



POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216538

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 17/12

(22) Přihlášeno 25 06 80

(21) (PV 4521-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 07 79
(62 447) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72)

Autor vynálezu

YOUNG RANDALL ALAN ing., MARIETTA (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Způsob inhibice urychlujícího účinku průmyslového oleje pro úpravu vulkanizační nerozpustné síry při výrobě kaučuku na rychlost reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru

1

2

Vynález se týká způsobu inhibice urychlujícího účinku průmyslového oleje pro úpravu vulkanizační nerozpustné síry při výrobě kaučuku na rychlost reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru. Podstata navrženého způsobu spočívá v tom, že se k uvedenému oleji přidá jód v množství dostatečném k inhibici uvedeného urychlujícího účinku uvedeného oleje na rychlost reverze uvedeného nerozpustné síry.

Vynález se týká způsobu inhibice urychlujícího účinku oleje pro úpravu vulkanizační nerozpustné síry při výrobě kaučuku na rychlost reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru.

Nerozpustnou sírou se může definovat síra, která je nerozpustná v sirouhlíku. Tato forma síry má polymerní charakter; polymerové řetězce jsou tvořeny až několika tisíci atomů síry. Na rozdíl od nerozpustné síry má rozpustná síra krystalickou formu.

Většina obchodních druhů nerozpustné síry obsahuje rozpustnou a nerozpustnou síru. V obchodě jsou k dispozici produkty nerozpustné síry s různým obsahem nerozpustné síry.

Nejdůležitějším použitím nerozpustné síry je použití jako vulkanizačního činidla při výrobě kaučuku. V gumárenském průmyslu se síra použije jako síťovadlo (vulkanizační činidlo) pro kaučukové výrobky.

Ačkoliv by rozpustná síra též splnila základní podmínky vulkanizace pro kaučukové výrobky, způsobuje inkluze rozpustné síry v kaučukových směsích těžkosti, které mají za následek vady produktů zhotovených z těchto směsí. Dvěma nejobvyklejšími problémy způsobenými použitím rozpustné síry je „vykvétání“ a „navulkanizování“.

Vykvétání síry je krystalizace síry na povrchu kaučukových výrobků. To je způsobeno migrací síry z vnitřku kaučukového výrobku na povrch. Tento úkaz se objevuje následkem rozpustnosti síry v kaučuku při teplotě mísení (mastikaci); když se směs po mísení ochladí, sníží se hranice rozpustnosti a vytvoří se přesycený roztok pevné látky. Po ochlazení začne síra vypadávat z roztoku pevné látky. Po vypadnutí z roztoku putuje síra k povrchu kaučukového výrobku a krystaluje.

Toto vykvétání síry se stává závažným problémem, protože narušuje přirozenou lepkavost kaučuku ve styčných plochách. Když se sestaví několik vrstev kaučuku k vytvoření pneumatik, řemenů, hadic apod., narušuje vykvétání síry přirozenou kohezi mezi sousedními vrstvami.

Při použití nerozpustné síry nedochází k vykvétání síry. Nerozpustná síra se rozdělí stejnoměrně během míchání (mastikace) do kaučukové směsi, avšak nepřejde do roztoku. Nerozpustná síra je v kaučuku dispergována, přičemž nedochází k její migraci.

Pouze při vulkanizování konečného produktu se přemění nerozpustná síra na rozpustnou a přejde do roztoku a stane se částí vysokopolymerního produktu. Síra se tak stane chemicky vázanou a nemůže po ochlazení kaučukové hmoty vykvést.

Dalším vážným problémem při použití rozpustné síry v kaučukových směsích je navulkanizování. Nastává, když se skladuje nevytvrzená kaučuková směs po úplném sloučení (například smísení, rozemletí atd.). Nevytvrzená kaučuková směs je citlivá na teplotu a tvrzení (například zesílení) může

začít do jisté míry předčasně, jestliže není teplota skladování náležitě kontrolována. Toto je známé jako „navulkanizování“.

Když se použije nerozpustná síra, zadržuje se navulkanizování do okamžiku, kdy přestává být problémem. Protože je nerozpustná síra platná pro reakci pouze když se dosáhne teploty vytvrzování (vulkanizace), nenastává žádná důležitá reakce při nižší teplotě. Při této nižší teplotě zůstává nerozpustná síra pouze jako suspendovaná pevná látka obklopená kaučukem, dokud nenastane vulkanizace.

Vzhledem k tomu, že se dosáhne při použití nerozpustné síry ve srovnání s rozpustnou sírou technického prospěchu, byla věnována velká část technického úsilí rozvoji metody pro výrobu nerozpustné síry. Toto úsilí bylo úspěšné a v současné době je známa řada metod, podle kterých se mohou vyrobit produkty obsahující 90 % nebo více nerozpustné síry.

