

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

72 600

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.10.1968 (P. 129 838)

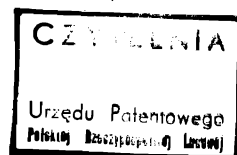
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 26.10.1974

Kl. 39b³, 1/09

MKP C08d 1/09



Twórcy wynalazku: Maria Rajkiewicz, Lubomir Tokarzewski, Tadeusz Kuśnierz,
Bogdan Krajewski, Jerzy Sachajdak, Marian Starzak, Edward Grzywa

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”,
Oświęcim (Polska)

Sposób otrzymywania lateksu kauczukowego o dużych cząstkach w zakresie od 1500 Å do 5000 Å

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania lateksu kauczukowego o dużych cząstkach, przez polimeryzację butadienu 1,3 lub jego mieszanin z innymi monomerami.

Znane sposoby otrzymywania lateksów butadienowo-styrenowych przy użyciu mieszaniny emulgatorów jonowych z niejonowymi pozwalają na otrzymywanie lateksów o poprawionej chemoodporności i niewielkiej zmianie w wielkościach cząstek w porównaniu z lateksami otrzymywanymi przy zastosowaniu samych emulgatorów niejonowych lub jonowych. I tak, stosując w polimeryzacji emulgatory anionowe, można uzyskać wielkość cząstek rzędu 500–1100 Å. Zastosowanie opisanych w literaturze mieszanin emulgatorów anionowych z niejonowymi pozwoliło uzyskać lateks o cząstkach nieznacznie większych.

Wynalazek dotyczy polimeryzacji lateksów przy użyciu mieszaniny pewnych typów emulgatorów anionowych o bardzo silnie ujemnym potencjale desorpcji (poniżej -1,3) z emulgatorami niejonowymi, które dają nie spodziewanie wielki efekt wzrostu cząstek regulowany od 1500 Å do 5000 Å i więcej.

Dla szerokiego zastosowania w przemyśle elastomerów w postaci lateksów, niezbędna jest zawartość w lateksie ponad 50% polimeru, a częstokroć wymagania te przekraczają 60%. Przy tak wysokim stężeniu, lateks winien zachować swoją płynność w warunkach temperatury około 20°C, czyli posiadać lepkość poniżej 1000 cP.

Lepkość lateksu przy określonym stężeniu polimeru jest funkcją dyspersyjności zawartego polimeru. Dla zachowania płynności przy stężeniu 50–60% polimeru, średnia wielkość cząstek winna wynosić nie mniej niż 1500 Å, gdy tymczasem w konwencjonalnej metodzie otrzymywania elastomerów drogą polimeryzacji emulsyjnej otrzymuje się cząstki polimerów o średniej wielkości zaledwie 400 do 800 Å.

Według znanych sposobów lateks o dużych cząsteczkach wytwarzany jest przez polimeryzację emulsyjną monomerów, prowadzoną w obecności niewielkich ilości wody i emulgatora. Proces polimeryzacji przebiega w czasie od 50 do 70 godzin, a otrzymany lateks zawiera cząstki o średniej wielkości około 1600 Å. Polimeryzacja zachodzi w stosunkowo małej ilości cząstek, których rozmiar stopniowo wzrasta, w wyniku polimeryzacji i pęcznienia od dopływających do cząstek monomerów. Po osiągnięciu wielkości krytycznej, kiedy pokrycie cząstek ochronnym emulgatorem jest niedostateczne, następuje aglomeracja cząstek. Ta autoaglomeracja nastę-

puje najczęściej przy 35–45% konwersji, z równoczesnym, bardzo istotnym zmniejszeniem szybkości polimeryzacji. Proces autoaglomeracji jest niekontrolowany i zależy od wielu czynników.

