

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 104682

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

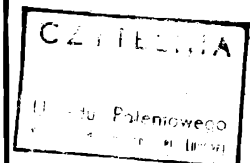
Zgłoszono: 13.06.76 (P.190461)

Pierwzeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.12.77

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980

**Int. Cl² . C08J 3/24
C08F 2/60**



Twórcy wynalazku: Bernard Dudek, Bożena Płomińska, Aleksy Potocki
Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska,
Gdańsk-Wrzeszcz (Polska)

Sposób otrzymywania usieciowanych kauczków

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania usieciowanych kauczków.

Znany dotychczas sposób otrzymywania usieciowanych kauczków polega na tym, że do stałych kauczków wprowadza się środki sieciujące, przyspieszacze, zmiękczacze, napełniacze i inne składniki przy zastosowaniu walcarek lub mieszalników zamkniętych, po czym otrzymaną w ten sposób mieszaninę wulkanizuje się w urządzeniach formujących przy zastosowaniu ciśnienia i podwyższonej temperatury. Wadą tego sposobu jest konieczność stosowania ciężkich, energochłonnych maszyn oraz dużego nakładu robocizny.

Znany jest też sposób otrzymywania wyrobów gumowych, polegający na tym, że małowiskoczyste ciekłe polimery telecheliczne z grupami np. hydroksylowymi, karboksylowymi lub chlorowcowymi na obu końcach łańcucha poddaje się reakcji ze związkami wielofunkcyjnymi jak np. izocyjanianami, poliaminami, związkami epoksy, w wyniku czego następuje sieciowanie z jednoczesnym utwardzeniem się wyrobu w formie. Wadą tego sposobu jest wysoka lepkość kauczków telechelicznych, utrudniająca dobre wymieszanie składników mieszaniny, a również niskie, niewystarczające dla wielu wyrobów, własności mechaniczne.

Sposób otrzymywania usieciowanych kauczków według wynalazku charakteryzuje się tym, że kompozycję zawierającą monomer dienowy lub ich mieszaninę, monomer winylowy w ilości 0 do 40 g na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny oraz monomer dwualkenylowy lub ich mieszaninę, w ilości 1 do 100 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny, poddaje się przy ciągłym mieszanii kopolimeryzacji anionowej w obecności inicjatora metaloorganicznego w ilości 0,5 do 20 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny i ewentualnie moderatora w ilości 0,5 do 20 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny. Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 20–150° i w czasie 0,5–24 godzin, przy czym po ukazaniu pierwszych oznak żelowania przerywa się mieszanie, ewentualnie mieszaninę reakcyjną przetłacza się do formy.

Drugi wariant sposobu polega na tym, że kompozycję zawierającą monomer dienowy lub ich mieszaninę, monomer cykliczny typu tlenku cyklicznego lub laktonu, lub ich mieszaninę w ilości 0 do 50 g na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny oraz monomer dwualkenylowy lub ich mieszaninę w ilości 1 do 100 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny, poddaje się przy ciągłym mieszanii kopolimeryzacji aniono-

wej, w obecności inicjatora metaloorganicznego w ilości 0,5 do 20 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny. Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 20–150°C i w czasie 0,5 do 24 godzin, przy czym po ukazaniu pierwszych oznak żelowania przerywa się mieszanie, ewentualnie mieszaninę reakcyjną przetłacza się do formy.

W opisanych powyżej wariantach sposobu jako monomery dienowe stosuje się związki o wzorze $\text{CH}_2 = \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \underset{\text{R}}{\text{CH}} = \text{CH}_2$, w którym R oznacza wodór, alkyl lub aryl o ilości atomów węgla od 1–8, jak np. 1,3-butadien, izopren, 2,3-dwumetylo- 1,3-butadien, 1,3-pentadien, 1,3-heksadien, 1,3-heptadien, fenyłowe, dwuetyłowe, dwupropyłowe pochodne butadienu.

Jako monomery winylowe stosuje się związki alkenyloaryłowe jak styren, *l*-metylostyren, winylonaftalen, *l*-winyłometylonaftalen, winylotoluen, winylopirydyna, alkylowe, cykloalkylowe, aryłowe, alkaryłowe, aralkylowe, alkoksylowe, aryloksylowe pochodne tych związków, estry akrylowe i metakrylowe jak akrylan i metakrylan metylu, etylu, propylu, butylu i inne, estry winylowe jak octan, propionian, maślan winylu i inne, nitryle jak akrylonitryl, metakrylonitryl, estry kwasów dwukarboksylowych nienasyconych jak maleiniany, fumariany, itakoniany metylu, etylu, propylu i inne, nienasycone etery jak winylobutyłowy, winyloetyłowy i inne.

Zamiast monomerów winylowych stosuje się monomery z grupy tlenków cyklicznych jak tlenek etylenu, propylenu, styrenu, lub laktony jak butyrolakton, piwalolakton i inne.

Jako monomery dwualkenyłowe stosuje się związki dwualkenyloaryłowe jak dwuwinylobenzen, dwuwinyłonaftalen, dwuwinyłodwufenyl, dwuwinyloksylen, dwuwinyłometyłodwufenyl, winyloizopropenyłonaftalen, winyloizopropenyłodwufenyl, winyloallylobenzen, dwuwinylopirydyna jak również inne związki dwualkenyłowe jak ftalan i tereftalan dwuwinyłu, dwuakrylan i dwumetakrylan glikolu etylenowego, nienasycone etery jak eter dwuwinyłowy glikolu etylenowego oraz inne etery.

Jako inicjatory kopolimeryzacji stosuje się mono- i dwufunkcyjne związki metaloorganiczne potasowców tj. litu, sodu, potasu, rubidu, i cezu, np. butylolit, butylosód, dwulitobutan, dwulitostilben, naftalenosód, naftalenolit, metylonaftalenolit, dwulitowe pochodne oligomerów butadienu, izoprenu i innych dienów, styrenu i innych związków winyloaromatycznych, oraz inne związki tego typu.

Jako moderatory reakcji stosuje się związki typu eterów jak eter dwumetyłowy, dwuetyłowy, tetrahydrofuran, diglym, triglym, wieloaminy trzeciorzędowe jak czterometyloetylenodwuamina, sześciometylotrójetyleneo-czteroamina.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na możliwości otrzymania usieciowanych kauczków, wychodząc bezpośrednio z monomerów, przy czym wszystkie etapy, a mianowicie kopolimeryzacja, sieciowanie i formowanie artykułów gumowych przebiegają w jednym ciągu aparaturowym, bez konieczności wyizolowywania produktów pośrednich.

Opisany sposób upraszcza dotychczasową technologię stosowaną w przemyśle gumowym, to znaczy pozwala na wyeliminowanie procesu przerobu stałych kauczków przy użyciu ciężkich i energochłonnych maszyn, pozwala również na ominięcie wielu operacji jednostkowych związanych z formowaniem wyrobów i zastąpieniem ich prostym procesem wtrysku do formy. Ponadto, w wyniku odpowiedniego doboru rodzajów i ilości reagentów, opisany sposób, umożliwia modyfikację własności usieciowanych kauczków w szerokim zakresie.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora, wypełnionego azotem, wprowadza się 680 g izoprenu, 72 mmoli dwuwinylobenzenu i 19 mmoli inicjatora w postaci oligomeru dwulitoizoprenu. Reakcję prowadzi się przy jednoczesnym mieszaniu w temperaturze 25°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania, co następuje w czasie 20–60 minut, mieszanie przerywa się, temperaturę podnosi do 50°C i dalej ogrzewa przez 5 godzin. W tym czasie zachodzi dalsze usieciowanie i zestalenie masy reakcyjnej.

P r z y k ł a d II. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora wypełnionego azotem wprowadza się 540 g butadienu, 108 styrenu, 47 mmoli dwuwinyłotoluenu i 19 mmoli inicjatora w postaci dwulitobutanu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 25°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania co następuje w czasie 20–60 minut mieszanie przerywa się, temperaturę podnosi do 70°C i dalej ogrzewa przez 10 godz. W tym czasie zachodzi dalsze usieciowanie i zestalenie masy reakcyjnej.

P r z y k ł a d III. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora wypełnionego azotem wprowadza się 820 g heksadienu, 164 g akrylonitrylu, 90 mmoli eteru dwuwinyłowego glikolu etylenowego i 19 mmoli inicjatora w postaci dwulitostilbenu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 35°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania, co następuje w czasie 1–1,5 godz., mieszanie przerywa się, temperaturę podnosi do 100°C i dalej ogrzewa przez 50 godz. W tym czasie zachodzi dalsze usieciowanie i zestalenie masy reakcyjnej.

Przykład IV. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donrów reaktora, wypełnionego azotem, wprowadza się 820 g 2,3-dwumetylo-1,3-butadienu, 82 g akrylanu metylu, 124 mmole akrylanu glikolu etylenowego i 10 mmoli inicjatora w postaci aligomeru dwulitoizoprenu. Reakcję prowadzi się przy jednoczesnym mieszaniu w temperaturze 35°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania, co następuje w czasie 1–1,5 godziny, mieszanie przerywa się, temperaturę podnosi do 100°C i dalej ogrzewa przez 20 godzin. W tym czasie zachodzi dalsze usieciowanie i zestalanie masy reakcyjnej.

Przykład V. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora, wypełnionego azotem, wprowadza się 680 g izoprenu, 68 g etylowinylobenzenu, 72 mmole dwuwinylobenzenu, 50 mmoli czterometyloetylenodwuaminy i 10 mmoli inicjatora w postaci naftalenosodu. Reakcję prowadzi się przy jednoczesnym mieszaniu w temperaturze 25°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania, co następuje w czasie 20–60 minut, mieszaninę reakcyjną przetłacza się ciśnieniem azotu do formy w której prowadzi się dalsze sieciowanie w czasie 12 godzin i w temperaturze 50°C.

