



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257613

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 C 1/15

(22) Přihlášeno 18 07 86

(21) PV 5502-86.Z

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)
Autor vynálezu

ČIHÁK PAVEL prom. chem., PETRŮ VLADIMÍR ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing.,
SOUČEK VIKTOR prom. chem., ŠAFRÁNEK JIŘÍ ing., KUNÍK KAREL,
KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob koagulace latexu syntetického kaučuku

Způsob koagulace latexu syntetického kaučuku přidavkem anorganické kyseliny v přítomnosti pomocného koagulačního činidla na bázi kalogenu, kterým je sůl alkalického kovu hydroxymetylového derivátu hydrolyzovaného kolagenu. Pomocné koagulační činidlo je stálé i při delším skladování.

Vynález se týká způsobu koagulace latexu syntetického kaučuku přidavkem anorganické kyseliny, popřípadě ve směsi s anorganickou solí, zejména přidavkem kyseliny sírové a chloridu sodného, v přítomnosti pomocného koagulačního činidla určitého typu.

Koagulace syntetických latexů se v současné době provádí nejčastěji systémem sůl - kyselina na koagulační kaskádě, tj. v řadě seriově propojených koagulačních nádob válcovitého tvaru, opatřených míchadlem. V první fázi zde probíhá vlivem přidané solanky tzv. krémování latexu doprovázené aglomerací latexových částic a uvolněním emulgátoru do disperzní fáze. V další fázi pak dochází k vysrážení zkrémovaného latexu kyselinou.

Nezbytným předpokladem k tomu, aby koagulace probíhala bez zjevných technologických potíží, je dosažení vhodné velikosti koagulační drti a dokonalé vyčeřování odpadního koagulačního séra při minimální spotřebě soli a kyseliny sírové. Příliš hrubá drť narušuje její kontinuální přeplavování do dalšího stupně koagulační kaskády a naopak, je-li drť příliš jemná, vzniká nadměrné množství propadu v další fázi technologického procesu, což se nepříznivě projevuje např. zvyšováním propadu ve šnekových zařízeních a v sušárnách.

Obecně je známo, že rozměry drti lze ovlivnit změnami koncentrace elektrolytu v krému, eventuelně v koagulačním séru. Pro dosažení dostatečně jemné koagulační drti a dokonalého vyčeření koagulačního séra je však nutno dávkovat během procesu krémování velké množství soli. Jelikož vysoká koncentrace soli v odpadním séru při koagulaci syntetických latexů má negativní vliv na životní prostředí, existuje v současné době snaha provádět koagulaci při snížené spotřebě soli, eventuelně v její nepřítomnosti.

Provádí-li se koagulace butadien-styrenových latexů pouze kyselinou sírovou, tj. bez předchozího krémování pomocí NaCl, její spotřeba při koagulaci je nadměrně vysoká, jelikož v tomto případě slouží kyselina nejen k rozkladu solí pryskyřičných a mastných kyselin, ale i jako elektrolyt, tj. koagulant a čířidlo. Koagulační drť však zvýšeně lepí a hůře se vypírá kyselina sírová. Má to negativní dopad na hodnoty modulů a termooxidační stárnutí. Přesto se v tomto případě nedosáhne dokonalého vyčeření odpadního koagulačního séra ani při vysokém dávkování kyseliny.

Dokonalejší vyčeření koagulačního séra při současném snížení velikosti koagulační drti lze při snížené spotřebě elektrolytů, tj. chloridu sodného a kyseliny sírové, dosáhnout v přítomnosti pomocných koagulačních činidel.

Koagulace syntetického kaučuku a latexu zejména v nepřítomnosti chloridu sodného nebo jiné podobné soli se proto obvykle provádí použitím klišu a kysleiny.

Tímto způsobem se vyrábí značná část světové produkce syntetických kaučuků.

Podle AO ČSSR 102 343 se snížení velikosti koagulační drti a tedy i snížení spotřeby soli dá dosáhnout tím, že se koagulační proces provádí v přítomnosti pomocných koagulačních prostředků, např. kostního nebo kožního klišu. Použití klišu pro regulaci velikosti drti je však ztěženo a někdy zcela vyloučeno při vyšších teplotách latexu, zvláště nad 50 °C, neboť odpadní koagulační sérum bývá nedostatečně vyčeřené, někdy i zakalené.

