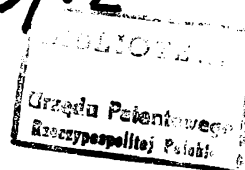


Warszawa, 15 kwietnia 1947 r.

URZĄD PATENTOWY



C08c 13/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33264

Józef Winkler
(Kraków, Polska),

Bronisław Spanier
(Warszawa, Polska)

i Hugo Burstyn
(Kraków, Polska)

Kl. 39 b, 5/07

39 b² 13/02

Sposób uplastyczniania świeżej lub zużytej gumy naturalnej lub syntetycznej

Zgłoszono 29 maja 1946 r.

Udzielono 16 stycznia 1947 r.

Tak naturalny, jak i syntetyczny kauczuk w toku przeróbki na towary gumowe musi być poddawany wstępnemu traktowaniu na walcach, aby przyjął konsystencję plastyczną i był zdalny do pochłaniania potrzebnych domieszek i do wulkanizowania. W celu ułatwienia i przyspieszenia tego traktowania wstępnego dodaje się do gumy plastyfikatorów. Są to produkty organiczne, np. oleje roślinne i zwierzęce, alkohole tłuszczowe, dziegieć, smoła z destylacji węgla kamiennego lub bitumy.

Bitumy, używane dotychczas jako plastyfikatory, obejmują naturalny asfalt oraz produkty pochodzące z przeróbki ropy naftowej, jak wazelinę i pozostałości destylacyjne. Plastyfikatory bitumiczne na ogół ustępują olejom tłustym i żywicznym pod względem zdolności homogenizowania, przyczepności i zniżania temperatury pracy. Swoje wzięcie zawdzięczają taniości w stosunku do innych plastyfikatorów.

Proponowano również stosowanie jako zmiękczaczy do gumy ekstraktów, otrzymany

wanych przy selektywnej rafinacji olejów smarowych rozpuszczalnikami. W patencie nr 30905 opisano mieszanę gumową, w skład której wchodzi wymienione ekstrakty uprzednio zobojętnione przy pomocy MgO lub CaO i destylowane w obecności tych tlenków.

Obecnie stwierdzono, że przez zobojętnienie ekstraktu selektywnego i następną destylację w obecności zasad pozbawia się go cennych słabokwaśnych związków tlenowych i siarkowych. Oprócz tego na skutek destylacji w obecności zasad cenne związki nienasycone zamieniają się przedwcześnie na skondensowane i spolimeryzowane związki cykliczne, które nie mogą w dostatecznej mierze wiązać siarki oraz innych składników mieszanki gumowej w trakcie kalandrowania.

W sposobie według wynalazku unika się wspomnianych wad tego procesu w ten sposób, że przeróbkę prowadzi się w takich warunkach, w których wspomniane domieszki związków tlenowych i siarkowych, związków nienasyconych oraz słabokwaśnych związków, prawdopodobnie kwasów asfaltogenowych, nie ulegałyby usunięciu lub zmianie chemicznej. Nie stosuje się zatem zobojętniania ekstraktów i unika się ogrzewania ponad temperaturę w której związki nienasycone ulegają polimeryzacji. Otrzymuje się w ten sposób plastyfikatory do gumy, posiadające zdolność uplastyczniania w stopniu bez porównania wyższym od produktów, używanych jako zmiekczacze według patentu nr 30905, a otrzymywanych przez zobojętnianie ekstraktów selektywnych i destylację w obecności zasad.

Jak stwierdzono ekstrakty, stosowane jako plastyfikatory w sposobie według wynalazku, zawdzięczają swoją zdolność uplastyczniania gumy zawartości wspomnianych związków tlenowych i siarkowych (2 — 3% tlenu i 1 — 2% siarki), które aktywizują działanie innych ważnych domieszek, np. sadzy i tlenku cynku. W ten spo-

sób jest możliwe używać tańszych gatunków tlenku cynku i sadzy bez zmniejszania elastyczności gumy. Inną ważną cechą ekstraktów według wynalazku, przyczyniającą się do ich wybitnego działania uplastyczniającego, jest obecność w nich związków nienasyconych. Związki te odgrywają ważną rolę przy polimeryzacji węglowodorów, a tym samym przy uplastycznianiu kauczuku. Działają one również wiążąco i aktywizująco na inne domieszki jak siarkę, sadzę, tlenek cynku, zmieloną gumę, biel tytanową itd. Miarą zawartości związków nienasyconych jest do pewnego stopnia liczba jodowa ekstraktów, wynosząca zwykle ponad 50, podczas gdy ekstrakty otrzymywane według patentu nr 30905 wykazują liczbę jodową 20 — 30.

Ektrakty stosowane w sposobie według wynalazku posiadają jeszcze inny ważny składnik, przyczyniający się do podwyższenia ich zdolności uplastyczniającej. Są to drobne ilości słabokwaśnych związków organicznych z grupą — $COOH$; prawdopodobnie kwasów asfaltogenowych. Przy postępowaniu według patentu nr 30905 kwaśne te związki przechodzą na skutek zobojętniania a następnie destylacji w obecności zasad, jako mydła do pozostałości destylacyjnej.

Stwierdzono, że wspomniane słabokwaśne związki odgrywają ważną rolę przy uplastycznianiu masy gumowej. Oprócz tego ich obecność pozwala na znaczne obniżenie ilości dodawanego drogiego kwasu stearynowego. Często dodatek kwasu stearynowego staje się wręcz niepotrzebny. Niezobojętnione ekstrakty mają liczbę kwasową 1 — 5.

Można otrzymać jeszcze bardziej aktywny plastyfikator, wydzielając z surowego, niezobojętnionego ekstraktu średnią frakcję, w której koncentrują się uplastyczniające czynniki, wolne od olejów smarowych i ciał asfaltowych. Stwierdzono bowiem, że zależnie od jakości rozpuszczalnika i uży-

tej jego ilości procentowej przy rafinacji, czasem przechodzą do ekstraktu selektywnego oprócz pożądaných związków organicznych również oleje smarowe i ciała asfaltowe, nie posiadające zdolności uplastyczniania gumy. W tym przypadku trzeba wydzielić z ekstraktu selektywnego odpowiednią frakcję, najbogatszą w pożądanę aktywną czynniki. Najlepszym sposobem okazało się tak zwane zimne frakcjonowanie za pomocą stosownego rozpuszczalnika, albowiem w ten sposób unika się najpewniej wszelkiej zmiany aktywnych związków tlenowych i siarkowych oraz związków nienasyconych.

Ekstrakty stosowane w sposobie według wynalazku posiadają postać bardzo lepkiego, w cienkiej warstwie czerwonego, w świetle odbitym zielono fluoryzującego, ciągliwego oleju lub żywicy. Ciężar właściwy wynosi około 1,0, liczba kwasowa 1 — 5, wiskoza waha się między 3 a 30⁰ E₁₀₀⁰. Na skutek swego nienasyconego charakteru chemicznego, ekstrakt przyłącza łatwo oraz aktywizuje siarkę i inne domieszki, np. sadzę lub tlenek cynku. Tym tłumaczy się zdolność tego plastyfikatora ułatwiania wulkanizacji kauczuku. Charakterystyczną cechą ekstraktu jest jego zdolność częściowego rozpuszczania się w stężonym kwasie siarkowym oraz liczba jodowa przynajmniej 50. Jedną z najważniejszych cech nowości sposobu według wynalazku jest okoliczność, że stosuje się selektywne ekstrakty, otrzymywane przy rafinacji olejów smarowych, pochodzących z rop bezparafinowych lub słaboparafinowych. Stwierdzono bowiem, że — wychodząc z rop parafinowych — mimo odparafinowywania i selektywnej rafinacji ślady wysokotopliwej parafiny zawsze wchodzą w skład ekstraktów selektywnych i psują jakość wyro-

bów gumowych. Występuje wówczas często tak zwane wykwitanie parafiny, szpecące wygląd wyrobu gumowego i zmniejszające jego elastyczność.

W sposobie według wynalazku dodaje się zwykle do gumy 5 — 15% ekstraktu, zależnie od rodzaju przerabianej gumy.

Przykład. 30% pozostałość ropy grabowniczej bezparafinowej miesza się z 100% krezolu w temperaturze 60° C przez jedną godzinę i pozostawia się w spokoju przez 6 godzin. Z wydzielonej dolnej warstwy, przedstawiającej roztwór pożądaných związków organicznych w krezolu, oddestylowuje się krezol, dodając w ostatniej fazie destylacji przegrzaną parę w celu uniknięcia rozkładu ciężkich węglowodorów. Pozostały w kotle ekstrakt można stosować wprost do uplastyczniania gumy albo też można go poddać frakcjonowaniu na zimno przy pomocy rozpuszczalników selektywnych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób uplastyczniania świeżej lub zużytej gumy naturalnej lub syntetycznej przez dodawanie do niej ekstraktu, otrzymanego przy selektywnej rafinacji olejów smarowych rozpuszczalnikami, znamienny tym, że stosuje się ekstrakty, uzyskane z olejów pochodzących z rop bezparafinowych lub małoparafinowych z zachowaniem takich warunków przeróbki, przy których zawarte w nich związki tlenowe i siarkowe, związki nienasycone oraz słabokwaśne związki organiczne nie ulegałyby usunięciu lub zmianom chemicznym.

Józef Winkler

Bronisław Spanier

Hugo Burstyn