Znany jest szereg innych sposobów otrzymywania bezpośrednio w polimeryzacji dużych cząstek i wysokiego stężenia polimeru w lateksie. We wszystkich tych sposobach polimeryzacja zachodzi w stosunkowo małej ilości cząstek, które rosną do dużych rozmiarów przy tym samym stężeniu polimeru w lateksie. W konsekwencji szybkość polimeryzacji jest znacznie mniejsza, aniżeli przy dużej ilości małych cząstek, ze względu na mniejszą ilość aktywnych ośrodków polimeryzacji.

Z powyższych powodów wygodniej było otrzymać małe cząstki 400–800 Å w procesie szybkiej polimeryzacji, następnie zwiększyć ich rozmiar i stężenie lateksu. Znany jest szereg metod zwiększenia wielkości cząstek polimeru po zakończeniu polimeryzacji. Wszystkie te metody opierają się na destabilizacji ochronnego układu koloidalnego, aby spowodować kontrolowaną aglomerację cząstek polimeru.

Destabilizacja koloidu ochronnego może nastąpić już w wyniku dodania dużej ilości rozpuszczalnika kauczuku, powodującego zwiększenie objętości i powierzchni cząstek. Wadą tej metody jest konieczność oddestylowania rozpuszczalnika.

Szerokie praktyczne zastosowanie znalazła metoda aglomeracji cząstek przez obniżenie, w ściśle kontrolowanych warunkach, temperatury lateksu znacznie poniżej zera. Sposób ten daje lateks o dobrych właściwościach, lecz jego wadą jest wysoki koszt energii dla ochłodzenia a następnie ogrzania lateksu.

W ostatnich latach ukazało się wiele patentów proponujących metodę aglomeracji chemicznej, która zachodzi pod wpływem małej ilości rozpuszczalnych w wodzie, koloidalnie aktywnych związków wysokocząsteczkowych, takich jak polialkohol winylowy, poliwinylowy eter metylowy, sam lub w połączeniu z elektrolitami.

Metody aglomeracji cząstek polimeru w lateksie po zakończeniu polimeryzacji nie są przydatne dla zwiększenia rozmiaru cząstek polimerów posiadających wyższą temperaturę przemiany drugiego rzędu, aniżeli typowe elastomery. Do tego typu polimerów należy kopolimer butadienu ze styrenem o zawartości tego ostatniego powyżej 40%.

Metoda będąca przedmiotem wynalazku jest pozbawiona opisanych wad znanych metod.

Sposób wytwarzania syntetycznych lateksów elastomerów o dużych cząstkach, według wynalazku, polega na polimeryzacji butadienu 1,3 lub jego mieszaniny ze styrenem w obecności inicjatorów polimeryzacji i mieszaniny emulgatora anionowego z emulgatorem niejonowym. Najlepszymi emulgatorami niejonowymi okazały się produkty kondensacji kwasów tłuszczowych, alkoholi tłuszczowych lub amidów kwasów tłuszczowych z tlenkiem etylenu. Ilość emulgatora niejonowego powinna wynosić 0,1 do 10 części wagowych na każde 100 części wagowych wyjściowych monomerów. W polimeryzacji stosuje się zwykle 0,1 do 10 części wagowych anionowego środka powierzchniowo-czynnego lub mieszaniny takich środków na 100 części wagowych monomerów. Najlepszymi emulgatorami anionowymi, które mogą być używane łącznie z pewnymi typami emulgatorów niejonowych okazały się emulgatory charakteryzujące się silnie ujemnym potencjałem desorpcji. Można tu podać dla przykładu alkiloarylosulfoniany sodu, dwubutyloaftalenosulfonian sodu (tzw. „nekal”). W procesie polimeryzacji można stosować ponadto elektrolity, które wpływają również na wzrost wielkości cząstek polimeru w lateksie, niemniej przy większych ilościach powodują powstawanie koagulum oraz monomery modyfikujące. Elektrolitami, stosowanymi w ilości 0,1 do 2 części wagowych na każde 100 części wagowych polimerizowanych monomerów, mogą być sole: potasu, sodu, amonu, kwasów: węglowego, octowego, siarkowego, solnego, azotowego lub fosforowego. Przykładem dającym się zastosować soli są: chlorek sodowy, chlorek potasowy, siarczan sodowy, węglan amonowy, kwaśny węglan amonowy, węglan sodowy, fosforan trójsodowy. Jako monomery modyfikujące stosuje się kwasy karboksylowe, aldehydy oraz amidy kwasów tłuszczowych.