Pro snížení spotřeby soli je známo použití hydrolyzátu kolagenu o molekulové hmotnosti kolem 2 000. V AO 1 065 424 se doporučuje dávkování hydrolyzátu kolagenu s průměrným obsahem koncových karboxylových skupin 0,7 až 20 %. Ukazuje se však, že samotné nízkomolekulární hydrolyzáty kolagenu jsou pro koagulaci nevhodné, neboť při velmi nízkých molekulových hmotnostech nepřispívají ke zjemňování velikosti koagulační drti. Rovněž účinnost hydrolyzátu kolagenu z hlediska spotřeby kyseliny sírové při snižování jejich molekulových hmotností.

V Rubber Age 1965, 5, 73 se uvádí, že v koagulačních systémech lze zredukovat spotřebu soli nebo klišu přidavkem vhodných polyaminů, jejichž aplikace přispívá k dokonalejšímu vyčeření odpadního koagulačního séra.

Pro vysokou cenu však polyaminy pro technickou praxi přichází v úvahu v převážné míře pouze jako vedlejší produkty z výroby hexametylendiaminu, známé pod obchodním označením Amine 248. V zemích, kde výroba hexametylendiaminu není zavedena, nelze proto výhodných vlastností polyaminů zpravidla ekonomicky využívat.

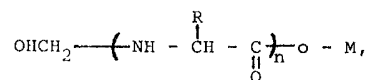
Z AO ČSSR 248 390 je rovněž známo, že koagulací syntetických latexů lze provést tak, že se jako pomocný koagulační prostředek při koagulaci latexů při teplotách nad 50 °C použije směs glutinu a jeho hydrolyzátů v poměru 1:20 až 6:1, při celkovém množství pomocného koagulačního prostředku v rozmezí 0,01 až 10 kg směsi vztaženo na 1 tunu syntetického kaučuku.

Glutinem se rozumí ve vodě rozpustný kolagen obsažený v kostním nebo kožním klišu. Jako jeho hydrolyzáty jsou označeny hydrolyzáty kolagenu s molekulovou hmotností nižší než 10 000. Hydrolyzáty s nižší molekulovou hmotností než 1 000, které obsahují především oligopeptidy a alfa-aminokyseliny, jsou zde označeny jako nízkomolekulární hydrolyzáty.

Poměrem obou složek v pomocném koagulačním prostředku lze podle potřeby s výhodou měnit vlastnosti koagulačního systému. Zvýšení poměru glutin/hydrolyzát glutinu vede ke zjemňování koagulační drti. Snížením tohoto poměru se dosáhne dokonalejšího vyčeření koagulačního séra, zvláště v případě nízkomolekulárních hydrolyzátů.

Společným nedostatkem všech látek připravovaných z přírodních zdrojů je snadná náchylnost k hnilobnému rozkladu, což je doprovázeno změnami jejich účinnosti a nepříznivým vlivem na průběh koagulačního procesu.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob koagulace latexu syntetického kaučuku přidávkem anorganické kyseliny, případně ve směsi a anorganickou solí, zejména přidávkem kyseliny sírové a chloridu sodného, v přítomnosti pomocného koagulačního činidla na bázi kolagenu, spočívající v tom, že pomocným koagulačním činidlem je sůl hydroxymetylového derivátu hydrolyzovaného kolagenu obecného vzorce



kde R je boční fragment v jednotce molekuly aminokyseliny, obsažené v kolagenu, n je 2 až 50 M je alkalický kov, zejména sodík nebo draslík, popřípadě její směs s hydrolyzovaným kolagenem v hmotnostním poměru 90:1 až 1:90, s výhodou 10:1 až 5:1, přičemž množství pomocného koagulačního činidla, je 0,01 až 10 kg na 1 t syntetického kaučuku, obsaženého v latexu.

Sůl hydroxymetylového derivátu hydrolyzovaného kolagenu může být s výhodou produkt připravitelný reakcí formaldehydu s hydrolyzovaným kolagenem s číselným průměrem molekulových hmotností 200 až 5 000, přičemž se použije 0,2 až 5 molů formaldehydu na 1 kg hydrolyzovaného kolagenu v závislosti na jeho obsahu koncových aminových skupin a reakce se provede v alkalickém prostředí v přítomnosti hydroxidů a/nebo solí alkalických kovů.

Deriváty uvedeného složení jsou obecně známy, není však známo, že se dají použít jako koagulační činidlo. Jejich přítomnost přispívá v průběhu koagulace ke snadnějšímu vypírání kyseliny sírové z polymeru a tudíž i ke zlepšení termooxidační stability syntetických kaučuků. Zvýšení podílu nižších molekulových hmotností přispívá k vyčeřování odpadního koagulačního séra, zvýšení podílu vyšších molekulových hmotností má za následek zmenšování velikosti koagulační drti a proto i snazší přeplavování koagulační drti. V porovnání s polyaminy jejich vyšší molekulové hmotnosti umožňují koagulaci při méně intenzivním míchání.

Vodné roztoky těchto solí jsou podstatně odolnější proti hnilobnému rozkladu a z hlediska koagulace jsou stejně účinné jako výchozí hydrolyzáty kolagenu používané k jejich přípravě.

Způsob podle vynálezu je dále podrobněji doložen příklady konkrétních provedení. Příklad 1 slouží pro srovnávací účely.

P ř í k l a d 1

Do skleněné kádinky o objemu 150 ml bylo naváženo 50 g butadien-styrenového latexu typu SBR 1 500 s obsahem sušiny 19,8 %, který byl vyhřát na teplotu 65 °C. Za míchání tyčinkou byla postupně k latexu přidávána 10% kyselina sírová pomocí automatické byřety Radelkis OP 830 rychlostí 2,5 ml/min. Míchání bylo prováděno tak, aby kapky kyseliny sírové dopadaly přímo do latexu, nikoliv na vznikající koagulát.

Titrace byla přerušena, jakmile nastala spontánní koagulace latexu v celém objemu za současného vyčeřování odpadního koagulačního séra. Dokonale vyčeřeného koagulačního séra v tomto pokusu nebylo dosaženo. Spotřeba 10% kyseliny sírové v takto provedeném pokusu byla 40 ml, což odpovídá spotřebě 0,4 t H₂SO₄/t. Syntetického kaučuku (SK).

Tento příklad ilustruje skutečnost, že v nepřítomnosti pomocného koagulačního činidla probíhá koagulace s vysokou spotřebou kyseliny sírové.

P ř í k l a d 2

Pomocné koagulační činidlo podle vynálezu bylo připraveno následovně:

Do nerezového reaktoru objemu 20 l bylo nadávkováno 16 l destilované vody a 4 kg kostního klihu. Obsah byl postupně vyhřát na teplotu 95 °C. Po dosažení této teploty bylo přidáno 240 g kalcinované sody. Hydrolyza byla provedena při lineární obvodové rychlosti míchadla 1,4 m/sek. U odebraných vzorků hydrolyzovaného kolagenu byl stanoven obsah koncových aminových skupin a číselný průměr hodnot molekulových hmotností dále jen $\bar{M}_n$.

Vypočtené množství formaldehydu přidaného do roztoku hydrolyzátu pro reakci s koncovými primárními aminovými skupinami, jakož i další získané údaje, jsou uvedeny v přiložené tabulce č. 1.

Takto získané pomocné koagulační činidlo podle vynálezu bylo použito při koagulaci latexu syntetického kaučuku podle příkladu 1.

Spotřeba kyseliny sírové při koagulaci je podstatně nižší než při koagulaci v nepřítomnosti pomocného koagulačního činidla a nemění se v širokém rozmezí $\bar{M}_n$.

U všech připravených vodných roztoků sodných solí hydroxymetylových derivátů hydrolyzovaného kolagenu byla zjištěna podstatně vyšší odolnost proti hnilobnému rozkladu, což se projevvalo prodloužením doby skladovatelnosti bez zjevných známek hnilobného rozkladu.

S poklesem molekulové hmotnosti těchto derivátů byla rovněž zaznamenána zvýšená odolnost vodných roztoků proti sníženým teplotám. Teplota tuhnutí, při $\bar{M}_n$ nižších 3 000, se pohybovala kolem teploty tuhnutí vody.

Ukázalo se, že vodné roztoky hydroxymetylových derivátů kolagenu lze připravit pouze, je-li $\bar{M}_n$ nižší než 5 000. Je-li vyšší, pak dochází k želatinaci hydrolyzátu v důsledku síťovacích reakcí, takže pak při výrobě syntetických kaučuků nelze využívat výhodných vlastností hydroxymetylových derivátů, zejména jejich dlouhodobé skladovatelnosti. Zvláště to platí pro kožní kliš, jehož $\bar{M}_n$ je podstatně vyšší než u klihu kostního.

V tomto příkladu je ilustrován pozitivní vliv přítomných hydroxymetylových derivátů na koagulaci a jejich odolnost proti hnilobnému rozkladu se změnou molekulové hmotnosti v širokém rozmezí molekulových hmotností. Současně je zde vymezen obor molekulových hmotností těchto derivátů pro přípravu vodných roztoků.

P ř í k l a d 3

K výraznému vlivu molekulové hmotnosti hydroxymetylových derivátů na spotřebu kyseliny sírové při koagulaci dochází pouze při velkých rozdílech v molekulových hmotnostech, jak je to vidět z výsledků, které byly získány při hydrolýze kostního klihu s molekulovou hmotností 14 000 v přítomnosti 1% hydroxidu sodného při teplotách 130 °C po 2,5 hodinách hydrolýzy. Použitá množství formaldehydu a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. V případě kostního klihu byla kromě formaldehydu přidána kalcinovaná soda v množství 0,000 1 g/g sušiny hydrolyzovaného kolagenu. Je zřejmé, že poněkud zvýšená spotřeba kyseliny při snížení $\bar{M}_n$ hydroxymetylových derivátů, přináší značné výhody v oblasti skladovatelnosti roztoků.

P ř í k l a d 4

V tomto příkladu je ilustrován vliv molekulové hmotnosti hydroxymetylových derivátů na velikost koagulační drti.

Koagulace SBR latexu byla prováděna za přídavku sodných solí hydroxymetylových derivátů směsí o různém poměru kostního klihu a jeho hydrolyzátu.

Koagulační zařízení sestávalo z nádoby o ϕ 220 mm a obsahu 12 l. Míchadlo bylo opatřeno párem lopatek o rozměrech 70 x 30 mm, které byly skloněny pod úhlem 45° k ose a dvěma páry nožů o rozměrech 80 x 30 mm. Frekvence otáček míchadla byl 1 350 min⁻¹.

Ke 3 000 ml latexu, o sušině 20 %, ohřátého na 65 °C bylo přidáno za míchání 30 ml 10% roztoku směsi hydroxymetylových derivátů kostního klihu a jeho hydrolyzátu. Latex s touto směsí byl dávkován po 165 ml současně s 6 ml 10% H₂SO₄ za míchání do koagulačního séra, zahřátého na 65 °C, o složení:

- 2 400 ml dest. vody
- 120 ml 10% H₂SO₄
- 30 ml 10% roztoku směsi hydroxymetylových derivátů

$\bar{M}_n$ kostního klihu byla 6 500 a u jeho hydrolyzátu 690.

Molekulové hmotnosti směsi o různém obsahu kostního klihu, potřebné dávky formaldehydu na přípravu jejich hydroxymetylových derivátů a velikosti částic koagulační drti získané při jejich použití jsou uvedeny v tabulce č. 3.

P ř í k l a d 5

Vliv hydroxymetylových derivátů z hlediska jejich minimální spotřeby při koagulaci butadien-styrenových latexů byl získán titrací 50 g latexů (20 % sušiny) typu SBR 1 500, obsahujících různá množství pomocného koagulačního činidla, 10% kyselinu sírovou při 65 °C. V pokusech bylo použito sodných solí hydroxymetylových derivátů hydrolyzované ruční klihovky s číselným průměrem molekulových hmotností $\bar{M}_n = 3 115$, které byly připraveny přidáním 0,009 63 g formaldehydu na 1 g sušiny hydrolyzátu uvedené molekulové hmotnosti. Dosažené výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 4.

