

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70 227

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b³, 1/09

Zgłoszono: 17.01.1970 (P. 138 219)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08d 1/09

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 22.04.1974



Twórcy wynalazku: Wiesława Krzemień, Erwin Krótki, Edward Grzywa,
Eugeniusz Motysia, Józef Gołdynia, Gustaw Rodzinka,
Maria Niezgoda, Zofia Bajdak, Zofia Wójcik

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

Sposób wytwarzania lateksów kauczukowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania syntetycznych lateksów kauczukowych o ulepszonych własnościach, zawierających grupy funkcyjne.

Znane i szeroko stosowane są lateksy kauczukowe zawierające grupy funkcyjne takie jak karboksylowe, winylopirydynowe czy hydroksylowe. Lateksy te charakteryzują się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi i adhezyjnymi. Lateksy kauczukowe, zawierające grupy karboksylowe, znajdują zastosowanie w impregnacji kordów, podklejaniu dywanów, impregnacji i powlekaniu papieru, jako spoiwa do włókien nietkanych i skóry, jako kleje oraz do wyrobów gąbczastych. Lateksy zawierające grupy funkcyjne otrzymuje się drogą kopolimeryzacji kwasów typu akrylowego z takimi monomerami jak butadien, styren, akrylonitryl, metakrylan metylu, chlorek winylidenu i inne. Podczas kopolimeryzacji tych monomerów ważnym jest, aby faza wodna układu reakcyjnego posiadała charakter kwaśny, ponieważ w środowisku alkalicznym stosunkowo mało monomeru o charakterze kwaśnym wchodzi w reakcję polimeryzacji. Lateksy z grupami funkcyjnymi w środowisku kwaśnym można otrzymać w oparciu o emulgatory typu kationowego, niejonowego i anionowego, tylko takie, które są niewrażliwe na działanie kwasów.

Lateksy zawierające grupy funkcyjne nawet w małej ilości, charakteryzują się już dobrymi własnościami wytrzymałościowymi. Ze wzrostem zawartości grup funkcyjnych, wzrasta wytrzymałość mechaniczna tworzywa i polepszają się jego własności adhezyjne. Dotychczas nie znano sposobu wprowadzenia do kopolimeryzacji butadienu ze styrenem lub innymi monomerami winylowymi, aldehydu nienasyconego jako trzeciego monomeru, w większej ilości jak 8%, stwierdzono nawet niemożliwość wprowadzenia większej od wymienionej ilości. Powszechnie wiadomo, że aldehyd krotonowy trudno wchodzi w reakcję kopolimeryzacji z innymi monomerami. Stwierdzono, że wprowadzenie do procesu polimeryzacji butadienu ze styrenem aldehydu krotonowego w ilości większej niż 8%, powoduje gwałtowne obniżenie konwersji monomerów.

W tablicy I przedstawiono wpływ działania aldehydu krotonowego na stopień przereagowania monomerów.

T a b l i c a I

Ilość wprowadzonego aldehydu krotonowego w częściach wagowych na 100 części wagowych monomerów	Czas polimeryzacji w godzinach	% przereagowania monomerów
1,0	12	64,7
2,5	12	61,0
3,0	14	59,8
4,5	15	61,2
5,0	18	60,0
6,0	23	55,9
7,0	28	54,2
8,0	28	55,0
9,0	34	41,1
10,0	38	34,6

Powyższe zestawienie dokładnie obrazuje górną granicę możliwości stosowania aldehydu nienasyconego jako trzeciego monomeru w procesie kopolimeryzacji.

Celem wynalazku jest poprawa własności wytrzymałościowych i adhezyjnych lateksów kauczukowych, przez zwiększenie w ich składzie zawartości grup funkcyjnych. Zadanie techniczne prowadzące do tego celu polega na odpowiednim doborze składu monomerów w procesie kopolimeryzacji, do którego wprowadza się aldehyd krotonowy. Okazało się, że dodatek niewielkich ilości akrylonitrylu lub metakrylanu metylu do trójskładnikowej kopolimeryzacji butadienu, styrenu lub innego monomeru winylowego i aldehydu krotonowego, umożliwia otrzymanie lateksów kauczukowych zawierających w swym składzie do 30 części wagowych aldehydu krotonowego.