Przykład VI. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora, wypełnionego azotem wprowadza się 540 g butadienu, 136 g etylowinylobenzenu, 107 mmoli dwuwinyłotoluenu, 50 mmoli czterometyloetylenodwuaminy i 9 mmoli inicjatora w postaci dwulitobutanu. Reakcję prowadzi się przy jednoczesnym mieszaniu w temperaturze 35°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania co następuje w czasie 1–1,5 godziny, mieszaninę reakcyjną przetłacza się ciśnieniem azotu do formy w której prowadzi się dalsze sieciowanie w czasie 12 godzin i w temperaturze 50°C.

Przykład VII. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora wypełnionego azotem, wprowadza się 680 g izoprenu, 45 mmoli dwuwinylobenzenu, 5 mmoli sześciometylotrójetylenoczteroaminy i 5 mmoli inicjatora w postaci dwulitostilbenu. Reakcję prowadzi się przy jednoczesnym mieszaniu w temperaturze 25°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania, co następuje w czasie 20–60 minut, mieszaninę reakcyjną przetłacza się przy pomocy urządzenia wtryskowego do formy w której prowadzi się dalsze sieciowanie w czasie 24 godzin i w temperaturze 50°C.

Przykład VIII. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora, wypełnionego azotem, wprowadza się 680 g izoprenu, 100 g akrylonitrylu, 54 mmole dwuwinyłotoluenu, 50 mmoli triglymu i 10 mmoli inicjatora w postaci dwulitoizoprenu. Reakcję prowadzi się przy jednoczesnym mieszaniu w temperaturze 35°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania co następuje w czasie 1–1,5 godziny, mieszaninę reakcyjną przetłacza się przy pomocy wysokosprawnej pompy do formy, w której prowadzi się dalsze sieciowanie w czasie 12 godzin i w temperaturze 50°C.

Przykład IX. Do starannie oczyszczonego od zanieczyszczeń typu donorów wodoru reaktora, wypełnionego azotem, wprowadza się 340 g izoprenu, 270 g butadienu, 72 mmole dwuwinylobenzenu, 19 mmoli czterometyloetylenodwuaminy i 19 mmoli inicjatora w postaci butylolitu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 25°C. Po ukazaniu się pierwszych objawów żelowania, co następuje w czasie 20–60 minut, mieszaninę reakcyjną przetłacza się przy pomocy urządzenia wtryskowego do formy w której prowadzi się dalsze sieciowanie w czasie 5 godzin i w temperaturze 50°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania usieciowanych kauczuków na drodze polimeryzacji i kopolimeryzacji anionowej monomeru dienowego i/lub winylowego lub ich mieszanin, w temperaturze –50 do 150°C, w obecności związków organicznych litu i ewentualnie moderatorów, z n a m i e n n y t y m , że kompozycję zawierającą monomer dienowy lub ich mieszaninę, monomer winylowy w ilości od 0 do 40 g na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny oraz monomer dwualkenylowy lub ich mieszaninę, w ilości 1 do 100 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny, poddaje się przy ciągłym mieszaniu kopolimeryzacji anionowej w obecności inicjatora metaloorganicznego w ilości 0,5 do 20 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny i ewentualnie moderatora w ilości 0,5 do 20 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny, w temperaturze 20 do 150°C i w czasie 0,5 do 24 godzin, przy czym po ukazaniu pierwszych oznak żelowania przerywa się mieszanie, ewentualnie mieszaninę reakcyjną przetłacza się do formy.

2. Sposób otrzymywania usieciowanych kauczuków na drodze polimeryzacji i kopolimeryzacji anionowej monomeru dienowego i/lub winylowego lub ich mieszanin, w temperaturze –50 do 150°C, w obecności związków organicznych litu i ewentualnie moderatorów, z n a m i e n n y t y m , że kompozycję zawierającą monomer dienowy lub ich mieszaninę monomer cykliczny typu tlenku cyklicznego lub lektonu względnie ich mieszaninę, w ilości od 0 do 50 g na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny oraz monomer dwualkenylowy lub ich mieszaninę w ilości 1 do 100 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny poddaje się przy ciągłym

mieszaniu kopolimeryzacji anionowej, w obecności inicjatora metaloorganicznego w ilości 0,5 do 20 mmoli na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny i ewentualnie 0,5 do 20 mmoli moderatora na 100 g monomeru dienowego lub ich mieszaniny, w temperaturze 20 do 150°C i w czasie 0,5 do 24 godzin, przy czym po ukazaniu pierwszych oznak żelowania przerywa się mieszanie, ewentualnie mieszaninę reakcyjną przetłacza się do formy.