



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262343 ✓

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 6/22

(22) Přihlášeno 21 07 86

(21) PV 5542-86.L

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 14 07 89

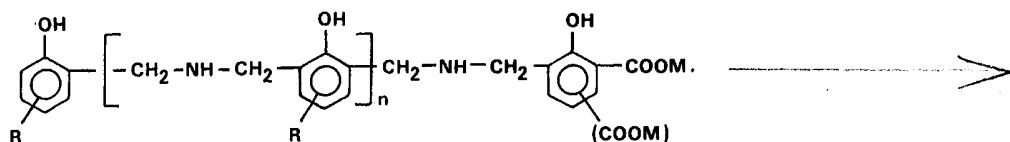
(75)

Autor vynálezu

ČIHÁK PAVEL prom. chem., PETRŮ VLADIMÍR ing., MAČKA MIROSLAV ing.,
ŠAFRÁNEK JIŘÍ ing., SOUČEK VIKTOR prom. chem., VÖRÖS FRANTIŠEK ing.,
KUNÍK KAREL, TÝFA ZBYNĚK, KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob koagulace latexu syntetického kaučuku

Jako koagulačního činidla při provádění koagulace latexu přidavkem anorganické kyseliny se použije sůl fenolaminových pryskyřic obecného vzorce



kde R je vodík, alkylová skupina s 1 až 9 atomy uhlíku, nebo karboxylová skupina, M je alkalický kov, zejména sodík nebo draslík, n je 1 až 10. Pomocné koagulační činidlo lze použít ve směsi s vodnými roztoky hydrolyzátů jako stabilizátor proti jejich hnilobnému rozkladu, zabezpečuje, aby dispergátor (sodná sůl formaldehydu a betanaftalensulfonová kyselina) přecházel do odpadních vod.

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 sériově 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, eventuálně 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, eventuálně 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 kyseliny.

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 ztíženo 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 SSSR 1 065 424 se doporučuje dákování 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 koagulaci klesá 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 přichá-

zí 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 polyamidu zpravidla ekonomicky využívat.

Z AO ČSSR č. 248 390 je rovněž známo, že koagulací syntetických latexů lze provést tak, že jako pomocný koagulační prostředek při koagulaci syntetických 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.

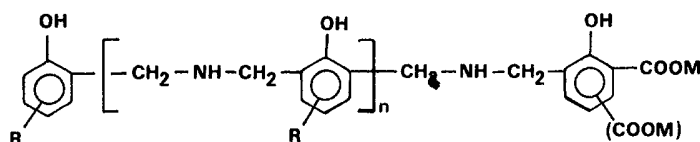
Poměrem obou složek v pomocném koagulačním prostředku lze podle potřeby s výhodou měnit vlastnosti koagulačního systému. Zvýšení poměru glutinu/hydrolyzát glutinu lze použít ke zjemňování koagulační drti. Snížením tohoto poměru se dosáhne dokonalejšího vyčesání koagulačního séra, zvláště v případě nízkomolekulárních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

Při dostatečně nízkých molekulových hmotnostech však hydrolyzovaný kolagen ztrácí schopnost vázat kondenzát formaldehydu a beta-naftalensulfonové kyseliny, tj. dispergátor, který je pod obchodním označením Kortamol součástí všech polymeračních receptur pro přípravu latexů. V důsledku toho Kortamol odchází do odpadních vod.

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 použití pomocného koagulačního činidla podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se jako pomocného koagulačního činidla použije sůl fenolaminových pryskyřic.

Obecný vzorec soli fenolaminových pryskyřic:



kde R je vodík, alkylová skupina s 1 až 9 atomy uhlíku, nebo karboxylová skupina, M je alkalický kov, s výhodou sodík nebo draslík, n je 1 až 10, popřípadě se pomocné koagulační činidlo s výhodou použije ve směsi s hydrolyzovaným kolagenem ve hmotnostním poměru 30:1 až 1:20, s výhodou 1:10 až 1:5, přičemž množství pomocného koagulačního činidla, popřípadě jeho směsi s hydrolyzovaným kolagenem je 0,01 až 10 kg na 1 t syntetického kaučuku, obsaženého v latexu.

