

20 września 1928 r.

COBc 17/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 7873.

The Anode Rubber Company Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. ~~39 b 1.~~
39 b² 17/06

Sposób wytwarzania drogą elektryczną na podkładach metalowych dowolnie ukształtowanych, jednolitych warstw osadu kauczuku z mleka kauczukowego.

Zgłoszono 26 sierpnia 1926 r.

Udzielono 30 czerwca 1927 r.

Pierwszeństwo: 4 września 1925 r. (Niemcy).

W patencie Nr 5961 podano, że przy wytwarzaniu osadu kauczuku drogą elektryczną zachodzi jednocześnie elektroliza elektrolitu, zawierającego zawiesinę mleka kauczukowego, wskutek czego na anodzie wywiązują się gazy uniemożliwiające otrzymanie jednolitego osadu kauczuku. W wymienionym patencie podano sposób uniknięcia tej niedogodności przez oddzielenie miejsca powstawania gazów od miejsca osiadania kauczuku zapomocą porowatej podkładki, która jest wstawiona pomiędzy katodę i anodę, przyczem kauczuk osiada na tej podkładce.

W patencie Nr 5961 podano inną możliwość otrzymywania jednolitych osadów, względnie usunięcia szkodliwego wpływu

gazów, wywiązujących się na anodzie. Sposób ten polegał na zastosowaniu ciał niedopuszczających do swobodnego wywiązania się gazów. W omawianym patencie zastrzeżono również zastosowanie anody wyrobionej z takich materiałów, które wiążą w jakikolwiek sposób wywiązujące się gazy tak, że jednolity osad kauczuku można otrzymać wprost na powierzchni anody. Okazało się jednak, że przy użyciu anod metalowych, nawet cynkowych lub ołowianych, o których można było przypuszczać, że wiążą chemicznie wywiązujące się gazy, zwłaszcza tlen, nie można uniknąć wywiązania się gazów i otrzymać z handlowego lateksu zupełnie jednolity osad kauczuku.

Stwierdzono, że nie wystarcza stosowny dobór metalu anody, trzeba też stosownie przygotować handlowy lateks, aby z całą pewnością uniknąć wywiązywania się gazów na anodzie i otrzymać kauczuk zupełnie jednolity. Handlowy lateks konserwowany zawiera substancje, które ułatwiają wywiązywanie się gazów na anodzie pod wpływem prądu elektrycznego. Substancje te muszą być z lateksu usuwane względnie zawartość ich musi być zmniejszona do takich granic, poza którymi one nie są już szkodliwe, przyczem substancje te można zupełnie usuwać albo też zmieniać ich postać tak, aby były nieszkodliwe. Konserwowany lateks handlowy zawiera np. 0,5—1% amonjaku, który musi być w większej części usunięty. Próby wykazały, że przy przeróbce lateksu zawierającego 33% kauczuku i przy użyciu anod z cynku, kadmu, ołowiu lub podobnych metali względnie ich stopów, zawartość amonjaku musi być o tyle zmniejszona, aby całkowita alkaliczność lateksu wynosiła około 0,09 lub mniej. Okazało się również, że całkowite usunięcie amonjaku nie jest korzystne dla jakości osadu kauczukowego i dla przebiegu przeróbki mleka kauczukowego. Najkorzystniejszy procent zawartości amonjaku zależy od właściwości i koncentracji użytego lateksu, od temperatury i materiału anody oraz od innych warunków. Korzystną zawartość amonjaku należy zawsze wyznaczać zapomocą prób.

Usunięcie lub zmniejszenie zawartości środka konserwującego można osiągnąć zapomocą dializy albo zapomocą wypłókiwania lateksu, np. można go naprzód poddać działaniu wirówki, a potem rozcieńczać. Taką przeróbką można jeszcze usuwać z lateksu inne składniki, sprzyjające wywiązywaniu się gazów na anodzie, albo też utrudniające proces, względnie wpływające niekorzystnie na jakość otrzymanego kauczuku. O ile szkodliwy skład-

nik jest lotny, jak np. amonjak, to można go też usuwać przez wyrugowanie, przewietrzanie, ogrzewanie lub jednocześnie stosowanie kilku wymienionych sposobów. Próby wykazały, że pożądane zmniejszenie zawartości amonjaku można osiągnąć zapomocą kilkugodzinnego ogrzewania lateksu do temperatury około 70°C.

