

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30161

Kl. 39 b, 4/03
C08 d 1/09

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

39 b³, 1/09

Sposób polimeryzowania butadienów-1,3 w postaci wodnej emulsji alkalicznej

Zgłoszono 20 grudnia 1938

Udzielono 20 października 1941

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu polimeryzacji butadienów - 1,3 w postaci wodnej emulsji alkalicznej.

Polimeryzację butadienów - 1,3 w celu wytwarzania materiałów syntetycznych, podobnych do kauczuku, przeprowadza się zwykle stosując ich wodną emulsję. Przy stosowaniu emulsji alkalicznej jako środki emulgujące stosuje się albo sole potasowcowe wyższych kwasów tłuszczowych, np. kwasu olejowego, albo sole potasowcowe kwasów sulfonowych, wywierające działanie umulgujące, np. sole alkylowanych kwasów naftalenosulfonowych. Emulsje podobne do mleka kauczukowego, otrzymane po spolimeryzowaniu, przerabia się zwykle przez wysalanie i (albo) przez zakwaszanie. Oba te rodzaje środków emulgujących posiadają pewne wady. Tak więc wyższe

kwasy tłuszczowe działają dostatecznie emulgująco tylko wtedy, gdy zostaną użyte w stosunkowo dużych ilościach, np. 15 do 20% (w stosunku do ilości związku polimeryzowanego); prócz tego posiadają one skłonność do tworzenia roztworów pastowatych albo galaretowatych, co uniemożliwia pracę przy dużych stężeniach; wreszcie po zakwaszeniu strącają się one razem z kauczukiem syntetycznym i trzeba je z niego usuwać za pomocą obróbki wtórnej, polegającej na traktowaniu go wodorotlenkami potasowców. Alkylowane kwasy naftalenosulfonowe, aczkolwiek nie posiadają wymienionych powyżej wad, jednak dają produkty polimeryzacji mniej plastyczne od produktów, wytworzonych w obecności wyższych kwasów tłuszczowych, co wpły-

wa ujemnie na obrabialność produktów na walcach, włączanie do nich wypełniaczy itd.

Wynalazek niniejszy dotyczy środków emulgujących, które posiadają łącznie opisane powyżej zalety obu rodzajów, natomiast nie posiadają opisanych wad. Inne cechy wynalazku wynikają z dalszego ciągu opisu oraz zastrzeżeń patentowych.

Wykryto, że dobre wyniki otrzymuje się stosując mieszaninę

a. rozpuszczalnych w wodzie włoskowato-czynnych substancji oraz

b. rozpuszczalnych w wodzie soli nienasyconych kwasów karbonowych, których estry są olejami schnącymi, zwłaszcza soli potasowcowych.

Określenie „włoskowato - czynne substancje rozpuszczalne w wodzie“ obejmuje wszystkie te środki emulgujące, jakie są rozpuszczalne w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym. Produkty te zawierają zwykle grupy kwasów sulfonowych; przykładami takich związków są alkiłowane kwasy naftalenosulfonowe, alkoholsulfoniany kwasów tłuszczowych, produkty o następującej budowie

$R.CO.X.R'SO_3H$, gdzie

R — oznacza łańcuch o conajmniej 8 atomach węgla,

X — oznacza — O — albo — NH — albo — N — przy alkiły

R' — oznacza niższą grupę alkiłową w rodzaju C_2H_5 ,

a wreszcie wyższe kwasy tłuszczowe, zawierające oprócz grupy kwasu karbonowego jeszcze i właściwą grupę kwasu sulfonowego. Prócz tego można stosować produkty kondensacji alkoholi tłuszczowych (np. produkty, zawierające więcej niż 8 atomów węgla w cząsteczce), np. alkoholu olejowego z kilkoma molami tlenu etylenu albo glicydu. Produktami b są np. sole potasowcowe kwasu linolowego, kwasu oleju drzewnego oraz jego izomery, a wreszcie

kwasy, otrzymywane przez zmydlanie schnących olejów tranowych.

Wynalazek niniejszy opiera się na spostrzeżeniu, że przy stosowaniu opisanych wyżej środków, uzyskuje się produkty bardzo plastyczne oraz o doskonałych właściwościach mechanicznych po zwulkanizowaniu. Według wynalazku niniejszego substancje włoskowato - czynne a stosuje się w nadmiarze w porównaniu z ilością produktów b tak, iż działanie emulgujące, potrzebne do utrzymywania w zawieszeniu substancji polimeryzowanej, jak również i substancji spolimeryzowanej, wywiera głównie substancja a . Produktów b używa się w małej stosunkowo ilości, np. w ilości do mniej więcej 5% w stosunku do związku polimeryzowanego, najlepiej w ilości nie przewyższającej 2%. Stąd wynika, że wynalazek niniejszy nie posiada wad znanych dawniej procesów, a mianowicie, że produkty a nie strącają się podczas zabiegów obróbki, natomiast produkty b pomimo wytrącenia ich wraz z kauczukiem syntetycznym są skuteczne jednak już w ilościach tak małych, iż mogą pozostać w kauczuku nie wywierając nań szkodliwego wpływu. Przeciwnie nawet działają one w pewnym stopniu katalitycznie podczas przebiegu uplastyczniania.

