

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30905

Kl. 39 b, 507

Naftolen-Gesellschaft zur Verwertung der Rostler-Mehner'schen
Verfahren m. b. H., Wiedeń

008c 15/00

Mieszanka gumowa

Zgłoszono 14 lipca 1939

Udzielono 7 września 1942

Pierwszeństwo: 15 lipca 1938 (Niemcy)

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest mieszanka gumowa, zawierająca substancje organiczne, uzyskane z odpadków powstających przy rafinowaniu olejów mineralnych za pomocą rozpuszczalników selektywnych.

Wiadomo, że produktów rafinowania olejów mineralnych, np. oleju wazelinowego lub parafiny, dodaje się do mieszanek gumowych jako środków zmiękczających, jednak substancji tych można dodawać tylko w stosunkowo niewielkich ilościach, ponieważ dodawanie większych ilości tych substancji wywołuje zbyt silne zmiękczenie mieszanek gumowych. Również i inne powszechnie stosowane dodatkowe sub-

stancje organiczne, np. siarkowane oleje roślinne (faktis), lub dmuchane asfalty powodują pogorszenie jakości gotowego wyrobu, o ile dodaje się ich w większych ilościach. W ostatnich czasach jako substancje zastępcze zamiast kauczuku lub też jako dodatki organiczne do mieszanek kauczukowych próbowano stosować produkty syntetyczne, np. produkty polimeryzacji butadienu lub produkty polimeryzacji mieszanej. Dodatki te nie powodują pogorszenia jakości gotowych wyrobów, są jednak na razie tak drogie, że stosowanie ich w większym zakresie nie wchodzi w rachubę z przyczyn natury gospodarczej. Wynalazek niniejszy polega na tym, że do

mieszanek gumowych dodaje się substancji wytworzonej z pewnych odpadków powstających przy rafinowaniu produktów naftowych, przy czym dodawanie tej substancji w większej ilości do mieszanek gumowych nie powoduje pogorszenia się jakości gotowych wyrobów gumowych, lecz wprost przeciwnie polepsza najczęściej ich jakość. Substancje te można przeto stosować w większych ilościach jako wypełniacze w mieszankach gumowych, dzięki czemu można zaoszczędzić znaczne ilości kauczuku. Jako materiał wyjściowy stosuje się przy tym te materiały, które przy rafinowaniu produktów ropy naftowej za pomocą rozpuszczalników selektywnych (nitrobenzenu, furfurolu, fenolu, eteru dwuchlorodwutylowego, ciekłego SO_2 w mieszaninie z rozpuszczalnikami organicznymi, np. z benzenem) zostają oddzielone przez rozpuszczanie od produktów ropy naftowej i następnie pozostają jako pozostałość ekstrakcyjna po uwolnieniu od rozpuszczalnika. Wśród tych odpadków dokonuje się według wynalazku pewnego wyboru w celu uzyskania substancji dających się stosować w ilościach niezbyt ograniczonych jako wypełniacze do mieszanek gumowych. Okazało się, że z pozostałości opisanych powyżej można wytwarzać wypełniacz o odpowiednich właściwościach po uwolnieniu ich od wszelkich części kwaśnych, asfaltowych i koksowych oraz od substancji wrzących co najmniej poniżej 160°C przy ciśnieniu 12 mm Hg i o lepkości wyższej niż lepkość oleju, z rafinowania którego pochodzą przerabiane pozostałości. W tym celu po oddestylowaniu rozpuszczalnika i składników wrzących poniżej 160°C przy ciśnieniu 12 mm Hg zubożniona się otrzymana produkt rafinowania za pomocą substancji zasadowych, np. za pomocą MgO lub CaO , i przez osadzanie oraz sączenie oddziela się składnik węglowodorowy, który ma być stosowany według wynalazku, od składników pozostałych, np.

od roztworów lub zawiesin środków zubożniających lub substancji w postaci zawiesiny. Tak uzyskane przesącze poddaje się destylacji, najlepiej w obecności substancji reagujących zasadowo, np. MgO lub CaO , dzięki czemu wydziela się znajdujące się jeszcze ewentualnie w mieszaninie węglowodorowej bardziej lotne składniki, wrzące przy ciśnieniu 12 mm Hg poniżej 160°C . Górna granica wrzenia tak uzyskanego węglowodoru winna wynosić mniej więcej 350°C przy ciśnieniu 12 mm Hg.

