

5 czerwca 1931 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13503.

Kl. ~~39 a 42~~

Helsingborgs Gummifabriks Aktiebolag
(Helsingborg, Szwecja).

39 b 10

C08C 17/38

Sposób regeneracji wulkanizowanego kauczuku.

Zgłoszono 15 stycznia 1930 r.

Udzielono 8 kwietnia 1931 r.

Niniejszy wynalazek dotyczy regeneracji wulkanizowanego kauczuku w sposób znamienny głównie tem, iż do przerabiania go na produkt, który równie jak surowy kauczuk daje się formować i wulkanizować, używa się rtęci lub jej związku, jako katalizatora. Ta regeneracja kauczuku może zresztą odbywać się w znany sposób pod działaniem ciepła lub mechanicznej obróbki, albo obu tych czynników, natomiast zbędne są przy niej silne chemiczne środki, jak skoncentrowane ługi lub kwasy.

Wynalazek ma zwłaszcza na celu taki sposób regeneracji, który nie będąc droższy, niż dotychczas używane zabiegi, dawałby produkt o wyższej dobroci. Przy

regeneracji bowiem kauczuku według dotychczas stosowanych sposobów, np. pod działaniem ługów, otrzymuje się wprawdzie produkt, który do pewnego stopnia posiada własności pierwotnego surowego kauczuku, jednakże po ponownej wulkanizacji własności jego są znacznie zmniejszone w porównaniu z produktem wytworzonym przez wulkanizację odpowiedniej surowej mieszaniny, zawierającej surowy kauczuk w miejsce kauczuku regenerowanego. Przyczyny tego znacznego obniżenia się dobroci są następujące.

Jeżeli przyjąć, że najbardziej wartościową własność kauczuku, a mianowicie jego elastyczność, zależy od większego lub

mniejszego zespolenia cząsteczek i wielocząsteczkowości (polimeryzacji) i że zadanie siarki podczas wulkanizowania polega na zwiększeniu i utrwaleniu zespolenia i polimeryzacji, które to stany najbardziej są posunięte w wulkanizowanym kauczuku, mniej w surowym w jego pierwotnym stanie, a jeszcze mniej w surowym, który się stał plastycznym wskutek mechanicznych zabiegów lub tym podobnych, to wartość regenerowanego kauczuku odnośnie celów, które się osiąga przez wulkanizację, zależeć musi częściowo od zawartości składników, które podczas wulkanizacji rzeczywiście mogą się zespolać i polimeryzować, częściowo od zdolności składników, które w tym stanie przetrwały do ponownego zespolenia cząsteczek i polimeryzacji, jak również od własności powstałego przy tem produktu. Przy regeneracji zapomocą silnych chemicznych środków zachodzi częściowo cofnięcie się zespolenia cząsteczek i polimeryzacji, co do pewnego stopnia jest pożądane, częściowo zaś chemiczna przemiana składników zdolnych podczas wulkanizacji ulega zespoleniu cząsteczek i polimeryzacji, która to przemiana jest niepożądana, lecz niedająca się uniknąć przypuszczalnie na skutek działania skoncentrowanych środków chemicznych.

Zadanie więc niniejszego wynalazku polega, ściślej biorąc, na tem, by zmniejszenie zespolenia cząsteczek i depolimeryzację przeprowadzić w łagodniejszej formie tak, aby z jednej strony nie posunęły się dalej niż to jest pożądane, z drugiej zaś by nie doprowadzały wcale, lub w możliwie najmniejszym stopniu, do rozpadania się lub przemieszczania składników, posiadających zdolności polimeryzacji i zespolenia cząsteczek (względnie zmniejszenia zespolenia i depolimeryzacji). Osiąga się to według wynalazku przez zabieg prawdopodobnie katalitycznej natury, a mianowicie okazało się, iż dodanie rtęci

metalicznej lub jej związku do wulkanizowanego kauczuku powoduje w nim katalitycznie wzmożenie się depolimeryzacji i zmniejszenie zespolenia cząsteczek.

W patencie niemieckim Nr 75063 podano sposób, przy którym używa się metali, mogących się bezpośrednio łączyć z siarką wulkanizowanego kauczuku, wskutek czego zachodzi odwulkanizowanie. Wśród nadających się do tego celu metali wymieniono tam i rtęć. Według tego sposobu ogrzewa się kauczuk wraz z metalem w obecności rozpuszczalnika, wskutek czego wytworzony siarczek metalu zostaje wytrącony z roztworu, a kauczuk pozbawiony siarki pozostaje w roztworze i może być otrzymany zpowrotem przez odparowanie rozpuszczalnika.

Jednakże przy tym znanym sposobie stosuje się metal w ilości, która czysto stechiometrycznie potrzebna jest do strącenia wszystkiej siarki (tylko bardzo niewielka jej ilość może pozostać w kauczuku), następuje więc „odsiarkowanie” kauczuku. Natomiast według niniejszego wynalazku dzięki katalitycznej naturze procesu używa się mniejszej ilości metalu niż ta, która jest stechiometrycznie potrzebna do strącenia najistotniejszej części siarki zawartej w kauczuku, a metal, którego się używa, jest zupełnie określony: jest to mianowicie rtęć, gdyż nie każdy metal łączący się bezpośrednio z siarką na siarczek nadaje się do tego sposobu. Poza tem, rtęć można stosować równie dobrze metaliczną, jak w postaci związku rtęci.

