



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

108c 5/00

Nr 47801

Kl. 39 b, 35/00
Kl. internat. C 08 c 5/00

Instytut Przemysłu Gumowego*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania kauczuku naturalnego szczepionego metakrylanem metylu lub styrenem

Patent trwa od dnia 24 sierpnia 1962 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania czystego kauczuku naturalnego szczepionego metakrylanem metylu lub styrenem. Wiadomo, że w wyniku szczepienia monomerami winylowymi właściwości kauczuku naturalnego zmieniają się w szerokim zakresie zależnie od rodzaju i ilości wprowadzonego monomeru, przy czym najcenniejsze produkty powstają przez szczepienie kauczuku metakrylanem lub styrenem.

Literatura podaje ogólnikowe wiadomości na temat szczepienia kauczuku naturalnego monomerami winylowymi. Brak jest jednak dokładniejszych informacji dotyczących sposobu prowadzenia reakcji. Wiadomo, że szczepione polimery były dotychczas wytwarzane w roztworach, emulsjach wodnych lub na sucho za pomocą mastykacji, w obecności nadtlenków, ukła-

dów radoksy lub promieni gamma jako katalizatorów.

Z produktów reakcji stanowiących mieszaninę niezmienionego kauczuku naturalnego, kopolimeru szczepionego i homopolimerów, czysty kopolimer był wydzielany przez frakcjonowane wytrącanie poszczególnych składników metanolem, przy czym w zależności od ilości wprowadzonego do mieszaniny metanolu najpierw wytrącał się kauczuk, następnie kopolimer szczepiony, a jako ostatni homopolimer — polimetakrylan metylu, lub polistyren.

Inny znany sposób wytwarzania kauczuku naturalnego szczepionego przede wszystkim metakrylanem metylu, różni się od opisanego wyżej sposobem rozdzielania mieszaniny polimerów na składniki. W pierwszej fazie z mieszaniny był ekstrahowany eterem naftowym niezmieniony kauczuk, a z pozostałości przez frakcyjne wytrącanie metanolem był wydzielany najpierw

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Barbara Antczak, Robert Gaczyński i Andrzej Orszagh.

kopolimer szczepiony, a następnie homopolimer — polimetakrylan metylu.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania szczepionych kopolimerów kauczuku dają produkty o stosunkowo niskiej czystości, wymagają stosowania złożonej aparatury np. specjalnych kolumn ekstrakcyjnych, składają się z długotrwałych operacji ekstrakcyjnych, co niekorzystnie wpływa na zdolność produkcyjną urządzeń.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć, jeżeli proces wytwarzania kauczuku naturalnego szczepionego metakrylanem metylu lub styrenem prowadzić według niżej opisanego sposobu.

Mleczko kauczuku naturalnego zalkalizowane amoniakiem ogrzewa się do 35°—50°C, a następnie przy silnym mieszaniu wprowadza się do niego małymi porcjami z przerwami około 50-ciominutowymi metakrylan metylu lub styren razem z tlenkiem kumenu, jako katalizatorem. Po dodaniu całej ilości monomeru mieszaninę pozostawia się w spokoju przez około 20 godzin, a następnie wylewa do wody zakwaszonej kwasem mrówkowym, dzięki czemu produkt reakcji szczepienia ulega koagulacji. Po oddzieleniu od fazy ciekłej otrzymaną mieszaninę polimerów suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem, rozdrabnia i wyodrębnia się z niej homopolimery za pomocą selektywnej, przemiennej ekstrakcji organicznymi rozpuszczalnikami, prowadzonej w temperaturze otoczenia. Najpierw ekstrahuje się kauczuk niezmieniony eterem naftowym, a następnie polimetakrylan metylu acetonem względnie polistyren octanem etylu.

Celem uzyskania czystego kopolimeru szczepionego operację przemiennej ekstrakcji każdym z wyżej wymienionych rozpuszczalników powtarza się dwukrotnie.

Rozpuszczalnik usuwa się z mieszaniny przez dekantację.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymywać czysty kopolimer szczepiony, zawierający 5—50 części wagowych metakrylanu metylu lub styrenu na 100 części wagowych kauczuku naturalnego. Dozowanie monomeru do lateksu małymi porcjami przeciwdziała tworzeniu się w reakcji większych ilości homopolimeru, co wpływa korzystnie na wydajność reakcji szczepienia oraz ułatwia oczyszczanie kopolimeru szczepionego.

Oddzielanie homopolimerów od kauczuku szczepionego sposobem według wynalazku jest operacją prostą, szybką, nadającą się do wykonywania na prostych urządzeniach i pozwalającą

na otrzymywanie produktu o wysokiej czystości.

Przykład. Do szklanej kolby z mieszałem wprowadza się 167 g 60%-wego lateksu, dodaje do niego 11 g 1,5%-wego amoniaku i całość mieszając, ogrzewa w ciągu 1 godziny do temperatury 40°C. Następnie do kolby wkrapla się podczas intensywnego mieszania w 3-ch równych porcjach z 50-ciominutowymi przerwami mieszaninę o składzie: 25 g metakrylanu metylu lub styrenu, 0,22 g wodorotlenku kumenu, 0,3 g 72,5%-wego kwasu olejowego i 3 g 10%-wej trójetylenocczteroaminy. Po dodaniu całej ilości monomeru mieszanie przerywa się, masę poreakcyjną pozostawia w spokoju w temperaturze otoczenia na 20 godzin, a następnie poddaje koagulacji przez wylanie jej do 600 ml wrzącej wody zakwaszonej 2,5 ml kwasu mrówkowego. Produkt oddziela się od fazy ciekłej, suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 50°—60°C, rozdrabnia, a następnie zalewa eterem naftowym w ilości 100 ml na 1 g polimeru, pozostawia w spokoju na 8 godzin i rozpuszczalnik dekantuje. Z kolei produkt zalewa się taką samą ilością acetonu lub octanu etylu, pozostawia na 8 godzin i rozpuszczalnik dekantuje. Operację ekstrakcji w tej samej kolejności powtarza się.

Po wysuszeniu otrzymuje się kopolimer praktycznie całkowicie pozbawiony kauczuku niemodyfikowanego i polistyrenu względnie polimetakrylanu metylu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kauczuku naturalnego szczepionego metakrylanem metylu lub styrenem w alkalicznych roztworach wodnych w obecności nadtlenu lub układów redoksy jako katalizatorów, zniemni tym, że mieszaninę monomeru z katalizatorem, najkorzystniej z tlenkiem kumenu, wprowadza się do lateksu porcjami z przerwami około 1-godzinowymi w temperaturze 35÷50°C, roztwór poreakcyjny zakwasza się, zwłaszcza kwasem mrówkowym, po czym skoagulowany produkt oddziela od fazy ciekłej, suszy i rozdrabnia, a następnie oczyszcza od homopolimerów za pomocą selektywnej ekstrakcji naprzemian najpierw eterem naftowym, a następnie acetonem lub octanem etylu, przy czym przemianą ekstrakcję wykonuje się dwukrotnie, a ekstrakt każdorazowo oddziela od produktu przez dekantację, produkt zaś suszy po zakończeniu procesu ekstrakcji.

Instytut Przemysłu Gumowego