W celu uzyskania produktów, które mają być stosowane zgodnie z wynalazkiem niniejszym, można postępować w ten sposób, że pozostałość otrzymaną po oddestylowaniu rozpuszczalnika z odpadków otrzymanych przy rafinacji oleju mineralnego zubożniona się za pomocą substancji zasadowych, np. CaO lub MgO , i następnie poddaje się ją destylacji frakcyjnej (w próżni), przy czym wybiera się te frakcje, które nie zawierają składników wrzących przy ciśnieniu 12 mm Hg poniżej 160°C i których górna granica wrzenia nie jest wyższa niż 380°C przy 12 mm Hg. Mieszaninę węglowodorów, otrzymaną w ten sposób, np. przez destylację można rozdzielać jeszcze w dalszym ciągu na frakcje o różnych właściwościach, przy czym do użytku w przemyśle gumowym nadają się najlepiej frakcje wyżej wrzące.

Wyżej opisanymi sposobami w celu otrzymywania odpowiednich węglowodorów można przerabiać pozostałości rafinacyjne również w mieszaninie z innymi pozostałościami rafinacyjnymi, tak zwanymi smołami kwaśnymi. Okoliczność ta jest ważna szczególnie wówczas, jeżeli w jednej rafinerii otrzymuje się oba rodzaje odpadków rafinacyjnych. W tym przypadku zubożniona się starannie otrzymana w stanie półstałym lub w postaci gęstej cieczy kwaśna mieszaninę za pomocą substancji zasadowych, najlepiej w postaci roztworu lub zawiesiny, przy czym wytwarza-

jące się przy zobojętnianiu ciepło w prze-
ważnej liczbie przypadków czyni zby-
tecznym dalsze jego doprowadzanie. Po
oddzieleniu powstałego roztworu soli nie-
organicznych poddaje się uzyskany obojęt-
ny organiczny produkt reakcji destylacji
frakcyjnej (w próżni) w podanych wyżej
warunkach, przy czym odrzuca się frakcje
wrzące poniżej 160°C, a stosuje się tylko
frakcje wyżej wrzące.

O ile chodzi o wybór odpadków rafina-
cyjnych, służących jako materiał wyjściowy,
stosuje się najkorzystniej te odpadki,
które już w stanie surowym odpowiadają w
znacznej mierze wyżej wymienionym wy-
maganiom, przede wszystkim więc produk-
ty rafinowania średnich i ciężkich olejów
smarowych, przy czym rodzaj użytego do
rafinowania rozpuszczalnika nie odgrywa
żadnej ważniejszej roli. Produkty rafino-
wania kerozyny i innych frakcji naftowych,
wrzających w niskiej temperaturze, nie na-
dają się. Ponieważ przy rafinowaniu za po-
mocą ciekłego SO₂ bez dodawania roz-
puszczalnika organicznego uzyskuje się
produkty ropy naftowej o mniejszej lep-
kości, stosowanie tych pozostałości jest
mniej korzystne.

Produkty uzyskane wyżej opisanym
sposobem są to czerwono-brązowe oleje flu-
oryzujące lub mniej lub bardziej ciekłe ży-
wice, które w cienkich warstwach prze-
puszczają światło, są wolne od składni-
ków kwaśnych, cząstek węgla i koksu i in-
nych zanieczyszczeń wywołujących nie-
jednorodność oraz nie zawierają substan-
cji rozpadających się przy utrzymywaniu
ich przez jedną do dwóch godzin w tempe-
raturze 180°C. Stosowane produkty cha-
rakteryzuje poza tym to, że znaczna ich
część (najmniej 30%) jest rozpuszczalna
w stężonym kwasie siarkowym. Ich lepkość
wynosi przeciętnie 4° Englera w tempera-
turze 100°C.

Ponieważ produkty te składają się
przeważnie z węglowodorów nienasyco-

nych, są one w dużym stopniu zdolne do
reakcji z siarką; reakcja ta jest podobna
do wulkanizacji kauczuku i z tego powodu
zachowują się one w mieszkach kauczu-
kowych w sposób bardziej podobny do
kauczuku, niż inne znane dodatki, które nie
są zdolne do takich reakcji. Produkty te
posiadają jeszcze i tę zaletę, że ułatwiają
one mieszanie wszelkiego rodzaju wypeł-
niaczy z mieszkami kauczukowymi i da-
ją się używać zarówno do mieszanek gu-
mowych, jak i ebonitowych oraz do miesza-
nek zawiesin kauczuku, przy czym wywie-
rają wyraźnie zmiękczone działanie.
Ilości, które można stosować, zależą w du-
żej mierze od rodzaju mieszanek i wyno-
szą przeciętnie 50% użytego czystego kau-
czuku, jednakowoż w pewnych przypad-
kach uzyskuje się jeszcze zadowalające
wyniki przy dodaniu 65 — 80% ilości uży-
tego kauczuku.