Doskonałe działanie emulgujące związków a pozwala na stosowanie bardzo silnie stężonych emulsji, np. w stosunku 1:1. Sposobem według wynalazku niniejszego można polimeryzować każdy butadien-1,3, np. sam butadien - 1,3, izopren, dwumetylobutadien i 2 - chlorobutadien, a także i wspólnie polimeryzować takie butadieny z innymi nadającymi się do polimeryzacji związkami, np. ze styrenem albo nityrem kwasu akrylowego.

Następujące przykłady służą do wyjaśnienia przedmiotu niniejszego wynalazku nie ograniczając jego zakresu. Podane części oznaczają części wagowe.

Przykład I. W 60 częściach wody roz-

puszcza się 0,6 części soli sodowej kwasu izobutylonaftalenosulfonowego, 0,3 części kwasu linolowego oraz 0,08 części wodorotlenku sodowego. Mieszaninę emulguje się z 21 częściami dwumetylobutadienu, a po dodaniu 2 części 10%-owego roztworu nadtlenu wodoru mieszając utrzymuje się temperaturę poniżej 30°C przez kilka dni. Po skończonej polimeryzacji otrzymaną emulsję zakwasza się i strąca przez dodanie alkoholu metylowego albo roztworu chlorku sodowego. Strącony kauczuk syntetyczny przemycia się wodą i suszy. Posiada on lepszą plastyczność, niż produkt, otrzymany bez dodatku kwasu linolowego.

Przykład II. W 46 częściach wody rozpuszcza się 1,8 części soli sodowej kwasu izobutylonaftalenosulfonowego, 0,45 części kwasu linolowego oraz 0,1 części wodorotlenku sodowego. Mieszaninę tę emulguje się z 24 częściami butadienu - 1,3 oraz 8,46 części styrenu. Po dodaniu 3 części 10%-owego roztworu nadtlenu wodoru masę ogrzewa się przez 150 godzin utrzymując temperaturę 30 — 35°C w autoklawie. Otrzymany produkt polimeryzacji przerabia się tak, jak opisano w przykładzie I. Posiada on dobrą plastyczność.

Przykład III. W 24,5 części wody rozpuszcza się 0,48 części soli sodowej kwasu izobutylonaftalenosulfonowego, 0,04 części wodorotlenku sodowego oraz 0,09 części nienasyconego wyższego kwasu alifatycznego, otrzymanego przez zmydlenie schnącego oleju tranowego. (Liczba jodowa 169). Roztwór miesza się w autoklawie w ciągu kilku dni w temperaturze 30°C z 6,5 części butadienu - 1,3 oraz 2,16 części nitrylu kwasu akrylowego i 0,8 części 10%-owego roztworu nadtlenu wodoru. Po przeróbce, opisanej w przykładzie I, otrzymuje się produkt o dobrej plastyczności i obrabialności.

Przykład IV. 25 części styrenu i 75 części butadienu - 1,3 emulguje się w 180 częściach 2%-owego wodnego roztworu produ-

ktu kondensacji, otrzymanego z alkoholu olejowego oraz 8 cząsteczek tlenu etylenowego. Po dodaniu 1,8 części linoleanu sodowego oraz 0,5 części nadsiarczuanu amonowego emulsję miesza się w ciągu 5 — 6 dni w temperaturze 30°C. Otrzymuje się około 75 części produktu polimeryzacji o doskonałych właściwościach.

Przykład V. 75 części butadienu - 1,3 oraz 25 części styrenu emulguje się w 200 częściach 2%-owego wodnego roztworu soli sodowej kwasu α -sulfostearynowego. Po dodaniu 2 części linoleanu sodowego, 0,3 części pyrofosforanu sodowego oraz 0,45 części nadsiarczuanu amonowego emulsję miesza się w ciągu 6 — 7 dni w temperaturze 30°C. Produkt polimeryzacji, otrzymany z wydajnością około 65 — 75%, wyróżnia się dobrą plastycznością i obrabialnością.

Podobne wyniki otrzymuje się zastępując kwas sulfostearynowy olejlotauryną.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób polimeryzowania butadienów - 1,3 w postaci wodnej emulsji alkalicznej, ewentualnie wraz z innymi dającymi się polimeryzować związkami, jak styrenem, nitrylem kwasu akrylowego itd., znamienny tym, że w charakterze czynników emulgujących stosuje się rozpuszczalne w wodzie włoskowato czynne substancje, a do emulsji dodaje się rozpuszczalnych w wodzie soli nienasyconych kwasów karboowych, których estry są olejami schnącymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w charakterze rozpuszczalnej w wodzie soli nienasyconego kwasu karboowego stosuje się linolean potasowca.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy