

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48992

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. XI. 1962 (P 100 006)

Pierwszeństwo: _____

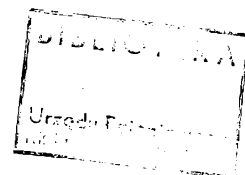
Opublikowano: 20. I. 1965

Kl. ~~39 b, 5/07~~

39 b³, 3/04

MKP C 08 d 3/04

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Stanisław Gibiński, mgr Bogdan Krajewski, mgr inż. Jerzy Kopytowski, mgr inż. Jan Kaczor, inż. Jerzy Wachniew, mgr Stanisław Leśniak, mgr inż. Bolesław Cupiał, Karol Handzlik

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania polimeru polepszającego właściwości wyrobów gumowych

1
Wyroby gumowe z kauczuku syntetycznego mają zbyt małą zdolność klejenia i niekorzystne właściwości dynamiczne, co ogranicza stosowanie kauczuków syntetycznych i zmusza do mieszania kauczuków syntetycznych z kauczukiem naturalnym, aby dla pewnych wyrobów gumowych osiągnąć wymagane specyficzne właściwości. Znane są dodatki o charakterze plastifikatorów, które polepszają w pewnym stopniu właściwości wyrobów gumowych zwłaszcza uzyskanych z mieszanin kauczuku syntetycznego z naturalnym. Jednakże nie jest znany dodatek, który by tak dalece polepszał właściwości wyrobów gumowych, że jego zastosowanie pozwoliłoby na wytwarzanie z samego kauczuku syntetycznego wyrobów o właściwościach, które są w znany sposób uzyskiwane przez dodatek kauczuku naturalnego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego polimeru, który odznacza się cenną właściwością polegającą na tym, że wprowadzony do mieszaniny gumowej jako dodatek w ilości np. kilku procent, wydatnie polepsza właściwość otrzymywanych z niej wyrobów gumowych i pozwala na całkowite wyeliminowanie kauczuku naturalnego z mieszaniny o podstawie kauczuku syntetycznego lub na wydatne zmniejszenie niezbędnej ilości kauczuku naturalnego. Dodatek tego polimeru w szczególności zwiększa zdolność klejenia i poprawia właściwości dynamiczne jak odporność na wielokrotne zginanie, rozdzieranie i rozwarstwianie. Ponadto zwiększa on wydłużenie w chwili zerwa-

nia, praktycznie nie zmniejszając przy tym wytrzymałości.

Polimer według wynalazku otrzymuje się z produktu odpadowego przy wytwarzaniu butadienu. Butadien wytwarza się w znany sposób z etanolu na katalizatorze Lebediewa. Przy rektyfikacji surowego butadienu jak również przy rektyfikacji wykroplin z gazu reakcyjnego po wymyciu z tych wykroplin etanolu, pozostaje jako odpad reszta podestylacyjna. Odpad ten stanowi mieszaninę różnych węglowodorów między innymi piperylenu, heksadienów, wyższych homologów butadienu oraz różnych innych węglowodorów, przeważnie nienasyconych. Dotychczas nie znaleziono pełnego zastosowania dla tego odpadu i przeważnie przeznaczają go na opał. Znana przeróbka tego odpadu drogą polimeryzacji na katalizatorze glinowo-krzemowym, w celu otrzymania namiastki olejów schnących, ma ograniczone zastosowanie i wykorzystuje małą część tego odpadu powstającego w dużych ilościach przy produkcji kauczuków butadienowych. Znane jest wytwarzanie polidienów z tego odpadu a także stosowanie go jako regulatora plastyczności syntetycznego kauczuku butadienowego przy polimeryzacji metalami alkalicznymi. Jedno i drugie zastosowanie nie ma praktycznego znaczenia. Również znane jest z radzieckiego opisu patentowego Nr 113351 przeprowadzanie kopolimeryzacji tych odpadów w roztworze chlorku metylu lub czterochlorku węgla w obecności halogenków metali z butadienem lub styrenem. Otrzymuje się tą drogą twardą kruchą masę, która po dodaniu do kauczu-

ku syntetycznego w ilości do 20% nie pogarsza praktycznie wytrzymałości wulkanizatów, ale bynajmniej nie polepsza ich właściwości.