Temperatura polimeryzacji nie jest decydująca i może wynosić 5–70°C, w zależności od zastosowanego inicjatora polimeryzacji. Czas polimeryzacji wybiera się w zależności od wymaganego przereagowania monomerów w granicach od 10 do 20 godzin. Polimeryzację można prowadzić do dowolnego stopnia przereagowania monomerów powyżej 50% a następnie, po oddestylowaniu nieprzereagowanych monomerów, zatężyć, przez odparowanie wody do zawartości 60–70% suchej substancji lub prowadzić do praktycznie całkowitego przereagowania monomerów, uzyskując lateks o stężeniu 50–65% bez konieczności zatężania.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się w procesie polimeryzacji lateks o średnicy cząstek 1500 do 5000 Å i większej, a więc znacznie większych aniżeli podobny lateks bez emulgatora niejonowego i o lepkości 50–1000 cP.

Lateks według wynalazku może znaleźć zastosowanie w produkcji farb emulsyjnych, do podklejania dywanów oraz w przemyśle papierniczym dla polepszenia jakości papieru i produkcji gumy piankowej.

P r z y k ł a d I. Do autoklawu stalowego zaopatrzonego w mieszadło i urządzenie do podgrzewania i chłodzenia zawartości autoklawu, załadowuje się roztwór wodny technicznego dwubutyloaftalenosulfonianu sodu,

roztwór wodny produktu kondensacji 1 mola alkoholu oleinowego z 18 molami tlenu etylenu o nazwie handlowej oleol 18, wodny roztwór nadsiarczany potasu, styren z rozpuszczonym w nim merkaptanem dodecylowym i hydronadtlenkiem pinanu, następnie butadien. Ilości załadowane podano w gramach:

woda	900
dwubutylonaftalenosulfonian sodu (nekal)	20
oleol 18	5
nadsiarczan potasu	4
wodoronadtlenek pinanu	1
merkaptan dodecylowy	1
styren	600
butadien	400

Po załadowaniu wszystkich składników, zawartość autoklawu podgrzewa się do 50°C i w tej temperaturze prowadzi się polimeryzację do około 98% przereagowania monomerów. W wyniku przeprowadzonej według przykładu polimeryzacji otrzymuje się lateks o wielkości cząstek 1500 do 3000 Å i zawartości suchej substancji 53%. Lateks według przykładu może znaleźć zastosowanie szczególnie w produkcji farb emulsyjnych, papieru i do podklejania dywanów.

P r z y k ł a d II. Do autoklawu stalowego, zaopatrzonego w mieszadło i urządzenie do ogrzewania i chłodzenia zawartości autoklawu, załadowuje się roztwór wodny dwubutylonaftalenosulfonianu sodu, roztwór wodny produktu kondensacji 1 mola alkoholu oleocetylowego z 18 molami tlenu etylenu, o nazwie handlowej „Olbrotol 18”, wodny roztwór soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminooctowego, soli sodowej kwasu hydroksymetanosulfonowego i siarczany żelazawego, ochładza się zawartość polimeryzatora do 5°C, dodaje styren z rozpuszczonym w nim merkaptanem dodecylowym i hydronadtlenkiem pinanu, a następnie butadien.

Ilości załadowane podano poniżej w gramach:

woda	100
dwubutylonaftalenosulfonian sodu	4
siarczan sodu	0,5
Olbrotol 18	0,5
siarczan żelazawy siedmiowodny	0,025
sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego	0,06
sól sodowa kwasu hydroksymetanosulfonowego	0,1
hydronadtlenek pinanu	0,2
styren	50
butadien	50

Po załadowaniu wszystkich składników włącza się mieszadło, utrzymując temperaturę w autoklawie 5°C. W tej temperaturze prowadzi się polimeryzację do 98% przereagowania monomerów. Z otrzymanego lateksu oddestylowuje się nieprzereagowane monomery z parą wodną. Otrzymany lateks zawiera cząstki o średnicy wielkości 1500–4000 Å i większej. Lateks ten może znaleźć zastosowanie szczególnie do klejów i zdławiania tkanin.