Produkty stosowane według wynalazku
można również przerabiać z używaną (sta-
rą) gumą, przy czym następuje uplastycz-
nienie gumy i tworzą się bardzo giętkie
produkty regeneracji. W produktach rege-
neracji gumy użyty według wynalazku do-
datek występuje jako wypełniacz tak, że
można je przerabiać w mieszaninie z gu-
mą surową lub przy ponownym dodaniu
tych węglowodorów w znany sposób na
wyroby gotowe.

Pojęcie kauczuku obejmuje w patencie
niniejszym zarówno kauczuk naturalny, jak
i syntetyczny, oraz produkty zastępujące
kauczuk.

Przykład 1. 100 części pozostałości
ekstrakcyjnej po rafinowaniu oleju mine-
ralnego furfurolem, po oddestylowaniu
składników wrzających poniżej 160°C przy
ciśnieniu 12 mm Hg, zobojętnia się 5 czę-
ściami MgO i po oddzieleniu utworzonego
osadu destyluje się (w próżni). Drugiej
frakcji, wrzącej między 180 a 320°C przy
ciśnieniu 20 mm Hg, używa się do przy-
rządzania następujących mieszanek:

1. jasnej krepy	48,00 części
smoked sheets	32,00 „
frakcji węglowodorowej	„
według wynalazku	13,50 „
siarki	2,50 „
vulkazitu F	0,60 „
kwasu stearynowego	0,40 „
aktywnego tlenku cynku	3,00 „

100,

po wulkanizacji przez 20 minut pod ciśnieniem 4 atmosfer z mieszanki tej uzyskuje się przezroczysty żółty produkt gotowy o wytrzymałości na rozrywanie 208 kg/cm², a po 3-dniowym starzeniu w bombie Bierer-Davisa — o wytrzymałości 202 kg/cm².

2. smoked sheets	38,70 części
brązowej krepy	20,00 „
mikroneksu (sady ak-	„
tywnej)	28,90 „
kwasu stearynowego	0,60 „
siarki	2,50 „
tlenku cynku	3,30 „
vulkazitu Merkaptu	0,80 „
frakcji węglowodorowej	„
według wynalazku	5,20 „

100,

po wulkanizacji przez 35 minut pod ciśnieniem 1,5 atmosfer uzyskuje się produkt gotowy, nadający się doskonale do wyrobu pokryw do motocyklów, którego dane mechaniczne są następujące:

napężenie przy rozciągnięciu do 300%	102 kg/cm ²
napężenie po 3-dniowym starzeniu	110 „
wytrzymałość na rozrywanie	243 „
wytrzymałość po 3-dniowym starzeniu	245 „
rozciągliwość w %/0-ach	540

rozciągliwość w %/0-ach
po 3-dniowym starzeniu . 500
ciężar właściwy 1,16
twardość według Schop-
pera 86,

3. brązowej krepy	12,50 części
frakcji węglowodorowej	„
według wynalazku	8,90 „
smoked sheets	12,50 „
siarki	1,30 „
merkaptanu	0,35 „
vulkazitu D	0,10 „
tlenku cynku	2,50 „
mikroneksu (sady ak-	„
tywnej)	55,00 „
gumy regenerowanej	6,85 „

100,

po wulkanizacji przez 20 minut pod ciśnieniem 4 atmosfer uzyskano gotowy produkt, nadający się do wyrobu podeszew, o następujących danych mechanicznych:

wytrzymałość na rozry-	„
wanie	66,50 kg/cm ²
wytrzymałość na rozry-	„
wanie po 3-dniowym sta-	„
rozeniu	64,00 „
rozciągliwość	110%
rozciągliwość po 3-dnio-	„
wym starzeniu	102%
ciężar właściwy	1,39
twardość według Schop-	„
pera	6

Przykład 2. 100 części pozostałości ekstrakcyjnej po rafinowaniu oleju mineralnego mieszaniną ciekłego SO₂ i benzenu zubożoną się przez zmieszanie z 3 częściami technicznego MgO i poddaje się zubożoną mieszaninę destylacji (w próżni). Składniki wrzące poniżej 200°C przy ciśnieniu 12 mm Hg usuwa się. Frakcje wrzące pomiędzy 200 i 380°C przy ciś-

nieniu 12 mm Hg stosuje się do przyrządzania następujących mieszanek:

1. smoked sheets	20,00 części
węglanu magnezu	46,50 "
tlenku magnezu	4,00 "
tlenku cynku	3,00 "
bieli tytanowej	2,00 "
tlenku żelaza czerwonego	2,20 "
środku przeciw starzeniu	0,30 "
kaolinu koloidalnego	10,00 "
siarki	1,50 "
vulkazitu F	0,50 "
frakcji węglowodorowej według wynalazku	10,00 "
	100,

po wulkanizacji przez 15 minut pod ciśnieniem 3 atmosfer uzyskuje się produkt gotowy o następujących danych mechanicznych:

wytrzymałość na rozrywanie	46	kg/cm ²
wytrzymałość na rozrywanie po 3-dniowym starzeniu	45,50	"
rozciągliwość	40%	"
rozciągliwość po 3-dniowym starzeniu	38%	"
ciężar właściwy	1,68	"
twardość według Schoppera	19,	"

