

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54084

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.XII.1964 (P 116 735)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1967

Kl. ~~30 b, 5/07~~

39 b², 7/02

MKP C 08 c

, 7/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Tadeusz Pompowski, dr inż. Edward Wiewiórowski, dr inż. Aleksy Potocki

Właściciel patentu: Politechnika Gdańska (Katedra Analizy Technicznej i Towaroznawstwa Gdańsk (Polska)

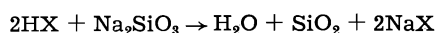
Sposób otrzymywania kauczuku zawierającego aktywny napelniaz krzemianowy

1

Przedmiotem wynalazku jest otrzymywanie kauczuku zawierającego aktywny napelniaz krzemianowy przez wytrącanie krzemionki jednocześnie z koagulacją kauczuku z lateksu.

Dotychczas najczęściej stosowany był sposób wypielniania kauczuku przez zmieszanie go z wytworzoną osobno aktywną krzemionką.

Większość metod otrzymywania aktywnej krzemionki do napielniania kauczuku polega na wytrąceniu dwutlenku krzemu z roztworu szkła wodnego przy użyciu silnych kwasów nieorganicznych lub kwasu węglowego według ogólnego schematu:



gdzie X jest resztą kwasową kwasu nieorganicznego.

Otrzymywanie krzemionki o odpowiednim rozdrobnieniu jest jednak trudne ze względu na wąski zakres parametrów, w którym krzemionka wydziela się w odpowiedniej postaci. Dodatkowy kłopot stanowi proces suszenia krzemionki, który musi być przeprowadzony w sposób wykluczający zlepianie się cząstek krzemionki, a więc w odpowiedniej konstrukcji suszarkach rozpyłowych.

W monografii „Synthetic rubber” — praca zbiorowa pod redakcją G. S. Whitby — podano możliwość bezpośredniego wytrącania krzemionki w lateksie „in situ”, z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych. Metodą tą nie udało się

2

jednak otrzymać wypełnionego krzemionką kauczuku o dobrych własnościach.

Powodem nie otrzymywania zadawalających wyników przy bezpośrednim wytrącaniu krzemionki w lateksie „in situ” był pogląd, że do wytrącenia krzemionki i jednocześnie skoagulowania lateksu należy stosować środki anionowo czynne, hydrofilne, które przez zwilżenie mają spowodować zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy faz woda-ciało stałe (krzemionka) i lepsze wymieszanie krzemionki z lateksem przed koagulacją kauczuku.

Pogląd ten, jak wykazały przeprowadzone badania, był niesłuszny. Kauczuk naładowany ujemnie nie wiąże się homogenicznie z krzemionką w obecności środków hydrofilnych.

Z francuskich opisów patentowych nr nr 1.349.811 i 1.349.812 znane jest również stosowanie jako środków aktywujących powierzchnię środka kationowo czynnego z dodatkiem środka niejonowego, jednak opisane w tych opisach patentowych warunki prowadzenia procesu, w których do mieszaniny krzemianu alkalicznego i lateksu wlewa się bezpośrednio przez okres około 10 minut czynnik koagulujący (kwas lub sól) uniemożliwiają stosowanie wyłącznie środków niejonowych.

Obecnie sposobem według wynalazku udało się otrzymać kauczuk aktywnie napelniony krzemionką przy wyłącznym zastosowaniu środków niejonowych.

Według wynalazku, do mieszaniny lateksu kauczuku z krzemianami sodu, potasu lub wapnia dodaje się hydrofobowe środki powierzchniowo czynne niejonowe, takie jak etery alkilopoliglikolowe lub poliglikolowe etery alkilofenolowe, a proces wytrącania krzemionki z jednoczesną koagulacją kauczuku z lateksu prowadzi się w dwóch zakresach pH od 7,8—10, a następnie po zmieszaniu wszystkich substratów przy pH = 7. Proces taki z łatwością prowadzi się w skali przemysłowej, przy czym otrzymuje się wypełniony kauczuk o dobrych właściwościach.

W sposobie według wynalazku można wytrącać krzemionkę „in situ” zarówno w kauczuku naturalnym jak i syntetycznym w temperaturze 10—90°C, z tym że przy stosowaniu lateksu kauczuku naturalnego optymalna temperatura procesu wynosi od 40—90°C, a w przypadku kauczuku syntetycznego 10—50°C. W czasie prowadzenia procesu stosuje się intensywne mieszanie.

Po zakończeniu procesu wytrącony koagulat kauczuku zawierający w zależności od potrzeb 25—75% krzemionki, oddziela się w dowolny sposób od roztworu i suszy.

Przykład I. pH 20%-ego wodnego roztworu krzemianu sodu obniża się do 7,8 przez dodanie 3%-owego roztworu kwasu solnego. Następnie na 1 litr roztworu dodaje się 20 g produktu kondensacji izooktylofenolu z 8 molami tlenu etylenu jako aktywatora powierzchni i 400 ml 10%-owego roztworu mlecza lateksowego kauczuku naturalnego, po czym pH roztworu obniża się do wartości około 7 przez dodanie dalszej ilości 3%-owego kwasu solnego. Przez cały czas prowadzenia reakcji utrzymuje się temperaturę 70°C i roztwór intensywnie miesza się. Wytrącony w wyniku tak przeprowadzonego procesu osad kauczuku zawierający krzemionkę zostaje oddzielony od roztworu na drodze dekantacji i wirowania. Po wysuszeniu

produkt stanowi aktywny dodatek w mieszaninach gumowych. Po zwulkanizowaniu $R_r = 260 \text{ kG/cm}^2$.

Przykład II. Do 0,5 l roztworu krzemianu sodu o zawartości 100 g SiO_2/l dodaje się jako aktywatora powierzchni 15 g adduktu tlenu etylenu z alkoholem oleocetylowym, a następnie przy intensywnym mieszanym 560 g 18%-owego roztworu lateksu butadienowo-styrenowego. Otrzymaną w ten sposób zawiesinę wprowadza się do naczynia reakcyjnego, do którego jednocześnie wprowadza się roztwór kwasu solnego w taki sposób, że pH mieszaniny reagującej utrzymane jest w granicach 7,8—8,5. Po wprowadzeniu całej mieszaniny lateksu z krzemianem sodu, pH mieszaniny reagującej zostaje obniżone do pH = 7. Koagulat oddzielony od roztworu na drodze filtracji, po przemyciu i wysuszeniu stanowi produkt zawierający 1 część wagową aktywnej krzemionki na 2 części wagowe kauczuku. Po zwulkanizowaniu mieszaniny R_r wynosi 130 kG/cm^2 .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kauczuku naturalnego lub syntetycznego zawierającego aktywny napelniaz krzemianowy przez wytrącenie krzemionki z jednoczesną koagulacją kauczuku w mieszaninie lateksu kauczuku naturalnego lub syntetycznego z krzemianami, w obecności środków powierzchniowo czynnych, **znamienny tym**, że do mieszaniny reagującej dodaje się hydrofobowe środki powierzchniowo czynne niejonowe takie jak etery alkilopoliglikolowe lub poliglikolowe etery alkilofenolowe, a proces prowadzi się przy intensywnym ciągłym mieszanym w temperaturze 10—90°C, najpierw w zakresie pH 7,8—10, a następnie przy pH 7, po czym otrzymany koagulat kauczuku zawierający krzemionkę oddziela się od roztworu w dowolny sposób i suszy.