Nerozpustná forma síry je však bohužel, metastabilní a má tendenci se vrátit během časového úseku na rozpustnou formu. Je typické, že nestabilizovaný sírový produkt mající asi 90 % nerozpustné síry se přemění během asi 20 hodin při teplotě skladování 60 °C na produkt mající pouze 70 až 75 % nerozpustné síry.

Ke zpomalení reverze nerozpustné síry na rozpustnou formu byly vyvinuty četné stabilizátory. Tyto stabilizátory však byly obecně schopné redukovat rychlost reverze asi z 80 %.

Nerozpustná síra se kromě přídavku stabilizátoru ke zpomalení reverze také obvykle upravuje olejem, aby se regulovala tendence síry (často v jemně částicové formě) k vytváření prachu a také, aby se snadněji dispergovala v organických směsích, se kterými se musí smíchat. Produkty nerozpustné síry upravené olejem mohou obsahovat hmotnostně 1 až 30 % oleje a 99 až 70 % síry. Při těchto poměrech zůstanou produkty suché při omaku a může se s nimi zacházet jako se suchým práškem.

Avšak některé oleje mají tendenci zvyšovat rychlost reverze nerozpustné síry, i kdyby byla stabilizována. Mechanismus, podle kterého způsobuje olejová úprava stabilizované nerozpustné síry zvýšení rychlosti reverze, není jasný. Kromě toho je obtížné říci předem, zda jakýkoliv daný průmyslový olej ovlivní nebo neovlivní tímto způsobem stabilizovanou nerozpustnou síru. V nynější praxi se stalo zvykem zkoušet každou dávku oleje tak, že se použije k úpravě malého množství nerozpustné síry, přičemž se jeho vliv na rychlost reverze měří.

Kromě tohoto problému musí výrobci čelit skutečnosti, že olej, který neovlivňuje nepříznivě stabilitu, nemusí vždy být k dispozici. Protože se obecná dostupnost ropných produktů stále snižuje, může se očekávat, že tyto problémy se stanou stále závažnějšími.

Je proto vysoce žádoucí, aby se našel způsob inhibice tendence průmyslových olejů k urychlování rychlosti reverze nerozpustné síry. S touto dostupnou metodou by se mohlo použít větší množství různých olejů pro olejovou úpravu síry a rozšířily by se největší zdroje dodávky těchto olejů.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob inhibic a urychlujícího účinku průmyslového oleje pro úpravu vulkanizační nerozpustné síry při výrobě kaučuku na rychlost reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru, jakož podstata spočívá v tom, že se k uvedenému oleji přidá jod, v množství dostatečném k inhibici uvedeného urychlujícího účinku uvedeného oleje na rychlost reverze uvedeného nerozpustné síry.

Jako jodu se použije elementárního jodu.

Jako nerozpustné síry se použije stabilizované nerozpustné síry.

Jako nerozpustné síry se použije síry obsahující 1 až 30 % oleje.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se mohou použít pro úpravu nerozpustné síry různé druhy průmyslových olejů, aniž by byla ovlivněna rychlost reverze nerozpustné síry na rozpustnou formu.

Způsob podle vynálezu je metoda, která ovlivňuje destabilizační charakteristiku oleje vzhledem k nerozpustné síře. Stabilita nerozpustné síry, která se upravuje olejem podle vynálezu, zůstane tak stejná, jako kdyby se neupravovala olejem.

Způsob podle vynálezu je odlišný od postupu uvedeného v patentu USA č. 2 061 185, ve kterém se smíchá jod se sírou a vyrobí se produkt, který neteče, i když se skladuje za vlhkých podmínek; a od postupu uveřejněného v patentu USA č. 2 460 365 kde se síra upravuje halogenem, aby se stabilizovala.

Vynález se týká inhibice nebo omezení urychlování reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru, způsobeného olejovou úpravou síry. Vynález se neprovádí za účelem zvýšení stability nerozpustné síry, nýbrž za účelem udržení stability blízké původní hranici při olejové úpravě síry.

Při provádění způsobu podle vynálezu se přimíchá malé množství jodu do oleje, který se má použít k úpravě. Požadované množství jodu se obecně pohybuje v rozmezí 1 až 200 mg na litr oleje a s výhodou 5 až 100 mg na litr.

Skutečné množství použitého jodu se mění podle různých faktorů. Základním požadavkem je samozřejmě, aby se použilo k účinné úpravě olejem dostatečné množství jodu. Toto se může měnit od jednoho oleje k druhému a minimální účinné množství požadované pro jakýkoliv jednotlivý olej se může stanovit malou pokusnou stupnicí. Na druhé straně, jestliže se použije příliš mnoho jodu, olej může změnit barvu a stane se proto nevhodným pro mnohé aplikace. Například, kde je důležité, aby zůstal připravený kaučukový produkt bezbarvý, musí

se dbát na to, aby jednotlivé složky přidávané do kaučukové směsi neovlivňovaly jeho barvu. Je dobře stanovit specifické množství jodu, který se má použít ve výše daném rozmezí, aby se dosáhlo žádané účinnosti, a to i vzhledem k požadavkům na barvu finálního kaučuku.