Z výsledku tohoto příkladu je vidět, že množství dávkovaných hydroxymetylových derivátů připravených z hydrolyzátu na bázi ruční klihovky výrazně ovlivňuje spotřebu kyseliny sírové při koagulaci. Dávkování činidla nad určitou mez, v daném případě při množstvích vyšších než 4 kg/t SK, již nepřivádí k výraznému snižování spotřeby kyseliny sírové, i když v těchto podmínkách lze ještě koagulovat.

P ř í k l a d 6

Použití malých množství pomocného koagulačního činidla v blízkosti spodní meze navrhovaného rozmezí je patrné z koagulace prováděné v provozních podmínkách na koagulační kaskádě při snížené spotřebě soli. Příklad současně ilustruje možnost použití hydroxymetylových derivátů v kombinaci s hydrolyzáty kolagenu.

Do první míchané nádoby přitéká $20 \text{ m}^3/\text{h}$ latexu typu SBR 1 500, $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$ nasycené solanky (26 %), a 100 l/h 1% vodného roztoku pomocného koagulačního činidla, což jsou sodné soli hydroxymetylových derivátů hydrolyzovaného kolagenu a číselným průměrem molekulových hmotností $\bar{M}_n = 808$.

Jako výchozí materiál se použila směs 20 % kostního klihu a 80 % hydrolyzátu kolagenu s $\bar{M}_n$ 700. K této směsi bylo přidáno 4,3 kg 37% formaldehydu/t sušiny pomocného činidla, tedy 10krát méně v porovnání s množstvím vypočteným dle obsahu koncových aminových skupin. Latexová směs přitéká do druhé míchané koagulační nádoby, do níž je dávkováno 20 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{h}$ společně s vratným sérem.

Z hlediska přeplavování vznikala v druhé nádobě koagulační drť optimální velikosti, přičemž odpadní koagulační sérum bylo zcela čiré a koagulát se dobře sušil. Před dávkováním pomocného koagulačního činidla bylo nutno dávkovat nasycenou solanku v množství $3,2 \text{ m}^3/\text{h}$.

P ř í k l a d 7

V pokusech provedených obdobným způsobem jako v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že teplota koagulace byla zvýšena na 95°C , byl zjištěn výrazný vliv teploty na spotřebu sodných solí hydroxymetylových derivátů hydrolyzovaného kolagenu. Zvýšením teploty koagulačního média ze 65°C na 95°C klesla spotřeba sušiny činidla při použití stejného množství kyseliny sírové (20 kg/t syntetického kaučuku) z 0,6 na 0,25 ml 10 % pomocné koagulačního činidla na 50 ml latexu.

P ř í k l a d 8

Po přidání 2,5 ml kyseliny sírové o koncentraci 10 % k 50 kg latexu SBR o sušině 20 % došlo při 65°C k vysrážení části polymeru z latexu. Po té byl postupně přidáván 1% roztok sodné soli hydroxymetylových derivátů hydrolyzovaného kolagenu s $\bar{M}_n = 3\,115$ až do úplného vyčerení koagulačního séra. Celková spotřeba 1% činidla byla 3,66 ml.

V dalším pokusu bylo při stejné teplotě k latexu přidáno 10 ml kyseliny sírové (10%), tj. 4krát více než v prvním pokusu. Celková spotřeba 1% pomocného koagulačního činidla potřebná k úplnému vyčerení byla 1,6 ml. Tato skutečnost ukazuje možnost snížení spotřeby pomocného koagulačního činidla v případě směšování latexu s vratným sérem, v němž je koncentrace kyseliny sírové vyšší než v koagulační nádobě. Vhodné proto směšovat latex s okyseleným vratným sérem ve směšovačích různých konstrukcí.

