



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 865

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 12 82
(21) (PV 9409-82)

(51) Int. Cl.³ C 09 K 15/20,
C 09 K 15/24,

(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 01 01 87

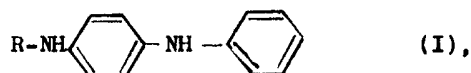
(75)

Autor vynálezu TAIMR LUDĚK prom. chem. CSc.,
POSPÍŠIL JAN ing. DrSc., PRAHA

(54) Směs antioxidantů s regeneračním mechanismem účinku

Vynález se týká směsi antioxidantů s regeneračním mechanismem účinku.

Podstatou vynálezu je směs antioxidantů s regeneračním mechanismem účinku, vyznačující se tím, že sestává z amidnického antidegradantu obecného vzorce I



kde R je isopropyl nebo fenyl a fenolu-substituovaného v polohách 2 a 6 alkylovými zbytky s 1 - 4 C v řetězci jako je 2,6-dimethyl-fenol, 2-methyl-6-terc. butylfenol a 2,6-di-terc. butylfenol v poměru 10:1 až 1:10.

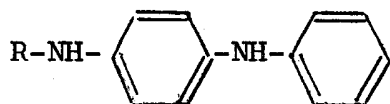
Způsob podle vynálezu je vhodný pro stabilizace výrobků zhotovených z uhlovodíkových polymerů, zejména kaučuků, proti degradaci při zpracování, proti atmosférickému stárnutí zejména ve slabě kyselém prostředí a proti degradaci způsobené mechanickým namáháním, rovněž zejména ve slabě kyselém prostředí. Tento způsob umožňuje nahradit část antidegradantů ze skupiny aromatických 1,4-fenylendiaminů, jako je například průmyslově používaný N-isopropyl-N-fenyl-1,4-fenylendiamin (I, R = isopropyl, IPPD), méně toxickými nebo lacinějšími 2,6-dialkyl-deriváty fenolu, při zachování nebo zvýšení celkové antioxidační účinnosti směsi.

Vynález se týká směsi antioxidantů s regeneračním mechanismem účinku.

Nejúčinnější aminické antidegradanty pro kaučuky na bázi dienů jsou odvozeny od 1,4-fenylendiaminu. Proti jejich používání jsou však vznášeny i vážné námitky. Například výrobky chráněné některými těmito látkami, pokud jsou delší dobu v přímém kontaktu s pokožkou (ochranné masky, gumové rukavice a podobně), působí na pokožku dráždivě. Z toho vyplývá snaha nahradit tyto antidegradanty alespoň zčásti nějakou jinou, méně toxickou látkou, aniž by byla snížena antidegradační účinnost. Jednou z možností je využití regeneračních mechanismů, při kterých z produktů vznikajících z aminického antidegradantu při plnění jeho stabilizační funkce v polymeru je výchozí antidegradant opět regenerován reakcí s vhodným jiným aditivem. To pak umožňuje snížit výchozí koncentraci aminického antidegradantu.

V úvahu je nutné vzít rovněž skutečnost, že výrobky z polymerních materiálů přicházejí do styku s prostředím spíše slabě kyselým než neutrálním. Například v průmyslových oblastech je déšť prokazatelně kyselý. Při stárnutí na vzduchu vznikají v polymeru karboxylové kyseliny. Některé kyseliny, například stearová, jsou do výrobků z kaučuku často přidávány záměrně při výrobě ze zpracovatelských důvodů a slouží též jako tzv., fyzikální antidegradanty.

Podstatou vynálezu je směs antioxidantů s regeneračním mechanismem účinku, vyznačující se tím, že sestává z aminického antidegradantu obecného vzorce I

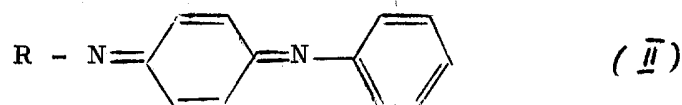


(I),

kde R je isopropyl nebo fenyl a fenol substituovaný v polohách 2 a 6 alkylovými zbytky s 1 - 4 C v řetězci jako je 2,6-dimethylfenol, 2-methyl-6-terc.butylfenol a 2,6-di-terc.butylfenol v poměru 10:1 až 1:10.