P r z y k ł a d III. Do autoklawu stalowego, zaopatrzonego w mieszadło i urządzenie do ogrzewania i chłodzenia zawartości autoklawu, załadowuje się roztwór wodny dwuizopropylonaftalenosulfonianu sodu, roztwór wodny „Oleolu 18”, roztwór wodny nadsiarczany potasu, styren z rozpuszczonym w nim merkaptanem dodecylowym i hydronadtlenkiem pinanu, kwas metakrylowy i następnie butadien. Ilości załadowane podano w gramach:

woda	100
dwuizopropylonaftalenosulfonian sodu	4
oleol 18	0,6
nadsiarczan potasu	0,4
wodoronadtlenek pinanu	0,1
merkaptan dodecylowy	0,1
styren	60
butadien	40
kwas metakrylowy	2

Po załadowaniu składników, zawartość autoklawu podgrzewa się do 50°C i w tej temperaturze prowadzi się polimeryzację do około 98% przereagowania monomeru. Tak otrzymany lateks zawiera cząstki o średnicy 1000–3000 Å i nadaje się do produkcji farb emulsyjnych.

P r z y k ł a d IV. Do autoklawu stalowego, zaopatrzonego w mieszadło i urządzenie do ogrzewania i chłodzenia zawartości autoklawu, załadowuje się roztwór wodny alkiloarylosulfonianu sodu, roztwór wodny „oleolu

18", roztwór wodny nadsiarczanu potasu, styren z rozpuszczonym w nim merkaptanem dodecylowym i wodoronadtlenkiem pinanu, następnie butadien. Ilości załadowane podano w gramach:

woda	100
alkiloarylosulfonian sodu	1
Oleol 18	5
nadsiarczan potasu	0,4
wodoronadtlenek pinanu	0,1
merkaptan dodecylowy	0,1
styren	50
butadien	50

Po załadowaniu składników zawartość autoklawu ogrzewa się do 50°C i w tej temperaturze prowadzi się polimeryzację do 100% przereagowania monomerów. Tak otrzymany lateks zawiera cząstki od 900–2500 Å. i nadaje się do produkcji klejów i farb emulsyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania lateksu kauczukowego o dużych cząstkach w zakresie od 1500 do 5000 Å, znamienny tym, że polimeryzację butadienu 1,3 lub jego mieszanin ze styrenem prowadzi się przy użyciu mieszaniny emulgatorów niejonowego z anionowym o silnie ujemnym potencjale desorpcji (poniżej -1,3).

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako emulgator anionowy stosuje się dwubutylonaftaleno-sulfonian sodu, alkiloarylosulfonian sodu lub dwuizopropylonaftaleno-sulfonian sodu w ilości 0,1–10 części wagowych na 100 części wagowych monomeru.

3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że jako emulgator niejonowy stosuje się polieter glikolowy lub produkt addycji tlenku etylenu z alkilofenolem, alkoholami tłuszczowymi, kwasami tłuszczowymi, amidami kwasów tłuszczowych, w ilości 0,1–10 części wagowych na 100 części wagowych monomeru.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że proces polimeryzacji prowadzi się w czasie 10–20 godzin w temperaturze 5–70°C w obecności inicjatorów, regulatora, emulgatora anionowego i niejonowego, monomeru modyfikującego oraz elektrolitu, przy czym polimeryzację prowadzi się do uzyskania stopnia przereagowania od 50–100% monomerów.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako monomery modyfikujące stosuje się kwasy karboksylowe, aldehydy oraz amidy kwasów tłuszczowych.