Jod se může smíchat s olejem za použití standardní techniky. Například se může požadované množství jodu přidat přímo k oleji a dostatečně smíchat s olejem k zajištění rovnoměrného rozdělení jodu v oleji, nebo se může jod nejprve rozpustit v malém množství vhodného rozpouštědla a přidat k oleji jako roztok. Když se přidá jod přímo k oleji, může se přidat a smíchat při okolní teplotě, protože jod je snadno rozpustný v oleji.

Rozpouštědla, která se mohou použít pro tento účel, zahrnují například chloroform, benzen nebo olej. Tyto roztoky se mohou připravit v koncentracích v rozmezí 1 až 100 g/l roztoku, s výhodou 10 až 20 g jodu/l roztoku. Při nepřetržitém provádění způsobu podle vynálezu se může roztok jodu vstříkovat do tekoucího proudu oleje, který se má upravovat. V této situaci je samozřejmě výhodné, když je proud oleje v turbulентním proudění, aby se urychlovalo stejnoměrné míchání jodu v oleji.

Při úpravě oleje jodem způsobem podle vynálezu se dosáhne účinku jodu na olej v podstatě okamžitě při styku jodu s olejem. Proto se nemusí určovat skutečná doba zdržení. Účinek je úplný a olej je schopný pro použití při úpravě síry po vytvoření homogenního roztoku jodu v oleji.

Oleje, které se upravují způsobem podle vynálezu, jsou oleje, které se používají při olejové úpravě síry. Tyto oleje zahrnují obecně průmyslové naftenické oleje, které jsou světlé barvy a mají kinematickou viskozitu v rozmezí 0,075 až 0,54 cm²/s při 55,5° Celsia, s výhodou 0,21 cm²/s.

Je nutno poznamenat, že všechny průmyslové oleje použité při olejové úpravě síry nezpůsobují urychlení rychlosti reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru. Některé průmyslové oleje se mohou použít bez nepříznivého ovlivnění stability síry, která se má upravovat. Když se tyto oleje použijí, není zapotřebí je upravovat způsobem podle vynálezu.

Není však známá metoda, podle které by se mohlo odhadnout, zda olej způsobuje nebo nezpůsobuje urychlení rychlosti reverze. Proto se požaduje skutečné experimentální stanovení, zda olej reverzi urychluje či nikoliv a zda je tedy nezbytné olej upravovat či nikoliv.

Když byl olej upraven jodem způsobem podle vynálezu, může se smíchat s nerozpustnou sírou za použití standardní mísecí techniky.

Smíšení síry a oleje podle vynálezu se provádí stejným způsobem jako při úpravě síry olejem, který se neupravoval jodem.

Úprava oleje jodem nemá účinek na zbylé výrobní stupně s výjimkou, že inhibuje urychlení rychlosti reverze síry způsobené olejem.

Síra, se kterou se mísí olej, je nerozpustná síra, obvykle obsahující hmotnostně 90 procent nebo více polymerní (nerozpustné) síry; zbytek je tvořen krystalickou (rozpustnou) sírou. Síra je obvykle ve formě velmi jemného prášku majícího průměrnou velikost částic asi 3 μ m. Se sírou, která není upravena olejem, se těžko manipuluje, protože může tvořit jemný prach, který může způsobovat kontaminaci pracovního prostředí. Olejová úprava síry obecně zmírňuje závažnost tohoto problému.

Síra a olej se důkladně smíchají dohromady za použití zařízení určeného pro mísení prášků a kapalin. Míchání se uskutečňuje buď přetržitým, nebo nepřetržitým způsobem za použití dobře známé techniky a může se provádět při teplotě okolí.

Relativní množství síry a oleje, která se mísí, jsou obecně taková, aby se vyrobil konečný produkt upravený olejem mající 1 až 30 % oleje.

Způsob podle vynálezu podrobněji objas-

ňují následující příklady. Všechny díly a procenta jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

Vzorek obchodně připravené stabilizované síry měl hmotnostní obsah nerozpustné síry 92,8 %. Jedna část síry se nechala jako kontrola, druhá část se upravila obchodně dostupným průmyslovým olejem a třetí část se upravila stejným průmyslovým olejem, ke kterému bylo přidáno 15 mg/l chloru.

Olejová úprava spočívala v umístění 5 g síry do kelímku a potom se přidalo do kelímku obsahujícího síru 20 ml oleje.

Kontrolní vzorek se také umístil do kelímku, ale nepřidal se žádný olej.