Způsob podle vynálezu je vhodný pro stabilizaci výrobků zhotovených z uhlovodíkových polymerů, zejména kaučuků, proti degradaci při zpracování, proti atmosférickému stárnutí zejména ve slabě kyselém prostředí a proti degradaci způsobené mechanickým namáháním, rovněž zejména ve slabě kyselém prostředí. Tento způsob umožňuje nahradit část antidegradantů ze skupiny aromatických 1,4-fenylendiaminů, jako je například průmyslově používaný N-isopropyl-N-fenyl-1,4-fenylendiamin (I, R = isopropyl, IPPD), méně toxickými nebo lacinějšími 2,6-dialkylderiváty fenolu, při zachování nebo zvýšení celkové antioxidační účinnosti směsi.

V průběhu autooxidace se N-isopropyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiamin (IPPD) mění na N-isopropyl-N'-fenyl-1,4-benzochinondiimin vzorca II



(R = isopropyl). Tato látka není příliš stabilní a mění se na pestré směsi produktů, mezi kterými byl nalezen (J.Rotschová a J.Pospíšil, J.chromatogr.211,299(1981)) N-isopropyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiamin (IPPD). Zjistili jsme, že ve slabě kyselém prostředí reaguje N-isopropyl-N'-fenyl-1,4-benzochinondiimin (II) s fenoly majícími volnou para polohu za vzniku jednodušší směsi látek, mezi kterými je N-isopropyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiamin (IPPD) hlavním produktem. Ve srovnání s rozkladem N-isopropyl-N'-fenyl-1,4-benzochinondiiminu (II) v nepřítomnosti fenolické složky za jinak stejných podmínek, probíhá reakce s fenolickou složkou mnohem rychleji a obsah vzniklého N-isopropyl-N'-fenyl-1,4-fenylendiaminu (IPPD) je vyšší. 2,6-disubstituované fenoly s volnou para-polohou jsou jen slabými antioxidanty. V průběhu uvedené reakce se kromě jiných přeměn, oxidují na odpovídající dimery, tj. deriváty bifenyl-4,4'-diolu, které jsou relativně silnými antioxidanty, což rovněž příznivě ovlivňuje výsledný účinek směsi.

K podobným závěrům jsme došli u N,N'-difenyl-1,4-fenylendiaminu (I, R = fenyl, DPPD). Reakce N,N'-difenyl-1,4-benzochinodiiminu

s fenolickou složkou probíhá ve srovnání s předchozím případem sice pomaleji, avšak i stabilita tohoto diiminu N,N'-difenyl-1,4-

-benzochinondiiminu (II), (R = fenyl) je vyšší.

232 865

Účinnost směsi aminického antidegradantu s fenolickou složkou jsme ověřovali při autooxidaci squalenu, který je vhodným modelem polyisoprenu. Podmínky a výsledky pokusů jsou uvedeny v Tabulce 1. Příznivý vliv fenolické složky ve slabě kyselém prostředí je patrný z pokusů 10 a 14 nebo 11, 12 a 15 pro 2,6-di-terc.butylfenol a z pokusů 10 a 16 pro 2,6-dimethylfenol. V neutrálním prostředí je tento vliv patrný srovnáním pokusů 2 a 8 nebo pokusů 1, 3 a 7 pro 2,6-di-terc.butylfenol a 1, 5 a 9 pro 2,6-dimethylfenol.

Tabulka 1

Autooxidace squalenu ve směsi s chlorbenzenem (1:1, v/v) v atmosféře čistého kyslíku při 60°C za atmosférického tlaku; iniciováno 2,2'-azobis(isobutyronitrilem) v koncentraci 0,005 mol/l

Pok. č.	IPPD mmol/l			2,6-di-terc.butyl- fenol; mmol/l			2,6-xylenol mmol/l			AcOH 1 obj. %	$\tau - \tau_0$ °
	0,25	0,5	1	0,25	0,5	1	0,25	0,5	1		
1	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	380
2	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	1100
3	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	120
4	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	240
5	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-20
6	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	310
7	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	580
8	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	1180
9	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	490
10	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	250
11	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	270
12	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	170
13	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	250
14	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	380
15	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	830
16	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	390

τ = čas (min) potřebný ke spotřebě 0,02 mol kyslíku/mol squalenu v přítomnosti antioxidantů.

τ_0 = analogický čas v nepřítomnosti antioxidantů za jinak stejných podmínek.

Směs antioxidantů s regeneračním mechanismem účinku, vyznačující se tím, že sestává z aminického antidegradantu obecného vzorce **I**



kde R je isopropyl nebo fenyl a fenol substituovaný v polohách 2 a 6 alkylovými zbytky s 1 - 4 C v řetězci jako je 2,6-dimethylfenol, 2-methyl-6-terc.-butylfenol a 2,6-di-terc.butylfenol v poměru 10:1 až 1:10.