



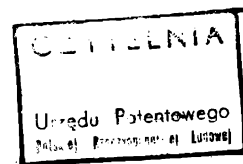
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.09.74 (P. 173908)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979



Int. Cl.² C08K 5/37
C08K 5/56
C08L 7/00
C08L 9/06

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: American Cyanamid Company, Wayne
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Kompozycja do plastyfikacji kauczuku

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do niskotem-
peraturowej, katalitycznej plastyfikacji kauczuku natural-
nego i syntetycznego kauczuku butadienowo-styrenowego.

Kauczuk naturalny oraz elastomery na bazie sprężonych
dienów, np. butadienu, można plastyfikować mechanicznie
w atmosferze powietrza lub tlenu, przy czym stopień
plastyfikacji zależy od temperatury, czasu oraz stosowanego
obciążenia mechanicznego. Obróbka tego typu, niezależnie
od tego, czy jest prowadzona na typowej walcercie, czy
w mieszarce typu Banbury, może doprowadzić do znisz-
czenia elastomeru.

W celu skrócenia czasu obróbki, jak również obniżenia
temperatury i nakładu energii, w przemyśle gazowym od
lat stosuje się szereg chemicznych środków peptyzujących
(plastyfikatorów katalitycznych). Do takich środków należą
merkaptany aryłowe i ich sole z metalami dwuwartościo-
wymi oraz niektóre dwusiarczki dwuaryłowe. Przykładem
takich związków jest pięciochlorotiofenol i jego sól cynkowa,
dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenylo-owy oraz sól
cynkowa o-benzamidotiofenolu, odpowiednio o wzorze
1, 2 i 3.

Związki o wzorze 1 i 2 są skuteczne w wysokich tempera-
turach, to jest powyżej 100°C, na przykład w tempera-
turach 120—150°C, natomiast związek o wzorze 3 jest
skuteczny w temperaturach niskich to jest około 60—100°C.
Jednakże wadą stosowania tego ostatniego związku jest
wysoki koszt jego wytwarzania.

W amerykańskim opisie patentowym nr 2860116 opisano
stosowanie do tego celu ftalocyjaniny żelazowej, bądź jako
pojedynczy środek peptyzujący, bądź w połączeniu z innymi

2

znanyymi środkami peptyzującymi, takimi jak środki opi-
sane wyżej. Kompozycje te są skuteczniejsze w wysokich
temperaturach to jest w temperaturze 135°C, niż podane
kompozycje bez ftalocyjaniny żelazowej. Z kolei ani pięcio-
chlorotiofenol stosowany w przykładach 6 i 7 cytowanego
opisu, ani dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenyłu nie
są skuteczne w temperaturach około 60—100°C (przykład
16 z cytowanego opisu). Z drugiej strony do niskotempera-
turowej peptyzacji (około 60—100°C) kauczuku natural-
nego i kauczuku butadienowo-styrenowego nadaje się
zaledwie kilka związków, z których najbardziej skuteczny
jest o-benzamidotiofenolan cynkowy.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że kompozycja zawierająca
dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenyłu i ftalocyjaninę
żelazową jest skuteczna w temperaturze 60—100°C. Stoso-
wana niska temperatura ma ogromne znaczenie w obróbce
kauczuku naturalnego oraz butadieno-styrenowego, gdyż
zmniejsza możliwość zniszczenia obrabianego materiału.

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do niskotem-
peraturowej plastyfikacji kauczuku naturalnego i butadie-
nowo-styrenowego, skuteczna w temperaturze 60—100°C,
składająca się z dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyłu
i nie mniej niż 0,6 części ftalocyjaniny żelazowej na 100
części dwusiarczku.

Stosowany normalnie kauczuk naturalny jest materiałem
twardym i sprężystym, którego lepkość według Mooneya
wynosi zwykle około 110—120 w temperaturze 100°C.
Przed zmieszaniem z różnymi innymi składnikami, do
których należy środek wulkanizujący, kauczuk musi zostać

„porwany” lub zmiekkzony do lepkości według Mooneya w granicach około 40—50°. Taką operację prowadzi się zwykle na typowej walczarce lub w mieszarce typu Banbury, z dodatkiem środka peptyzującego, w temperaturze około 120—150°C. Stosując pewne związki, takie jak o-benzamidotiofenolan cynkowy, operację tę można przeprowadzić także w temperaturze 60—100°C.