Następnie okazało się, że do przeprowadzenia niniejszego sposobu wystarcza bardzo niewielka ilość rtęci metalicznej lub jej związku. I tak, w wielu wypadkach okazała się najodpowiedniejsza ilość rtęci wynosząca około 0.5% (licząc w stosunku do wagi wulkanizowanego kauczuku). Według wynalazku nie potrzeba usuwać siarki z wulkanizowanego kauczuku, by mu przywrócić własności znamionujące kau-

czuk surowy, czyli jego plastyczność lub zdolność do robienia go plastycznym i do wulkanizowania go. Również nie potrzeba usuwać z niego rtęci przed poddaniem go ponownej wulkanizacji, gdyż jak się zdaje rtęć metaliczna, względnie jej związek, staje się w ciągu zabiegu stopniowo nieczynna, zapewne wskutek całkowitej lub częściowej przemiany w siarczek, który pozostaje w masie kauczukowej. Nie powoduje to jednak istotnego odsiarkowania kauczuku, gdyż rtęć obecna jest w ilości nawet w przybliżeniu do tego niewystarczającej.

Gdy wspomniano powyżej o tem, że rtęć metaliczna, względnie związek rtęci wywiera katalityczne działanie na przemianę wulkanizowanego kauczuku w postać, dającą się uczynić plastyczną i wulkanizować, powiedzenie to, nie przesadzając w niczem zasad tego procesu, stwierdza tylko, że proces ten jest tego rodzaju, iż powoduje go taka ilość rtęci, która nie odpowiada stechiometrycznie ilości siarki, która spowodowała przeciwny proces wulkanizację.

Z poczynionych doświadczeń wynika, że cechą zmienną sposobu regeneracji według niniejszego wynalazku jest dodanie do kauczuku rtęci w jakiegokolwiek postaci, podczas gdy sam zabieg może być przeprowadzony rozmaicie.

Sposób dodania rtęci, względnie jej związków, może być bardzo rozmaity. Można więc domieszać rtęć metaliczną, albo też jako emulsję lub zawiesinę jakiegobądź rodzaju, albo wreszcie zmieszaną z innymi ciałami. Przy użyciu płynnej metalicznej rtęci można ją mieszać z wulkanizowanym kauczukiem w gniotowniku walcowym lub rozdrabniaczu, przyczem rtęć rozdziela się łatwo w masie kauczuku. Dla przykładu zastosowania rtęci w metalicznej postaci można przytoczyć, że rtęć, w sposób zresztą dobrze znany, może wytworzyć w wodzie lub w innej cieczy płyn-

ną lub ciastowatą emulsję, albo zawiesinę, którą można domieszać do kauczuku podczas jego rozproszkiwania, np. w gniotowniku walcowym, lub rozdrabniaczu.

Zamiast rtęci w postaci metalicznej można użyć jakiegokolwiek jej związku, który dodaje się albo w suchej postaci, albo też w roztworze. W tym ostatnim wypadku stosuje się jako rozpuszczalnik wodę albo inne ciecze, jak np. organiczne rozpuszczalniki, jak alkohol czy chloroform, w których rozmaite związki rtęci, zwłaszcza organiczne łatwo się rozpuszczają. Także i połączenia rtęci, podobnie jak rtęć metaliczna, mogą być zastosowane w postaci emulsji lub zawiesiny w jakimkolwiek płynie.

Po dodaniu rtęci należy ułatwić jej działanie. Można tego dokonać w najrozmaitszy sposób, ponieważ zaś nie są tu potrzebne ani wysoka temperatura, ani ciśnienie, ani silne środki chemiczne, proces ten odbywać się może w najbardziej oszczędzających kauczuk warunkach. Dobrze jest jednak przy tem podwyższyć do pewnych granic temperaturę, gdyż wraz z nią wzrasta szybkość reakcji. Następnie mechaniczne zabiegi, jak walcowanie lub rozgniatanie w rozdrabniaczu chociaż niekonieczne, to jednak w większości wypadków są pożądane.

Można też np. kauczuk zmieszany z rtęcią, względnie jej związkami, zostawić na jakiś czas w stosownej temperaturze, by dać rtęci możność wywarcia swego wpływu, przyczem czas do tego potrzebny i najodpowiedniejszą temperaturę ustala się drogą prób. Powstałą masę poddaje się następnie mechanicznej obróbce, aż stanie się w dostatecznym stopniu spoistą i plastyczną. Zamiast powyższego postępowania można działanie rtęci połączyć od razu z mechanicznem obrabianiem, przyczem to ostatnie tak długo się uskutecznia, aż kauczuk zrobi się spoistym i osiągnie pożądaną plastyczność. Wreszcie można

działać rtęcią na kaczek w rozpuszczonym stanie, a wtedy pozostawia się tylko roztwór przy stosownej temperaturze tak długo, dopóki nie odzyska zpowrotem własności niewulkanizowanego kauczuku.