2. smoked sheets	30,00 części
frakcji węglowodorowej według wynalazku	15,00 "
vulkazitu CT	0,30 "
siarki	6,60 "
pyłu ebonitowego	34,00 "
tlenku cynku	3,00 "
aldolo- β -naftyloaminy	0,30 "
krety	10,80 "
	100,

po wulkanizacji przez 60 minut pod ciśnieniem 4 atmosfer uzyskuje się produkt o następujących danych mechanicznych:

wytrzymałość na rozrywanie	122	kg/cm ²
wytrzymałość na rozrywanie po 3-dniowym starzeniu	83	"
rozciągliwość	125%	"
rozciągliwość po 3-dniowym starzeniu	10%	"
ciężar właściwy	1,23	"
smoked sheets	100,00	części
frakcji węglowodorowej według wynalazku	70,00	"
siarki	45,00	"
vulkazitu D	1,00	"

po wulkanizacji przez 90 minut pod ciśnieniem 4 atmosfer uzyskano ebonit o wytrzymałości na rozrywanie 540 kg/cm².

4. smoked sheets	210,00 części
frakcji węglowodorowej według wynalazku	105,50 "
tlenku cynku	52,50 "
sadzy	2,00 "
benzyny	630,00 "
	1000

Przykład 3. Do ogrzanej do wrzenia mieszaniny 20 części technicznego MgO i 150 części wody dodaje się stopniowo mieszaninę 100 części kwaśnej smoły uzyskanej z rafinowania oleju smarowego za pomocą kwasu siarkowego i 100 części pozostałości ekstrakcyjnej, powstałej przy rafinowaniu oleju smarowego za pomocą mieszaniny ciekłego SO_2 i benzenu. Ilość środków zobojętniających oblicza się w ten sposób, by wystarczyły one do zobojętnienia całej ilości kwasu zawartej w mieszaninie. Po oddzieleniu utworzonego roztwo-

ru soli nieorganicznych obojętny organiczny produkt reakcji poddaje się destylacji frakcyjnej (w próżni) i do użytku przy wytwarzaniu mieszanek stosuje się frakcje wrzące pomiędzy 180 i 340°C przy ciśnieniu 20 mm Hg. Wydajność wynosi 70% całej mieszaniny.

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

1. Mieszanka gumowa, zawierająca jako wypełniacze odpadki porafinacyjne, uzyskane przy rafinowaniu olejów mineralnych za pomocą rozpuszczalników selektywnych, znamienna tym, że zawiera składniki tych odpadków lub frakcje tych składników wrzące w temperaturze 160 — 380°C, np. między 200 i 380°C, przy ciśnieniu 12 mm Hg, które są obojętne i rozpuszczalne w stężonym kwasie siarkowym w ilości co najmniej 30%.

2. Mieszanka gumowa według zastrz. 1, znamienna tym, że jako wypełniacze zawiera produkty uzyskiwane z odpadków przy rafinowaniu olejów mineralnych przez oddestylowywanie składników wrzących co najmniej poniżej 160°C, np. poniżej 200°C, przy ciśnieniu 12 mm Hg, zobojętnianie pozostałości destylacyjnej, ewentualnie uwalnianie mieszaniny zobojętnionej

od produktów nieorganicznych i destylację organicznego produktu (w próżni) przy ewentualnym użyciu przegrzanej pary.

3. Mieszanka według zastrz. 1, znamienna tym, że jako wypełniacze zawiera produkty, uzyskiwane przez zobojętnianie pozostałości ekstrakcyjnych i frakcyjną destylację (w próżni) zobojętnionej mieszaniny, których temperatura wrzenia wynosi 160 — 380°C, np. 200 — 380°C, przy ciśnieniu 12 mm Hg.

4. Mieszanka według zastrz. 1 — 3, znamienna tym, że jako wypełniacze zawiera produkty otrzymywane z przeróbki pozostałości ekstrakcyjnych, zmieszanych z kwaśnymi smołami uzyskanymi przy rafinowaniu olejów za pomocą kwasu siarkowego.

5. Mieszanka według zastrz. 1 — 4, znamienna tym, że zawiera wypełniacze w ilości większej niż 10%, najlepiej w ilości większej niż 15%, np. 20 — 85% ilości kauczuku w mieszance.

Naftolen-Gesellschaft
zur Verwertung
der Rostler-Mehner'schen
Verfahren m. b. H.
Zastępca: inż. B. Müller
rzecznik patentowy