Sposób według wynalazku polega na prowadzeniu emulsyjnej polimeryzacji 20 do 80 części wagowych butadienu, 80 do 20 części wagowych styrenu lub innego monomeru winylowego, 5 do 30 części wagowych aldehydu krotonowego, w obecności 3 do 5 części wagowych akrylonitrylu lub metakrylanu metylu w czasie od 16 do 20 godzin w temperaturze od 0 do 80°C. W tym celu, do roztworu wodnego emulgatora, stanowiącego nekal lub mydło kalafoniowe, dodaje się dyspergator, na przykład leukanol, czynnik chelatujący, zwłaszcza wersenian dwusodowy oraz inicjator, działający w zakresie temperatur od 0 do 80°C, na przykład nadsiarczan potasu. Tak przygotowaną wodę emulsyjną wprowadza się do reaktora ciśnieniowego, wyposażonego w mieszadło i płaszcz grzejny i dodaje się styren, akrylonitryl lub metakrylan metylu, aldehyd krotonowy, regulator ciężaru cząsteczkowego i butadien. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 0 do 80°C. W zależności od przeznaczenia lateksu, proces prowadzi się do 60% lub do całkowitego przereagowania monomerów.

Uzyskane wyniki w oparciu o sposób postępowania według wynalazku przedstawia tablica II.

T a b l i c a II

Ilość wprowadzonego aldehydu krotonowego w częściach wagowych na 100 części wagowych monomerów	Ilość nieprzereagowa- nego aldehydu krotonowego w lateksie w %	% przereagowania monomerów
5,0	0,73	65,2
10,0	2,40	64,0
15,0	2,80	63,8
20,0	3,80	61,0
25,0	5,00	61,0
30,0	5,80	62,2

Lateks kauczukowy, ze zwiększoną zawartością aldehydu krotonowego, otrzymany sposobem według wynalazku, charakteryzuje się doskonałymi własnościami wytrzymałościowymi i adhezyjnymi. Zmieniając

w układzie monomerów stosunek butadienu do monomeru winylowego otrzymuje się lateksy różnorodnego zastosowania, na przykład do impregnacji kordów, wykańczania skór, powlekania papieru i inne.

P r z y k ł a d. Wodny roztwór zawierający 200 części wagowych wody, 5 części wagowych emulgatora nekalowego, stanowiącego sól sodową produktu kondensacji kwasu naftalenosulfonowego z alkoholem butylo-
wym, 0,05 części wagowych czynnika chelatującego, stanowiącego sól dwusodową kwasu etylenodwuamino-
czterooctowego, 0,5 części wagowych dyspergatora, którym jest leukanol, czyli sól sodowa produktu kondensacji
formaldehydu z kwasem betanaftalenosulfonowym i 0,4 części wagowych inicjatora – nadsiarczanu potasu,
wprowadza się do autoklawu ze stali nierdzewnej, zaopatrzonego w mieszadło ramowe o 120 obrotach na mi-
nutę. Po dokładnym wymieszaniu zawartości autoklawu, wprowadza się następnie 30 części wagowych styrenu,
5 części wagowych akrylonitrylu, 14 części wagowych aldehydu krotonowego, 0,8 części wagowych mieszaniny
trzeciorzędowych merkaptanów ((C₁₂ – C₁₈) i 70 części wagowych butadienu. Po dodaniu butadienu całość
podgrzewa się do 60°C i prowadzi proces polimeryzacji do 90% konwersji. Przebieg procesu polimeryzacji
kontroluje się przez oznaczanie co dwie godziny procentowych przyrostów substancji stałej w lateksie. Po
uzyskaniu właściwego stopnia przereagowania monomerów, lateks poddaje się destylacji próżniowej od nieprze-
reagowanych monomerów. W ten sposób otrzymany lateks przebadano w impregnacji kordów wiskozowych
Super II i poliamidowych, aktualnie stosowanych w przemyśle gumowym. Uzyskane wyniki przedstawia tablica
III.

T a b l i c a I I I

Rodzaj kordu	Przyczepność w kG	Przyczepność po 72 godzinach przechowywania kąpieli w kG
Poliamidowy (stilonowy) 840/2	7,6	5,9
Wiskozowy Super II 1650/2 (przędza angielska)	11,4	10,4

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania lateksów kauczkowych zawierających grupy funkcyjne, mających zastosowanie do impregnacji kordów, wykańczania skór i innych, przez emulsyjną kopolimeryzację butadienu, **znamienny tym**, że prowadzi się trójskładnikową kopolimeryzację emulsyjną butadienu, styrenu lub innego monomeru winylowego i aldehydu krotonowego wobec małych ilości akrylonitrylu lub metakrylanu metylu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aldehyd krotonowy wprowadza się w ilości do 30 części wagowych na 100 części wagowych monomerów.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że aldehyd krotonowy wprowadza się w obecności co najmniej 3 części wagowych akrylonitrylu lub metakrylanu metylu na 100 części wagowych monomerów.