Jedną z głównych korzyści wynalazku jest fakt, że stosując kompozycję według wynalazku, kauczuk można splastyfikować przy pomocy dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого w temperaturze około 60—100°C, co dotychczas było niewykonalne.

Jako środki plastyfikujące stosuje się mieszaniny dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого i ftalocyjaniny żelazowej. Z uwagi na wysoką aktywność mieszaniny, jak również w celu zabezpieczenia równomiernego jej rozprowadzenia w kauczuku, korzystne jest, a zatem i zalecane, wprowadzenie do mieszanki obojętnego środka rozcieńczającego. Takie mieszanki, zawierające środki rozcieńczające, poddają się łatwo obróbce i są proszkami bez właściwości płynięcia.

Zalecane mieszaniny zawierają około 50% wagowych dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого, przy czym dokładana ilość nie jest decydująca i może się wahać w granicach 40—60% wagowych. Mieszaniny zawierają ponadto około 48—49,9% wagowych obojętnego środka rozcieńczającego, która to ilość również może się zmieniać, pod warunkiem, że kompozycja zawiera ftalocyjaninę żelazową w ilości nie mniejszej niż 0,6 części i nie większej niż 2 części na 100 części dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого. Stosunek ten jest ważny i stosuje się również do mieszanin bez dodatku glinki.

Jeśli użyje się mniej niż 0,6 części ftalocyjaniny żelazowej na 100 części dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого, to plastyfikacja w temperaturze 60—70°C nie zachodzi. Natomiast w przypadku użycia ftalocyjaniny w ilości większej niż 2 części na 100 części dwusiarczku kauczuk staje się zbyt miękki, a nawet wykazuje właściwości cieczowe już w temperaturze 60—70°C. Efekt taki staje się oczywiście coraz większy w miarę zwiększania się ilości ftalocyjaniny ponad 2 części na 100 części dwusiarczku.

Charakteryzując plastyfikację kauczuku przy pomocy dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого i 0,6—2 części ftalocyjaniny żelazowej na 100 części tego dwusiar-

czku należy mieć na uwadze to, że do plastyfikacji należy użyć najmniejszej ilości plastyfikatora, wystarczającej do zmniejszenia lepkości w możliwie najkrótszym czasie. Tak więc plastyfikator stosuje się zwykle w ilości 0,1—0,5 części, a zwłaszcza w ilości 0,2—0,5 części na 100 części kauczuku.

Widoczne jest również, że żądane niskotemperaturowe właściwości kompozycji według wynalazku uzyskuje się raczej dla wąskiego przedziału składu mieszaniny, wynoszącej 0,6—2 części ftalocyjaniny żelazowej na 100 części dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого.

Dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого (Pepton 22) jest dobrze znanym i szeroko stosowanym chemicznym środkiem peptyzującym (patrz np. Compounding Ingredients for Rubber, 3-e wydanie, 1961, wydane przez Rubber World, New York, strona 239).

Ftalocyjanina żelazowa jest również dobrze znanym materiałem, otrzymywanym w jakikolwiek sposób podany w cytowanym opisie, jak wyżej, jak również w amerykańskich opisach patentowych Nr 2000050, 2124419, 2197458, 2214497 i brytyjskim opisie patentowym Nr 3221169.

Składniki czynne, tj. ftalocyjanina żelazowa oraz dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого, z powodu ich wysokiej aktywności peptyzującej, miesza się z materiałem obojętnym. Do takich materiałów należą różne glinki, ziemia okrzemkowa, węgiel wapniowy, krzemionki lub woski, przy czym korzystnie stosuje się takie glinki, jak uwodniony glinokrzemian i glinika Paragon, chociaż można również stosować inne podobne glinki obojętne. Do tego celu nadają się również mieszaniny obojętnych stałych środków rozcieńczających.

Niżej podane przykłady ilustrują wynalazek.

Przykład I. Przygotowanie mieszanki plastyfikacyjnej. Do mieszarki spiralnej załadowano:

Dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого	495 kg
Ftalocyjaninę żelazową	4,95 kg
Glinkę Paragon (uwodniony glinokrzemian produkcji J.M. Huber Co.)	477 kg
Całość mieszano przez 1 godzinę i po upływie tego czasu analiza wykazała:	
Dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого	51,8%
Ftalocyjanina żelazowa	0,5%
Glinka	47,8%

Lepkość według Mooneya (ML-4) w temperaturze 100°C					
Próbka	Części ftalocyjaniny na 100 części mieszanki plastyfikacyjnej	70°C		100°C	
		0,25%	0,5%	0,25%	0,5%
0-benzamidotiofenolan cynkowy	—	35	35	37	34,5
dwusiarek 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого	—	47,5	(47,5)	66	—
mieszanka plastyfikacyjna *)	0.1	40	37,5	51,5	36
„	0.2	39,5	35,5	45,5	34
„	0.3	36,5	33,5	40	31
„	0.4	37	31,5	37	29,5
„	0.45	36,5	33	38,5	29,5
„	0.5	36,5	30	35	26

* mieszanka plastyfikacyjna zawiera 50% wagowych dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyloвого, 0,1—0,5% wagowego ftalocyjaniny żelazowej i 49,9—49,5% wagowych glinki obojętnej.

Przykład II. Aktywność plastyfikacyjna mieszanek katalitycznych. Postępując w sposób podany w przykładzie I przygotowano szereg mieszanek plastyfikacyjnych, zawierających 50% wagowych dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenylowego, ftalocyjaninę żelazową w ilości podanej w tabeli oraz glinę obojętną, jako resztę. Kauczuk naturalny plastyfikowano w otwartej walcierce przez 10 minut, zarówno w temperaturze 70°C, jak i w temperaturze 100°C, stosując dwa stężenia, 0,25 i 0,5 części na 100 części kauczuku. Po 4 minutach zmierzono lepkość według Mooneya w temperaturze 100°C, stosując duży wirnik typu ML-4 i postępując według normy ASTM-D-1646. Wyniki pomiarów podane są w tabeli.

Dane zamieszczone w tabeli wykazują, że przy niskotemperaturowej plastyfikacji kauczuku naturalnego dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenylowy, zawierający 0,6—1 części ftalocyjaniny na 100 części dwusiarczku działa tak samo skutecznie jak i 0-benzamidotiofenolan cynkowy, dobrze znany i szeroko stosowany plastifikator niskotemperaturowy.

Zastrzeżenia patentowe

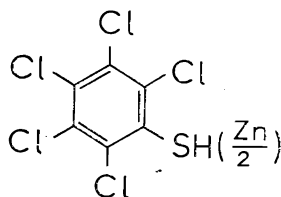
1. Kompozycja do niskotemperaturowej plastyfikacji kauczuku butadienowo-styrenowego, skuteczna w temperaturze 60—100°C, **znamienna tym**, że składa się z dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyłu i 0,6—2 części wagowych ftalocyjaniny żelazowej na 100 części wagowych dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyłu.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera ftalocyjaninę żelazową w ilości 0,8—1,2 części wagowych na 100 części wagowych dwusiarczku 0,0'-dwubenzamidodwufenyłu.

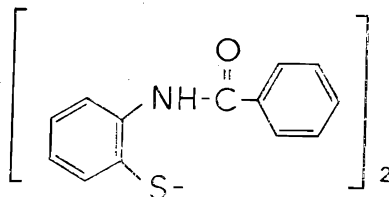
3. Kompozycja według zastrz. 1 lub 2 **znamienna tym**, że zawiera dodatkowo rozcieńczalnik obojętny.

4. Kompozycja według zastrz. 3, **znamienna tym**, że zawiera rozcieńczalnik obojętny w ilości około 48—49,9% wagowych.

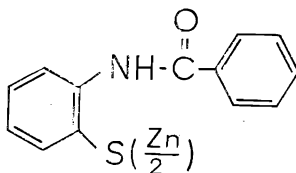
5. Kompozycja według zastrz. 3, **znamienna tym**, że jako rozcieńczalnik obojętny zawiera uwodniony glino-krzemian.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3