Inny sposób usuwania względnie zmniejszania zawartości składników konserwujących lateksu polega na ich przeprowadzeniu w związki chemiczne, które w czasie elektroforetycznego strącania kauczuku nie mają tendencji do wytwarzania gazów i wogóle nie są szkodliwe dla procesu. Zawartość amonjaku lateksu handlowego można przemienić zapomocą formaldehydu względnie jego związków polimerycznych na tetranin sześciometylowy, przyczem obniża się również koncentracja jonów hydroksylu. Podobne zastosowanie mogą mieć również inne związki zawierające Co.

Jeżeli szkodliwe składniki lateksu są alkaliczne, to można je poprostu zobojętniać, przyczem jednak dodatek domieszek działających silnie kwasowo jest ograniczony ze względu na niebezpieczeństwo koagulacji. Często można w samym lateksie spowodować powstawanie kwasów potrzebnych do jego zobojętnienia (np. przez utlenianie aldehydu).

Uniknięcie wywiązywania się gazów jest możliwe także w ten sposób, że jako środka konserwującego nie używa się amonjaku lecz innego związku działającego alkalicznie i nie powodującego wywiązywania się gazów w czasie strącania kauczuku drogą elektryczną. Zamiast domieszek działających alkalicznie można też używać do konserwowania lateksu związków działających silnie na bakterję, więc np. enkupinotoksyny, wucyny, tymolu, przyczem ilość tych domieszek może być tak mała, że ich tendencji do wywią-

zywania gazów nie potrzeba wcale brać pod uwagę.

Do lateksu, w którym zawartość amoniaku zmniejszona jest do dopuszczalnych granic, dobrze jest dodać jeszcze jakiś środek dezynfekcyjny, który nie wpływa szkodliwie na wywiązywanie się gazów.

Lateks przygotowany w opisany sposób daje zupełnie jednolity osad kauczukowy na anodach z cynku, kadmu, żelaza i ołowiu, oraz ze stopów zawierających określone ilości tych metali (np. 90% Zn i 10% Sb).

Dotychczasowe próby wskazują zdaje się na to (nie stwierdzono tego jeszcze zupełnie dokładnie), że decydujący wpływ na przebieg strącania kauczuku z lateksu mają następujące czynniki: w czasie elektrycznego strącania kauczuku w określonych warunkach względnie w obecności zastosowanego elektrolitu, elektrody muszą się ciągle jonizować, np. w ten sposób, że produkty utleniania, wytworzone przez elektrolizę są rozpuszczalne w materiale, z którego jest zrobiona anoda, koncentracja elektrolitu dostarczającego jonów hydroksylowych musi być o tyle zmniejszona w stosunku do prędkości rozpuszczania się anody (lub produktów utlenienia metalu anody), żeby wystarczała tylko do wtórnych reakcji, wskutek czego jony hydroksylowe nie mogą ulegać wyładowaniu prowadzącemu do powstawania gazów.

Do tego celu nie prowadzi zmniejszenie koncentracji elektrolitu wytwarzającego gazy zapomocą rozcieńczenia lateksu, bo handlowy lateks konserwowany trzeba rozcieńczyć co najmniej 6—7 krotnie, a przy takim rozcieńczeniu nie możnaby otrzymać odpowiednich osadów kauczukowych, gdyż ich powierzchnia nie byłaby gładka i sam przebieg osiadania kauczuku byłby bardzo powolny.

Próbowano już wielokrotnie strącać kauczuk drogą elektryczną, bezpośrednio z mleka kauczukowego na metalowe po-

wierzchnie, lecz proces taki nie umożliwiał spełnienia wszystkich wyżej podanych warunków.

Tak np. Cockerill, który szukał sposobu koagulacji lateksu celem wyrobu surowej gumy, zaleca w angielskim patencie Nr 21 441 z roku 1908 glin, jako najodpowiedniejszy metal do wyrobu anody, lecz glin okazał się zupełnie nieużytecznym, bo nawet jeżeli lateks jest konserwowany w wyżej podany sposób, to gazy jednak się wywiązują. Wskutek tego Cockerill (jak wynika z jego opisu patentowego) otrzymywał ziarnisty osad o tak małej spójności, że musiał być potem prasowany zapomocą walców. Cockerill nie mógł więc myśleć o bezpośrednim wyrobie przedmiotów kauczukowych, lecz musiał się ograniczyć do nowego sposobu koagulacji niekonserwowanego mleka kauczukowego, którego zresztą poza terenami produkcji nie można dostać.