T a b u l k a 1

Doba hydrolýzy (h)	0	1	4	8	10	15	20
$\bar{M}_n$	6 500	4 970	4 227	3 555	3 115	2 350	1 960
Koncentrace koncových aminových skupin ($\mu\text{mol/g}$)	154	201	237	281	321	426	511
Přídavek formaldehydu 100 % (g/kg)	4,61	6,04	7,09	8,44	9,63	12,77	15,3
37 %	12,5	16,3	19,2	22,9	26,0	34,5	41,4
Spotřeba 10% kyseliny sírové při koagulaci (ml/50 g latexu)	2,30	2,36	2,45	2,40	2,40	2,33	2,47
Množství pomocného 10% koagulačního činidla (ml/50 g latexu)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Skladovatelnost 20% vodných roztoků hydrolyzátů kolagenu (dnů)	2	5	5	6	7	7	10
Skladovatelnost 20% vodných roztoků sodných solí hydroxymetylových derivátů (dnů)	10	30	32	35	37	40	40

T a b u l k a 2

Doba hydrolýzy (h)	0	2,5
$\bar{M}_n$	14 000	900
Koncentrace koncových aminových skupin ($\mu\text{mol/g}$)	71,4	1 111,1
Přídavek formaldehydu 100 % (g/kg)	2,14	33,3
dávkováno: 37 %	5,79	90
Spotřeba 10% kyseliny sírové při koagulaci 50 g latexu (ml/50 g latexu)	1,6	4,0
Skladovatelnost (dnů)	2	350
Odolnost proti sníženým teplotám do	+ 18 °C	- 1 °C

T a b u l k a 3

Obsah klišu (% hmot.)	8	15	20	30	40
$\bar{M}_n$ (g/mol.)	768	808	652	942	1 074
Přídavek formaldehydu (g/kg směsi)	39,1	31,7	35,2	31,8	27,9
Hodnocení velikosti částic drti	velké hroudy kom- paktního koagulátu	cca 30 mm	cca 25 mm	cca 20 mm	cca 15 mm
	kusy se rozpadly na drť s částicemi velikosti				

T a b u l k a 4

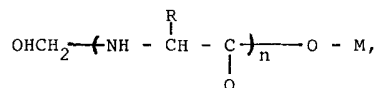
Dávkování hydroxymetylových
derivátů s $M_n = 3\ 115$

Spotřeba kyseliny sírové

ml 10% činidla/50 g latexu	kg/t SK	ml 10% H_2SO_4 50 g latexu	kg/t SK
0	0	40,4	404
0,05	0,5	9,04	90,4
0,10	1	7,24	79,4
0,15	1,5	6,52	65,2
0,20	2,0	4,59	45,9
0,25	9,5	4,32	43,2
0,30	3,0	3,78	37,8
0,35	3,5	3,03	30,3
0,40	4,0	2,49	24,9
0,45	4,5	2,45	24,5
0,50	5,0	2,31	23,1
0,60	6,0	2,23	22,3
0,70	7,0	2,18	21,8
1,00	10,0	2,17	21,7

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob koagulace latexu syntetického kaučuku přidavkem anorganické kyseliny, popřípadě ve směsi s anorganickou solí, zejména přidavkem kyseliny sírové a chloridu sodného, v přítomnosti pomocného koagulačního činidla na bázi kolagenu, vyznačující se tím, že pomocným koagulačním činidlem je sůl hydroxymetylového derivátu hydrolyzovaného kolagenu obecného vzorce



kde R je boční fragment v jednotce molekuly aminokyseliny, obsažené v kolagenu, n je 2 až 50 a M je alkalický kov, zejména sodík nebo draslík, popřípadě její směs s hydrolyzovaným kolagenem v hmotnostním poměru 90:1 až 1:90, s výhodou 10:1 až 5:1, přičemž množství pomocného koagulačního činidla je 0,01 až 10 kg na 1 t syntetického kaučuku, obsaženého v latexu.

2. Způsob koagulace latexu syntetického kaučuku podle bodu 1, vyznačující se tím, že sůl hydroxymetylového derivátu hydrolyzovaného kolagenu je produkt připravitelný reakcí formaldehydu s hydrolyzovaným kolagenem s číselným průměrem molekulových hmotností 200 až 5 000, přičemž se použije 0,2 až 5 molu formaldehydu na 1 kg hydrolyzovaného kolagenu, v závislosti na jeho obsahu koncových aminových skupin a reakce probíhá v zásaditém prostředí v přítomnosti hydroxidů a/nebo solí alkalických kovů.