Szczegóły niniejszego wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady sposobów jego zastosowania.

Przykład 1. Odpadki wulkanizowanego kauczuku rozgnięta się na mniej lub więcej drobny proszek, i rozgnieciony produkt umieszcza się w drewnianym naczyniu, zaopatrzonym w mieszadło. Następnie dodaje się roztworu azotanu rtęci w mocno rozcieńczonym kwasie azotowym, przy czem ten ostatni może być np. półnormalnym i zawierać azotan rtęci w takiej koncentracji, aby po dodaniu płynu tyle, ile trzeba do zwilżenia równomiernego całej masy kauczuku, ilość użytej rtęci wynosiła około 0.5% wagi kauczuku w stanie suchym. Po dodaniu roztworu soli rtęciowej, wstawia się masę kauczukową do suszarki, gdzie wysusza się ją przy 100—105°C. Jeżeli suszenie przeprowadza się przy tej temperaturze, to rtęć działa już przy suszeniu w takim stopniu, że proszek kauczukowy częściowo się rozpyla. Następnie wyjmuje się kauczuk z suszarki i umieszcza w gniotowniku, w którym obrabia się go tak, jak przy zwyczajnem postępowaniu z surowym kauczukiem, dopóki nie powstanie plastyczna masa. Masę tę przechowuje się do późniejszego użycia, albo też od razu podczas obrabiania w gniotowniku dodaje się potrzebne zwykle przy sporządzaniu surowej mieszaniny stosowane dodatki. Z tak otrzymanej mieszaniny można znów sporządzić zapomocą kalandra płyty kauczukowe i inne wyroby, poczem można je wulkanizować w zwykły sposób.

Dla przyspieszenia przeróbki w gniotowniku dobrze jest dodać pewną ilość surowego kauczuku.

Jakie materiały należy domieszać do

regenerowanego produktu, aby otrzymać nową surową mieszaninę, to zależy do pewnego stopnia od rodzaju wulkanizowanego kauczuku, którego się do przerobienia użyło, zwykle jednak zarówno przygotowanie do wulkanizowania, jak i sam ten zabieg przeprowadza się w zupełnie taki sam sposób, jak przy użyciu surowego kauczuku.

Przykład 2. Wulkanizowany kauczuk rozgnięta się w sposób podany w przykładzie 1, poczem dodaje się na ciepłym walcu trochę metalicznej rtęci, lub nierozpuszczonej soli rtęciowej. Po skończonem mieszanii odstawia się mieszaninę na kilka godzin, przy odpowiednio podwyższonej temperaturze, poczem poddaje się znów obróbce w gniotowniku walcowym, przy czem dobrze jest dodać nieco surowego kauczuku, dopóki nie wytworzy się plastyczna masa.

Zamiast mieszaninę odstawiać, można całą reakcję przeprowadzić wprost w gniotowniku, przy czem zabieg ten musi być tak długo stosowany, dopóki nie otrzyma się plastycznego produktu, który ma takie same własności i możliwości zastosowania, jak w przykładzie 1.

Z powyższych przykładów widać, że sposób według wynalazku może mieć najrozmaitsze odmiany. Temperatura może być utrzymywana podczas całego zabiegu poniżej temperatur koniecznych przy większości znanych metod regeneracyjnych i w żadnym okresie postępowania nie potrzeba używać silnych środków chemicznych, gdyż przeciwnie sposób niniejszy przeprowadza się bez użycia innych dodatków, jak tylko rtęci lub jej połączeń.

Wykonanie tego sposobu nie jest również związane z koniecznością używania specjalnych urządzeń, zastosować bowiem można przy nim dowolne urządzenia, zarówno do dodawania rtęci lub jej związków, jak i do ewentualnego ogrzewania i mechanicznej obróbki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób regenerowania wulkanizowanego kauczuku, znamieny tem, że do kauczuku, przed lub po mechanicznem usunięciu ewentualnych wkładek płóciennych lub innych obcych materiałów i równocześnie po odpowiedniem mechanicznem rozdrobnieniu, dodaje się taką ilość rtęci metalicznej lub jej związku, która jest niewystarczającą do wytworzenia związku z całą ilością siarki, zawartej w postaci wolnej lub związanej w wulkanizowanym kauczuku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że obróbkę rtęcią przeprowadza się przy zastosowaniu ciepła lub mechanicznej obróbki.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że dodawanie rtęci odbywa się drogą domieszania rtęci metalicznej lub

jej związku podczas obrabiania kauczuku w gniotowniku lub rozdrabniaczu.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że używa się ilości rtęci metalicznej lub jej związku, odpowiadającej około 0,5% Hg w stosunku do wagi wulkanizowanego kauczuku.

5. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że używa się związku rtęci w roztworze.

6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tem, że używa się soli rtęci organicznego lub nieorganicznego kwasu.

7. Sposób według zastrz. 5, znamieny tem, że używa się związku rtęci w wodnym roztworze.

Helsingborgs Gummifabriks
Aktiebolag.

Zastępca: Dr. techn. A. Bolland,
rzecznik patentowy.