



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.01.81 (P. 229432)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.12.81

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984

Int. Cl.³ C08L 7/00
C08L 9/00
C08K 5/18



Twórca wynalazku: Wojciech Przybył

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania gumy odpornej na starzenie

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gumy odpornej na starzenie.

Znane sposoby otrzymywania gumy odpornej na starzenie w wysokiej temperaturze i jednocześnie odpornej na działanie cieczy hydraulicznej, paliw lub smarów, polegają na zastosowaniu substancji przeciwstarzeniowych trwale wiążących się z siecią przestrzenną elastomerów lub wielkocząsteczkowych środków przeciwstarzeniowych. Przeciwwutleniacze wielkocząsteczkowe lub związane chemicznie z elastomerami nie dają się usunąć z gumy przez ekstrakcję rozpuszczalnikami, ani też nie ulatniają się w wysokiej temperaturze (Gummi Asbest Kunststoffe 31, 934/1978/).

W celu otrzymania takiej gumy stosuje się substancje zawierające w cząsteczce ugrupowania reaktywne względem elastomerów, jak nitrozofenole i nitrozoaminy (Revue generale des Caoutchoucs et Plastiques 51, 243/1974/, Rubber Chemistry and Technology 45 204/1972/), nitrony (Journal of American Chemical Society 90 5909/1968/ i 91, 4481/1969/), akrylowe pochodne amin lub fenoli (Journal of Applied Polymer, Symposia 25, 393/1974/) i tiolowe pochodne amin i fenoli (Journal of Applied Polymer Science 13, 1329/1969/; Journal of Chemical Society 3, 1747/1971/; European Polymer Journal 11, 161/1975/; European Polymer Journal, Supplement 1969, 189).

Wadą znanych sposobów wytwarzania gumy odpornej na starzenie jest znacznie mniejsza aktywność przeciwwutleniaczy wiążących się chemicznie z elastomerami w porównaniu z małowcząsteczkowymi środkami przeciwstarzeniowymi, takimi jak N-fenylo-2-naftyloamina czy N-fenylo-N'-izopropyl-p-fenylenodwuamina.

Znane jest także zastosowanie N,N'-dwaallilo-p-fenylenodwuaminy jako przeciwwutleniacza do materiałów elektroizolacyjnych z polietylenu (patent japoński nr 862'67) oraz do polimerów fluorowych (patenty USA nr 3 557 050 i 3 557 051).

Sposób wytwarzania gumy odpornej na starzenie według wynalazku polega na tym, że do kauczuku naturalnego, butadienowo-styrenowego lub mieszanin tych kauczuków, zawierających ewentualnie napelniacze, aktywatory, zmiekczacze i środki sieciujące dodaje się 0,5–3,0 części wagowych N,N'-dwaallilodwuaminy, korzystnie N,N'-dwaallilo-p-fenylenodwuaminy, N,N'-dwaallilo-m-fenylenodwuaminy lub dwu(4-N-alliloaminofenylo-)-metanu na 100 części wagowych kauczuku, po czym otrzymaną mieszaninę poddaje się w znany sposób wulkanizacji.

Dwaallilowa pochodna dwuaminy wiąże się trwale z elastomerami w czasie wulkanizacji, gwarantując wytworzenie gumy odpornej na starzenie, nawet po działaniu rozpuszczalników. Tak

Zastosowanie w sposobie według wynalazku N,N'-dwaallilowych pochodnych dwuamin aromatycznych pozwoliło na otrzymanie gumy z kauczuku naturalnego, butadienowo-styrenowego lub mieszaniny tych elastomerów o odporności lepszej lub porównywalnej z odpornością wulkanizatów zabezpieczonych małowartościowymi środkami przeciwstarzeniowymi, to jest N-fenilo-2-naftyloaminą i N-fenilo-N'-izopropilo-p-fenilenodwuaminą, uważanymi obecnie za najbardziej aktywne spośród znanych przeciwutleniaczy.

Tabela 1

[illegible]

Tablica 1 zawiera składy mieszanek gumowych podane w częściach wagowych oraz warunki wulkanizacji czyli temperaturę wulkanizacji w °C i czas wulkanizacji w minutach. Tablica 2 zawiera własności gumy, czyli wytrzymałość na rozciąganie R_r w MPa, wydłużenie względne przy zerwaniu ϵ_r w procentach i naprężenie przy wydłużeniu 100% δ_{100} w MPa, przy czym własności te zostały określone przed starzeniem, po starzeniu oraz po ekstrakcji wrzącym acetonem w atmosferze dwutlenku węgla w czasie 48 godzin i starzeniu w analogicznych warunkach jak wyżej. Badania wykonano dla próbek gumy o grubości 2 mm.