Každý kelímek se potom utěsnil v baňce, která se potom umístila po čtyři hodiny při 60 °C do sušárny s konstantní teplotou. Vzorky se potom odstranily ze sušárny, promyly sirouhlíkem k odstranění rozpustné síry a stanovilo se množství nerozpustné síry zbylé v každém vzorku.

Výsledky jsou uvedeny níže:

Vzorek	Množství nerozpustné síry (%) původně	Množství nerozpustné síry (%) po 4 h při 60 °C
Kontrola	92,8	92,4
Upraveno olejem		91,2
Upraveno olejem ke kterému byl přidán chlor		91,0

Tyto výsledky demonstrují, že olejová úprava má destabilizující účinek na síru a že chlor neinhibuje destabilizační tendenci oleje.

Příklad 2

Použil se stejný postup jako v příkladu 1 ke stanovení účinku úpravy oleje bromem nebo jodem. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Vzorek	Množství nerozpustné síry (%) původně	Množství nerozpustné síry (%) po 4 h při 60 °C
Kontrola	93,41	92,68
Kontrola	93,41	92,67
Upraveno olejem	—	91,87
Upraveno olejem	—	91,84
Upraveno olejem	—	91,78
Upraveno olejem	—	91,85
Upraveno olejem, ke kterému byl přidán brom		91,98
Upraveno olejem, ke kterému byl přidán brom		92,02
Upraveno olejem, ke kterému byl přidán jod		92,64
Upraveno olejem, ke kterému byl přidán jod		92,70

Síra upravovaná olejem, který neobsahoval ani brom ani jod byla méně stabilní než síra, která nebyla upravována olejem. Přídavek bromu k oleji použitému při úpravě síry neměl žádný podstatný účinek na tendenci oleje destabilizovat síru.

Síra upravovaná olejem, ke kterému byl přidán jod, měla však v podstatě stejnou stabilitu jako kontrolní vzorky, které nebyly upravovány olejem. Destabilizující tendence oleje byla v podstatě neutralizována jodem.

Vzorek	Množství nerozpustné síry (%) původně	Množství nerozpustné síry (%) po 4 h při 60 °C
Kontrola	87,8	85,91
Upraveno olejem		71,48
Upraveno olejem ke kterému byl přidán jod		77,01

Tyto výsledky ukazují, že olejová úprava urychlovala rychlost reverze nerozpustné síry, avšak přídavek jodu k oleji inhiboval jeho tendenci urychlovat rychlost reverze nerozpustné síry.

Účinek oleje a jodu byl v tomto příkladu podstatně více prokázán než v předchozích příkladech, protože v tomto příkladu byla použita nestabilizovaná síra, zatímco v předchozích příkladech byla použita stabilizovaná síra.

Množství jodu (mg jodu/l oleje)	Množství nerozpustné síry (%) původně	Množství nerozpustné síry (%) po 4 h při 60 °C
0 (kontrola)	94,5	87,3
10		91,9
30		91,8
70		92,4
0 (kontrola)	94,5	85,2
100		92,1
150		92,2
200		92,1
0 (kontrola)	94,5	90,6
5		92,2
10		92,9
15		92,7
20		93,0
25		92,0
0 (kontrola)	94,7	82,9
5		86,2
10		85,7
15		84,5
20		87,4
25		89,8

Tyto výsledky ukazují, že pouze 5 mg jodu na litr oleje podstatně ovlivní tendenci oleje urychlovat rychlost reverze nerozpustné síry.

To demonstduje, že jod je účinný při inhibici urychlujícího účinku oleje na rychlost reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru.

Příklad 3

Stejný postup jako v předešlých příkladech se použil ke stanovení účinku, že úprava oleje jodem působí na tendenci oleje destabilizovat síru. Výsledky jsou uvedeny v následujícím:

Příklad 4

Bylo použito stejného postupu jako v předchozích příkladech ke stanovení účinku olejů, které byly upravovány různými množstvími jodu, na stabilitu stabilizované síry. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Je možno říci, že metoda podle vynálezu je účinná k inhibici urychlujícího účinku průmyslových olejů pro výrobu kaučuku na reverzi nerozpustné síry na rozpustnou síru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob inhibice urychlujícího účinku průmyslového oleje pro úpravu vulkanizační nerozpustné síry při výrobě kaučuku na rychlost reverze nerozpustné síry na rozpustnou síru, vyznačený tím, že se k uvedenému oleji přidá jod v množství dostatečném k inhibici uvedeného urychlujícího účinku uvedeného oleje na rychlost reverze uvedeně nerozpustné síry.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako jodu použije elementárního jodu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako nerozpustné síry použije stabilizované nerozpustné síry.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako nerozpustné síry použije síry obsahující 1 až 30 % oleje.