Sheppard (India Rubber Journal, rok 1925, VII, 4) wspomina wprawdzie o możliwości elektroforetycznego wytwarzania z zawiesin kauczukowych warstw kauczuku na podkładzie przewodzącym elektryczność, lecz nie podał technicznych warunków przeprowadzania takiego procesu. Z początku nie wiedział np., że metal anody musi być stosownie dobrany, bo mówiąc o przygotowywaniu lateksu podaje jako metale nadające się na anodę antymon i cynę, zapomocą których nie można otrzymać jednolitej warstwy kauczuku ani w warunkach podanych przez Sheppard'a, ani przy użyciu lateksu przygotowanego sposobem podanym w niniejszym wynalazku. Przy użyciu anod z innych metali, podanych przez Sheppard'a otrzymuje się z naturalnego mleka kauczukowego osad ziarnisty, o ile nie zastosuje się jakichś specjalnych środków, jak np. mieszanie. Oprócz tego warunki w jakich proces musi się odbywać według Sheppard'a

ograniczają możliwości technicznego zastosowania jego metody.

Stwierdzono natomiast, że nawet w obecności ciał sprzyjających wywiązywaniu się gazów, np. w obecności amoniaku, znajdującego się w handlowym lateksie konserwowanym, można stłumić wydzielanie się gazów, jeżeli się rozpocznie elektroforezę przy tak małej gęstości prądu elektrycznego, żeby różnica potencjałów przy anodzie nie wystarczała do wywołania elektrolizy związanej z wydzielaniem się gazów. Wspomniana różnica potencjałów nie powinna przekraczać około 1,7 V. W miarę wzrostu elektroforetycznego osadu kauczuku opór elektryczny może wzrastać i wtedy można też zwiększać stopniowo natężenie prądu, nie zwiększając przez to różnicy potencjałów przy anodzie.

Przy zastosowaniu takiej anody przebieg procesu strącania kauczuku jest bardzo powolny i grubość warstwy nieporowatej, jaką można tym sposobem otrzymać jest zdaje się bardzo ograniczona.

Ponieważ metal anody przechodzący w roztwór może szkodliwie działać na warstwę kauczuku, osadzone bezpośrednio na powierzchni anody, więc w pewnych wypadkach może być dobrze powlec anodę ochronną warstwą (np. cienką powłoką garbowanej, lub niegarbowanej żelatyny, kolodjum, lub podobną substancją), którą niedopuszcza do bezpośredniego stykania się kauczuku z metalem i ma zarazem właściwość pochłaniania cieczy. Przed zanurzeniem anody w lateksie należy jej warstwę ochronną (pochłaniającą ciecz i nieprzepuszczającą baniek gazowych) nasycić jakimś odpowiednim środkiem, wpływającym korzystnie na koagulację kauczuku. Powierzchnia anody może być gładka, lub szorstka, w pewnych miejscach może być zaopatrzona we wkładki zrobione z metali, które powodują wywiązywanie się gazów, aby w tych miejscach otrzy-

mać porowaty osad kauczukowy. O ile w pewnych miejscach osad nie jest pożądany, to powleka się je materiałem izolującym.

Poszczególne miejsca podkładu dla osadu strącanego kauczuku mogą być także zrobione z materiału porowatego, przepuszczającego ciecz i nałożonego na powierzchnię anody w myśl patentu Nr 5961 tak, że tylko w miejscach nieosłoniętych strącany kauczuk osiada bezpośrednio na powierzchni anody.

Poza tem zastosowanie metalowych podkładek dla osadu kauczuku umożliwia takie same metody pracy jakie podano w patencie Nr 5961, opisującym sposób wytwarzania osadów kauczuku na porowatych podkładach z materiałów nieprzewodzących elektryczności. Do mleka kauczukowego można więc dodawać środki wulkanizacyjne, środki przyspieszające wulkanizację, barwiki i rozmaite inne podobnie działające domieszki. Można wytwarzać osad na formach całkowicie zanurzonych w lateksie, lub na formach przeprowadzanych przez lateks w postaci taśmy bez końca lub w sposób podobny, wytwarzając w ten sposób nieprzerwane warstwy kauczuku, przyczem w obu wypadkach można zastosować wkładki z materiałów włóknistych, względnie nasycać je kauczukiem.

Przy użyciu metalowych form można otrzymany osad kauczuku suszyć i wulkanizować wprost na formie, albo też przed wulkanizowaniem zdjąć go z formy. Należy jeszcze zauważyć, że pod mlekiem kauczukowym należy rozumieć nie tylko mleko wolne od domieszek, lecz także mleko z domieszką środków wulkanizacyjnych, środków przyspieszających wulkanizację, barwików i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania drogą elek-

