5% стеарина. Результаты испытаний приведены в таблице I.

Таблица I
Свойства модификаторов

№ пп	Наименование ингредиентов и их соотношение (% масс.)	Чувствительность к удару, % взрывов	Заклучение о взрывоопасности
1	2	3	4
1.	4-Нитрозодифениламин-100	12	Взрывоопасен
2.	Стеарин - 5 4-Нитрозодифениламин-остальное	4-8	Взрывоопасен
3.	Стеарин - 7 4-Нитрозодифениламин - остальное	0	Взрывобезопасен

- 4 - Продолжение таблицы I

I	2	3	4
4. СЖК (C ₇ - C ₂₇)	- 30		
4-Нитрозодифенил-амин - остальное		0	Взрывобезопасен
5. Стеарин	- 20		
4-Нитрозодифенил-амин - остальное		0	Взрывобезопасен

Как видно из таблицы, введение жирной кислоты в 4-нитрозодифениламин в количестве 7-30% масс. устраняет его взрывоопасность.

Пример 5.

В данном примере показана эффективность предлагаемого модификатора в сравнении с индивидуальным 4-нитрозодифениламином.

Резиновые смеси готовят на основе каучука СКИ-3 с пластичностью 0,38-0,40 по следующему рецепту (частей массовых):

каучук - 100, сера - 2,5, сантокур Мор - 0,8, тиазол 2МБС - 0,1, окись цинка - 5, рубракс - 2, канифоль - 1, N-нитрозодифениламин - 0,5, белая сажа БС-120 - 5, модификатор РУ - 1,2, неозон Д - 1, диафен Ф1 - 1, технический углерод ПМ-50 - 30, технический углерод ПМ-100 - 15, предлагаемый модификатор - 0,3 (в пересчете на 4-нитрозодифениламин). Смеси готовят при температуре 102-130°C. Пластины толщиной 2 мм вулканизуют в прессе при температуре 140°C. Свойства резиновых смесей и резин показаны в таблице 2.

Свойства резиновых смесей и резин из них

№ III	Показатели	Состав модификатора			
		100% 4-НДФА	93% 4-НДФА 7% сте- арина	80% 4-НДФА 20% сте- арина	70% 4-НДФА 30% СЖК (C ₇ -C ₂₇)
I	2	3	4	5	6
<u>Свойства смесей</u>					
1.	Пластичность по Карреру	0,43	0,43	0,43	0,43
2.	Вязкость, 100°C	45,5	55	45,5	43,5
3.	Сопротивление под- вулканизации, + 10 мин	18	15	17	17
4.	Когезионная проч- ность, кгс	5,4	4,5	5,0	5,2
<u>Свойства резин</u>					
1.	Напряжение при 300% удлинении, кгс/см ² , 20°C	155	156	155	151
2.	Сопротивление раз- рыву, кгс/см ² , 20°C	263	274	272	268
3.	Относительное удли- нение при разрыве, %, 20°C	496	520	500	515
4.	Сопротивление раз- диру, кгс/см ² , 20°C	85	81	78	80

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6
<u>Стандартное отклонение</u> <u>в показателях (E), %</u>					
1. По напряжению при 300% удлинении		4,15	4,5	1,18	1,54
2. По сопротивлению раз- рыву		6,25	5,0	3,28	2,54
3. По сопротивлению раз- диру		10,0	11,5	6,85	6,6

Как видно из таблицы 2, пластические свойства резиновых смесей и механические свойства резин, полученных с предлагаемым модификатором, находятся на одном уровне со свойствами смесей и резин, полученных с индивидуальным 4-нитрозодифениламином. Резины, полученные с предлагаемым модификатором, имеют несколько меньший разброс основных механических показателей.

Применение данного изобретения позволяет получать модификатор для каучуков и резин, взрывобезопасный как в процессе его получения, так и при использовании по назначению. Полученный модификатор нечувствителен к удару, малотоксичен и представляет собой неслеживающиеся неплывающие гранулы, что позволяет применять его в промышленном масштабе и использовать системы автоматической развески и дозировки для введения в резиновые смеси.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модификатор для резин на основе 4-нитрозодифениламина, отличающийся тем, что, с целью исключения опасности взрыва при получении и использовании модификатора, а также одновременного сохранения высокого уровня физико-механических свойств резин, модификатор дополнительно содержит жирную кислоту с содержанием углеродных атомов C_7-C_{27} при следующем соотношении компонентов (% масс.):

4-нитрозодифениламин	70-93
жирная кислота	7-30.

2. Способ получения модификатора по п.1, отличающийся тем, что жирную кислоту или ее соль смешивают с солью щелочного металла 4-нитрозодифениламина с последующей обработкой полученной смеси раствором минеральной кислоты.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент США № 3748362, кл.260-576, опублик. 1973 - прототип.

АННОТАЦИЯ

— 223 576

Изобретение относится к резиновой промышленности, а более точно — к модификатору для резин и способу его получения.

Цель изобретения — исключение опасности взрыва при получении и использовании модификатора при одновременном сохранении высокого уровня физико-механических свойств резин.

Поставленная цель достигается тем, что предлагается модификатор для резин на основе 4-нитрозодифениламина, при этом, согласно изобретению, модификатор дополнительно содержит жирную кислоту с содержанием углеродных атомов C_7-C_{27} при следующем соотношении компонентов (% масс.):

4 - нитрозодифениламин	70-93
жирная кислота	7-30.

Способ получения модификатора заключается в том, что жирную кислоту или ее соль смешивают с солью щелочного металла 4-нитрозодифениламина с последующей обработкой полученной смеси раствором минеральной кислоты.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

223 578

1. Modifikátor pro pryže na bázi 4-nitrosodifenylaminu, vyznačující se tím, že za účelem odstranění nebezpečí výbuchu při přípravě a použití modifikátoru a současně zachování fyzikálně-mechanických vlastností pryží, modifikátor dodatečně obsahuje mastnou kyselinu s obsahem uhlíkových atomů C_7 až C_{27} při následujícím poměru složek v % hmotnostních

4-nitrosodifenylamin	70 až 93,
mastná kyselina	7 až 30.

2. Způsob přípravy modifikátoru podle bodu 1, vyznačující se tím, že se mastná kyselina nebo její sůl smísí se solí alkalického kovu 4-nitrosodifenylaminu a získaná směs se pak zpracuje roztokem minerální kyseliny.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Státním výborem pro vynálezy a objevy SSSR, Moskva, SU