Sůl fenolaminových pryskyřic může být s výhodou produkt získaný reakcí hexametylen-tetraminu s fenoly a kyselinou salicylovou v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu, zejména sodíku nebo draslíku, který se použije v množství, odpovídajícím celkovému počtu karboxylových a fenolických skupin v reakční směsi, při teplotách 120 až 190 °C.

Soli uvedeného složení jsou obecně známy, není však známo, že se dají použít jako koagulační činidlo. Jejich přítomnost snižuje spotřebu kyseliny sírové a soli při koagulaci, odstraňuje dispergátor z odpadního koagulačního séra a jsou-li přidány do vodných roztoků

hydrolyzovaného kolagenu, výrazně zvyšují jejich odolnost proti hnilobnému rozkladu při skladování.

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 ohřát na teplotu 65 °C. Za míchání tyčinkou byla postupně k latexu přidávána 10% kyselina sírová pomocí automatické byrety Radelkis OP 930 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 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 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

Do skleněné kádinky objemu 100 ml bylo naváženo 4,86 g, tj. 0,045 mol m-kresolu, 0,70 g, tj. 0,005 mol hexametylentetraminu, 0,69 g, tj. 0,004 5 mol kyseliny salicylové. Směs byla zahřívána po dobu 1,5 hodiny při teplotě 140 °C, dokud se vyvíjel amoniak. Potom byla vzniklá pryskyřice rozpuštěna ve 22 ml hydroxidu sodného o koncentraci 10 % a roztok zředěn destilovanou vodou na koncentraci 10 %.

Do skleněné kádinky o objemu 10 ml bylo naváženo 50 g butadien-styrenového latexu o obsahu sušiny 19,8 %, který byl ohřát na teplotu 65 °C. K tomuto latexu bylo přidáno 0,05 ml 10% roztoku připraveného koagulačního činidla a za míchání skleněnou tyčinkou byla postupně k latexu přidávána 10% kyseliny sírové až do úplného vyčeření koagulačního séra. Spotřeba kyseliny sírové byla 30,7 ml.

Tento příklad charakterizuje snížení spotřeby kyseliny sírové při koagulaci syntetického latexu s použitím pomocného koagulačního činidla na spodní hranici navrženého rozmezí.

P ř í k l a d 3

Do skleněné kádinky objemu 100 ml bylo naváženo 6,76 g, tj. 0,045 mol p-terc.butylfenolu, 0,70 g, tj. 0,005 mol hexametylentetraminu, 6,22 g, tj. 0,045 mol kyseliny salicylové a 18 ml 10% roztoku NaOH. Směs byla postupně zahřívána až na teplotu 140 °C, která byla pak udržována po dobu 1,5 hodiny. Byl získán kapalný produkt, který ochlazením ztuhl. Potom bylo přidáno 123 g destilované vody a po zahřátí byl snadno získán mírně zakalený roztok. Roztok byl použit při koagulaci latexu syntetického kaučuku typu SBR 1 500 podle příkladu 1. K SBR latexu bylo přidáno 0,5 ml 10% roztoku činidla. Spotřeba 10% kyseliny sírové při titraci latexu o teplotě 65 °C byla 16,5 ml, což je podstatně méně v porovnání se spotřebou dosaženou v nepřítomnosti pomocného koagulačního činidla, jak je uvedeno v příkladu 1.

Tento příklad charakterizuje snížení spotřeby kyseliny sírové při koagulaci syntetického latexu s použitím pomocného koagulačního činidla podle vynálezu v oblasti optimálních množství.

P ř í k l a d 4

Vodorozpustná pryskyřice byla připravena obdobným způsobem jak bylo uvedeno v příkladu 2 pouze s tím rozdílem, že k navážce 6,76 g, tj. 0,045 mol p-terc.butylfenolu, 0,70 g, tj.

0,005 mol hexametalentetraminu a 6,22 g, tj. 0,045 mol kyseliny salicylové bylo přidáno přesně ekvivalentní množství hydroxidu draselného a teprve potom byla směs zahřívána 1,5 hodiny při 140 °C. Získaný produkt byl rozpuštěn za tepla ve vodě na 10% roztok.