T a b l i c a 2

Własności gumy

Nr przykładu	Przed starzeniem			Po starzeniu				Po ekstrakcji i starzeniu			
	R_r [MPa]	ϵ_r [%]	δ_{100} [MPa]	Temperatura starzenia [°C]	Czas starzenia [doba]	R_r [MPa]	ϵ_r [%]	δ_{100} [MPa]	R_r [MPa]	ϵ_r x[%]	δ_{100} [MPa]
I	17,0	465	1,4	100	1	17,1	300	2,6	2,3	265	1,0
II	16,9	495	1,5	100	1	14,3	320	2,5	11,7	320	1,8
III	17,6	490	1,7	100	1	14,9	330	2,4	14,9	380	2,0
IV	18,9	495	1,5	100	1	16,7	370	2,1	17,5	390	2,1
V	17,8	575	2,01	70	12	16,5	505	2,34	3,7	195	2,09
VI	16,3	550	1,93	70	12	13,9	485	2,41	3,5	185	2,12
VII	17,8	575	1,63	70	12	18,1	475	2,32	13,2	400	2,47
VIII	18,0	530	1,65	70	12	14,2	430	2,17	8,2	305	2,58
IX	17,8	535	1,85	70	12	15,6	455	2,39	5,6	220	2,53
X	10,4	790	1,16	70	12	8,9	520	1,73	4,4	210	2,78
XI	11,2	820	1,08	70	12	8,9	530	1,67	4,1	205	2,69
XII	10,6	735	1,19	70	12	9,6	580	1,51	7,1	550	1,66
XIII	10,2	940	0,93	70	12	11,5	700	1,37	9,5	700	1,52
XIV	10,8	715	1,28	70	12	8,8	540	1,59	5,6	380	2,17
XV	20,2	420	2,33	100	3	10,7	150	5,59	—	—	—
XVI	20,7	435	2,28	100	3	11,5	155	5,57	—	—	—
XVII	19,9	430	2,01	100	3	12,3	195	4,87	—	—	—
XVIII	19,2	385	2,44	100	3	11,8	160	5,64	—	—	—

Z tablicy 2 wynika, że odporność gumy nie poddanej ekstrakcji acetonem, zawierającej N,N'-dwaallilodwuaminy aromatyczne jest lepsza lub porównywalna z odpornością tych samych wulkanizatów zawierających małowcząsteczkowe przeciwutleniacze: N-fenilo-2-naftyloaminę i N-fenilo-N'-izopropilo-p-fenilenodwuaminę. Wyraźne różnice na korzyść dwaallilowych pochodnych dwuamin aromatycznych widać dla gumy poddanej ekstrakcji acetonem. Guma zabezpieczona N,N'-dwaallilodwuaminami aromatycznymi jest po ekstrakcji acetonem wielokrotnie bardziej odporna na starzenie cieplne w powietrzu niż guma, która zawierała małowcząsteczkowe przeciwutleniacze.

Z tablicy 2 wynika także, że aktywność zastosowanych w sposobie według wynalazku przeciwutleniaczy w kauczuku naturalnym maleje w następującej kolejności: N,N'-dwaallilo-p-fenilenodwuamina > N,N'-dwaallilo-m-fenilenodwuamina > dwu(N-allilo-4-aminofenilo-)metan, a w kauczuku butadienowo-styrenowym: N,N'-dwaallilo-m-fenilenodwuamina > N,N'-dwaallilo-p-fenilenodwuamina > dwu(N-allilo-4-aminofenilo-)metan.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania gumy odpornej na starzenie, z kauczuku naturalnego, kauczuku butadienowo-styrenowego lub mieszanin tych kauczuków, z ewentualnym dodatkiem napelnaczy, aktywatorów zmiekczaczy i środków sieciujących, **znamienny tym**, że na 100 części wagowych kauczuku dodaje się 0,5–3,0 części wagowych N,N'-dwaallilodwuaminy, korzystnie N,N'-dwaallilo-p-fenilenodwuaminy, N,N'-dwaallilo-m-fenilenodwuaminy lub dwu(N-allilo-4-aminofenilo-)metanu, po czym otrzymaną mieszaninę poddaje się w znany sposób wulkanizacji.