tryczną na podkładach metalowych dowolnie ukształtowanych jednolitych warstw osadu kauczuku z mleka kauczukowego, znamienny tem, że usuwa się całkowicie lub zmniejsza się w mleku kauczukowym zawartość domieszek np. amonjaku, ułatwiających wywiązywanie się gazów na elektrodach, przyczem do wyrobu podkładów dla strącanego osadu kauczuku używa się metali lub stopów takich metali, które nie dopuszczają do wywiązywania się gazów pod działaniem prądu elektrycznego na mleko kauczukowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przy użyciu podkładów z metali, które w czasie elektrycznego strącania kauczuku ciągle się jonizują, jak np. cynk, kadm, żelazo, ołów lub stopy zawierające te metale, poddaje się procesowi strącania mleko kauczukowe, z którego usunięto całkowicie domieszki, powodujące wywiązywanie się gazów albo też zmniejszono ich zawartość o tyle, że nie są już szkodliwe.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przy użyciu podkładów zrobionych z metali lub stopów, zawierających takie metale, których produkty utlenienia lub jonizacji, spowodowanej elektrolizą przechodzą do roztworu poddającego się procesowi strącania, stosuje się mleko kauczukowe, w którym koncentracja (zawartego w niem) elektrolitu, dostarczającego jonów hydroksylowych, jest tak mała w stosunku do prędkości rozpuszczania produktów utleniania względnie jonizacji anody, że jony hydroksylowe nie mogą się wyładować w ten sposób, aby się wywiązywały gazy.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przerabia się mleko kauczukowe z domieszką eukupinotoksyny, wucyny, tymolu i podobnych środków, które dodane w ilościach potrzebnych do konserwowania mleka kauczukowego, nie powodują wywiązywania się gazów.

5. Sposób według zastrz. 4—5, znamienny tem, że do mleka kauczukowego z domieszką środków niszczących bakterje dodaje się tak małą ilość amonjaku, aby pod działaniem elektrycznego prądu, powodującego osiadanie kauczuku, nie wywiązywały się gazy.

6. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że przed przeróbką lateksu przeprowadza się jego składniki, działające w jakikolwiek sposób całkowicie szkodliwie lub częściowo, w postać nieszkodliwą.

7. Sposób wytwarzania drogą elektryczną osadu kauczuku według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że zawartość amonjaku, służącego do konserwowania mleka kauczukowego zmniejsza się przed przeróbką o tyle, żeby całkowita alkaliczność mleka kauczukowego nie przekraczała 0,1.

8. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 7, znamienny tem, że mleko kauczukowe poddaje się przed przeróbką dializie.

9. Sposób według zastrz. 1 lub 7, znamienny tem, że zakonserwowane mleko kauczukowe poddaje się przed przeróbką działaniu np. wirówki, celem jego zgęszczenia, a następnie rozcieńcza się je do pierwotnego stopnia zagęszczenia.

10. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że zakonserwowane mleko kauczukowe poddaje się przed przeróbką przewietrzaniu.

11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zakonserwowane mleko kauczukowe poddaje się przed przeróbką działaniu próżni.

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zakonserwowane mleko kauczukowe ogrzewa się przed przeróbką tak długo, aż zawartość amonjaku zmaleje do ilości nieszkodliwej ze względu na wywiązywanie się gazów.

13. Sposób według zastrz. 1, 7 lub 8, znamienny tem, że do przerzewanego

mleka kauczukowego dodaje się takie domieszki, które zmniejszają jego ogólną alkaliczność.

14. Sposób według zastrz. 1, 6 lub 13, znamieny tem, że przed przeróbką powoduje się powstawanie takich ciał w mleku kauczukowym, które zmniejszają jego ogólną alkaliczność.

15. Sposób według zastrz. 1, 6, 13 lub 14, znamieny tem, że do mleka kauczukowego konserwowanego zapomocą amoniaku lub innych aminów, dodaje się przed przeróbką ciała zawierające grupy karbonilowe.

16. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tem, że przed przeróbką poddaje się mleko kauczukowe jednoczesnemu działaniu kilku środków wymienionych w zastrzeżeniach 7—15.

17. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do mleka kauczukowego o zmniejszonej zawartości amoniaku dodaje

się przed przeróbką środek niszczący bakterje.

18. Sposób według zastrz. 1—17, znamieny tem, że elektroforezę przeprowadza się zapomocą prądu elektrycznego o gęstości mniejszej od gęstości, przy której różnica potencjałów na powierzchni osiadania wystarczająca jest do wywołania elektrolizy związanej z wytwarzaniem się gazów.

19. Sposób według zastrz. 1—17, znamieny tem, że podkładka metalowa dla osadu jest zaopatrzona w powłokę mającą zdolność pochłaniania cieczy, przyczem powłokę tę przed zanurzeniem w mleku kauczukowym nasycy się środkiem, mającym wpływ na koagulację kauczuku.

The Anode Rubber
Company Limited.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.