Do odměrné baňky objemu 100 ml bylo umístěno 85 ml roztoku kostního klihu o koncentraci 10 %. Zbývajícím objem byl zaplněn 15 ml připraveného roztoku vodorozpustné fenolaminové pryskyřice. Baňka byla uzavřena zátkou, která byla opatřena zahnutou polyetylenovou trubičkou. Obsah baňky byl skladován po dobu 1 roku bez známek hnilobného rozkladu.

Spotřeba 10% kyseliny sírové při titraci SBR latexu typu 1 500 byla 1,5 ml.

Jako srovnávací standard byl použit 10% roztok kostního klihu, který byl umístěn do podobné odměrné baňky. U tohoto roztoku se projevil známky hnilobného rozkladu již po dvou-denním skladování a spotřeba kyseliny sírové při koagulaci stoupala s každým dnem skladování.

Tento příklad charakterizuje možnost použití navrženého pomocného koagulačního činidla ve směsi s roztokem hydrolyzovaného kolagenu, v němž působí jako stabilizátor proti hnilobnému rozkladu.

P ř í k l a d 5

Do kádinky bylo umístěno 7,30 g, tj. 0,077 mol fenolu, 1,38 g, tj. 0,01 mol kyseliny salicylové a 1,40 g, tj. 0,01 mol hexametylentetraminu. Směs byla zahřívána po dobu 0,5 hodiny při teplotě 130 °C. Po ochlazení taveniny bylo přidáno 40 ml hydroxidu sodného o koncentraci 10 %.

K 15 ml vodného roztoku sodné soli kondenzátu formaldehydu a beta-naftalensulfonové kyseliny, který se při výrobě butadienstyrenových latexů používá jako dispergátor pod obchodním označením Kortamol, bylo přidáno 30 ml vodného roztoku připravené fenolaminové pryskyřice. Po okyselení této směsi na hodnotu pH 3, tj. na hodnotu, při níž se v provozních podmínkách provádí koagulace butadien-styrenových latexů, vznikla sraženina, která byla odfiltrována. Byl získán bezbarvý, průzračný filtrát neobsahující Kortamol.

Tento příklad ilustruje vznik nerozpustných solí z pomocného koagulačního činidla a dispergátoru, používaného při výrobě syntetických latexů.

P ř í k l a d 7

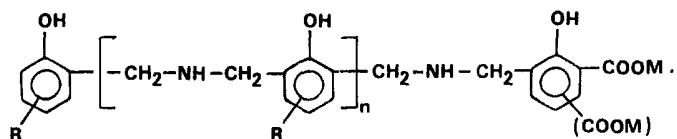
V tomto příkladu je ilustrován rozdíl mezi běžně známým způsobem přípravy pryskyřice a způsobem dle vynálezu.

Fenolaminová pryskyřice byla připravena zahříváním 135 g, tj. 0,9 mol p-terc.butylfenu, 124,3 g, tj. 0,90 mol kyseliny salicylové, 14,02 g, tj. 0,10 mol hexametylentetranu a 36 g, tj. 0,9 mol hydroxidu sodného bylo zahříváno 1,5 hodiny při 140 °C. Produkt získaný po ochlazení taveniny se snadno a rychle rozpouštěl.

V obdobném pokusu bez použití hydroxidu sodného během přípravy pryskyřice byl získán produkt, který se jen pozvolna rozpouštěl v 10% roztoku NaOH, obsahujícím stejné množství hydroxidu jako v prvním pokusu, tj. 36 g NaOH.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob koagulace latexu syntetického kaučuku, vyznačující se tím, že se jako pomocného koagulačního činidla použije sůl fenolaminových pryskyřic obecného vzorce



kde R je vodík, alkylová skupina s 1 až 9 atomy uhlíku, nebo karboxylová skupina, M je alkalický kov, s výhodou sodík nebo draslík, n je 1 až 10, popřípadě se pomocné koagulační činidlo s výhodou použije ve směsi s hydrolyzovaným kolagenem ve hmotnostním poměru 30:1 až 1:20 s výhodou 1:10 až 1:5, přičemž množství pomocného koagulačního činidla, popřípadě jeho směsi s hydrolyzovaným kolagenem je 0,01 až 10 kg na 1 t syntetického kaučuku, obsaženého v latexu.