Stwierdzono, że odpad ten podlega polimeryzacji w obecności kwasu siarkowego. Po odpędzeniu węglowodorów niespolimeryzowanych, pozostaje polimer o postaci gęstej i lepkiej substancji koloru brunatno-zielonego. Budowa chemiczna tego polimeru nie została jeszcze ustalona. Stwierdzono również, że ten sam wynik można otrzymać przy zastosowaniu kwasu fosforowego, co jednak nie jest celowe ze względu na wyższą cenę tego kwasu.

Według wynalazku wyżej opisany odpad przy wytwarzaniu butadienu wprowadza się powoli do zamkniętego emaliowanego lub wyłożonego ołowiem reaktora z mieszałem, zawierającego kwas siarkowy i chłodzi mieszaninę reakcyjną przeponowo, utrzymując założoną stałą temperaturę w granicach 0–50°C. Stężenie stosowanego kwasu siarkowego wynosi 70–96%, a jego ilość 0,2–2,0 części wagowych H_2SO_4 na 1 część odpadu. Zwiększenie stężenia kwasu oraz jego ilości w wymienionych granicach zwiększa stopień polimeryzacji otrzymanego produktu przy stałej temperaturze polimeryzacji. Wybór niższej temperatury reakcji również wpływa na większy stopień polimeryzacji. Wobec powyższego dobór trzech parametrów, którymi są stężenie, ilość kwasu oraz temperatura, pozwala na osiągnięcie pożądanego stopnia polimeryzacji. Na ogół lepsze właściwości mechaniczne otrzymanej gumy uzyskuje się przy zastosowaniu polimeru o wyższym stopniu polimeryzacji. Zbyt wysoki stopień polimeryzacji utrudnia odmycie kwasu siarkowego, zbyt niski powoduje, że guma wykazuje niską temperaturę zapłonu, co przy wielu wyrobach gumowych jest nie wskazane. Wybór pożądanego stopnia polimeryzacji stanowiący kompromis między łatwością wymycia kwasu i właściwościami produktów gumowych, powinien być dokonany indywidualnie dla określonego zastosowania.

Reakcja z kwasem siarkowym przebiega początkowo gwałtownie ze znacznym wydzielaniem ciepła, następnie ilość ciepła wydzielającego się jest coraz mniejsza. Wskaźnikiem przebiegu reakcji jest ilość ośrodka chłodzącego, który musi być doprowadzany dla zachowania stałej temperatury. Z chwilą gdy całkowite zamknięcie przepływu ośrodka chłodzącego nie powoduje wzrostu temperatury, polimeryzacja jest ukończona. Masa reakcyjna stanowi wówczas jedną fazę. W celu oddzielenia kwasu wprowadza się wodę, która powoduje rozwarstwianie. Po usunięciu dolnej fazy ciekłej stanowiącej kwas siarkowy o stężeniu nie przekraczającym 50%, fazę węglowodorową przemywa się parokrotnie wodą, neutralizuje alkaliom i w dalszym ciągu przemywa wodą. Surowy produkt poddaje się destylacji próżniowej z parą wodną w celu odpędzenia niespolimeryzowanych węglowodorów, nie przekraczając temperatury 180°C. Destylację można uważać za ukończoną gdy temperatura zapłonu produktu w reaktorze przekroczy 140°C.

Istnieje możliwość prowadzenia polimeryzacji sposobem ciągłym. Sposób ten polega na cyrkulacji substratów ze stałym dodawaniem do obiegu kwasu siarkowego i opisanego wyżej odpadu powstającego przy rektyfikacji butadienu i odbieraniem części

masy reakcyjnej, przy czym w obiegu niezbędne jest chłodzenie. Odbierana w sposób ciągły część masy reakcyjnej jest kierowana w dalszym ciągu poprzez kolumnę ekstrakcyjną do wymywania kwasu i mieszalnik neutralizujący do destylacji ciągłej.

Kwas siarkowy odebrany z reaktora nadaje się do regeneracji przez zateżnienie.

Przykład. Do reaktora o pojemności 16 m³ zaopatrzonego w mieszało oraz węzownicę chłodzącą, wprowadzono około 4 tony kwasu siarkowego o stężeniu około 85%, a następnie wprowadzano w ciąg trzech godzin około 5 ton pozostałości podestylacyjnej z rektyfikacji surowego butadienu, mieszając cały czas intensywnie i utrzymując temperaturę w granicach 10–15°C. Następnie mieszano w dalszym ciągu około pół godziny aż do stwierdzenia, że ciepło przestało się wydzielać, co świadczyło o ukończeniu polimeryzacji. Mieszaninę reakcyjną zadano zimną wodą w ilości około 2 m³, co spowodowało rozwarstwienie. Po zatrzymaniu mieszała spuszczone dolną fazę ciekłą. Następnie fazę węglowodorową przemyto dwukrotnie stosując po 2 m³ wody, zneutralizowano rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego i przemywano parokrotnie wodą do zaniku alkaliczności. Zawartość reaktora przeprowadzono do urządzenia destylacyjnego. Destylację prowadzono z parą wodną zmniejszając ciśnienie. Przy temperaturze cieczy w kubie 160° i ciśnieniu 55 mm słupa Hg stwierdzono, że ciecz ta wykazuje punkt zapłonu 142°. Wówczas destylację przerwano. Ilość oddestylowanych węglowodorów wyniosła 495 kg. Produkt stanowiący pozostałość podestylacyjną miał ciężar właściwy 0,950, lepkość w 90° 16,1°E, strąty w temperaturze 100° 0,41% i liczbę bromową 150.

W celu wykazania korzystnych właściwości gumy z dodatkiem polimeru otrzymanego sposobem według wynalazku, przygotowano dwie mieszanki gumowe o składzie następującym:

Mieszanka porównawcza

Kauczuk syntetyczny butadienowo-styrenowy znany pod nazwą KER-S 3012 o liczbie defo 1000

	100 cz. wagowych
Stearyna	1 „ „
Ftalan dwubutyłowy	5 „ „
Tlenek cynku	5 „ „
Sadza aktywna CK-4	40 „ „
Przyspieszacz DM-2	2 „ „
Siarka	2 „ „
Neozon D	1 „ „

Mieszanka z polimerem

Wszystkie składniki jak wyżej w tych samych ilościach z tym wyjątkiem, że zamiast 5 części wagowych ftalanu dwubutyłowego, zastosowano 10 części wagowych polimeru otrzymanego sposobem według wynalazku.

Z obu mieszanek wykonano w tych samych warunkach wulkanizaty w celu porównania. Już podczas walcowania mieszaniny, stwierdzono wyższość mieszaniny z dodatkiem nowego polimeru polegającą na zmniejszeniu plastyczności, a mianowicie mieszanina bez dodatku wykazywała liczbę defo

950, a z dodatkiem 740, dzięki czemu mieszanina ta lepiej nadawała się do operacji walcowania, kalandrowania i wytłaczania, wymagając do tych operacji mniejszego zużycia energii elektrycznej. Wyroby gumowe otrzymane z dwóch porcji mieszaniny wykazały następujące różnice w badaniach:

Rodzaj oznaczenia	Wulkanizat z mie- szanki porówna- wczej	Wulkanizat z mie- szanki zawierają- polimer
Wytrzymałość na rozdzieranie w KG/cm ² według Goodricha	31	55
Odporność na wielokrotne zginanie. Ilość zgięć do szczeliny 10 mm według Dc Maha	34.000	120.000
Odporność na zginanie znakozmienne pod kątem 45° (DPG). Ilość cykli do złamania próbki	8.000	11.000
Spajalność w prasie — Rodzaj rozwarstwiania spawu w KG/cm	po linii styku 11—19	nie po linii styku 17—22
Wydłużenie w chwili zerwania w %	620	740

Wyniki badania innych właściwości mechanicznych praktycznie nie różniły się w wulkanizatach otrzymanych z obu mieszanek.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polimeru polepszającego właściwości wyrobów gumowych, znamienny tym, że pozostałość po rektyfikacji surowego butadienu otrzymanego w znany sposób na katalizatorze Lebediewa lub pozostałość po rektyfikacji wykroplin z gazu reakcyjnego w tym procesie poddaje się polimeryzacji w obecności stężonego kwasu siarkowego, następnie oddziela się frakcję węglowodorową, wymywa z niej kwas, neutralizuje ją i odpędza węglowodory niespolimeryzowane przez destylację z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem.