

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57926

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.XII.1966 (P 118 156)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1969

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 ^c 149/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: Aleksander Markiewicz, dr inż. Jerzy Jaworski, mgr inż. Edward Grzywa, mgr Bogdan Krajewski, mgr inż. Józef Ślósarczyk, mgr inż. Stanisław Nowak, inż. Jerzy Wachniew

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne Oświęcim, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania siarczków alkilofenoli stanowiących nowe stabilizatory dla kauczuków regulowanych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczków alkilofenoli stanowiących nowe stabilizatory dla kauczuków regulowanych.

Jedną ze znanych grup stabilizatorów siarkowych dla kauczuku są związki typu siarczków alkilofenoli o wzorach 1 i 2 lub 3 i 4, w których alk. oznacza rodnik butylowy. Uzyskuje się je działaniem dwuchlorku siarki lub chlorku siarki na fenol, krezole lub alkilokrezole. Największe znaczenie mają pochodne uzyskane z reakcji III-rzęd. butylo-m-krezolu lub III-rzęd. butylo-p-krezolu z dwuchlorkiem siarki produkowane pod różnymi nazwami jak np. Santowithe Crystals, Adwastab 406 itp.

Do produkcji tych stabilizatorów stosowane muszą być jednak czysty meta- lub para- krezol. Odpowiedni izomer krezolu po alkilacji izobutylenem do monopochodnej poddaje się kondensacji z SCl_2 lub S_2Cl_2 . W procesie tym należy więc stosować czysty izomer, co jest bardzo niedogodne.

Głównym źródłem m- i p- krezoli jest smoła z wylewania węgla, w której występuje tak zwany „dwukrezol” będący mieszaniną m- i p- krezoli. Krezole te ze względu na bardzo bliskie temperatury wrzenia (para 202,2°C, meta 202,6°C) nie dają się rozdzielić na drodze destylacji. Wydzielenie czystych m- i p- krezoli możliwe jest tylko przez zastosowanie specjalnych metod.

Jedną z bardziej znanych metod rozdziału krezoli stosowaną w skali technicznej jest metoda

2 polegająca na alkilacji krezoli izobutylenem do dwu-III-rzęd. butylopodstawnych. Temperatury wrzenia tych związków różnią się między sobą o 20°C co zezwala na ich rozdział na drodze destylacji. Tak wyodrębnione związki poddaje się dealkilacji, a następnie destylacji celem otrzymania czystego meta- oraz para- krezolu.

Inne metody rozdziału m- i p- krezoli jak np. mocznikowa czy sulfonacyjna mają mniejsze znaczenie techniczne. Wszystkie te metody otrzymywania czystego m- i p- krezolu są więc bardzo kłopotliwe i kosztowne.

Sposób według wynalazku eliminuje powyższe wady. Polega on na kondensacji chlorku siarki lub dwuchlorku siarki w temperaturze poniżej 60°C z uprzednio zalkilowaną izobutylenem mieszaniną technicznych m- i p- krezoli wydzielonych przy wstępnym przerobieniu smoły z wylewania węgla jako frakcja wrząca w temperaturze 200—203°C podczas destylacji oleju karbolowego.

Siarkowanie prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego. Zastosowanie do kondensacji mieszaniny alkilo m- i p- krezolu pozwala na otrzymanie nowego stabilizatora zawierającego w zależności od użycia dwuchlorku czy chlorku siarki, oprócz związków o wzorach 1 i 2 lub 3 i 4, głównie związki o wzorach 5 lub 6, w których alk. oznacza rodnik butylowy. Właściwości tych stabilizatorów przewyższają właściwości stabilizatorów znanych.

Przykład. „Dwukrezol” to jest techniczną mieszaninę meta- i para- krezolu w ilości 216 g (2 mole) poddaje się alkilacji 112 g (2 molami) izobutylenem.

Otrzymany alkilat będący mieszaniną III-rzęd. butylo m- i p- krezoli w ilości 328 g rozpuszcza się w benzynie ekstrakcyjnej w stosunku wagowym jak 2:1 to znaczy na 32,8 g alkilatu stosuje się 164 g rozpuszczalnika. Tak otrzymaną mieszaninę w ilości 492 g wkrapla się następnie przy stałym mieszanin w ciągu około 1 godziny w temperaturze 25—30°C do 135 g (1 mola) chlorku siarki rozpuszczonego w 405 g benzyny ekstrakcyjnej. W przypadku stosowania dwuchlorku siarki na 103 g (1 mol) dwukrezolu dodaje się 309 g rozpuszczalnika.

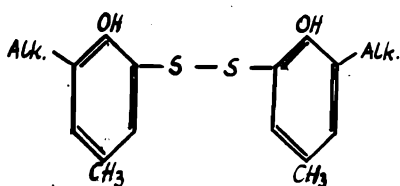
Po wprowadzeniu całej ilości mieszaniny alkilokrezoli do roztworu chlorku lub dwuchlorku siarki przedłuża się mieszanie o dalsze 20—30 minut celem usunięcia rozpuszczonego w produkcie chlorowodoru.

Do usunięcia chlorowodoru można również stosować przedmuchiwanie azotem. Następnie odpędza się rozpuszczalnik wraz z lotnymi zanieczyszc-

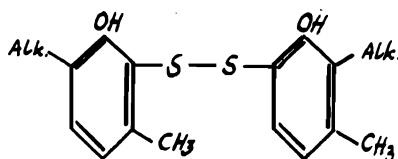
zeniami. Większą część rozpuszczalnika oddestylowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym. W celu usunięcia pozostałych resztek rozpuszczalnika obniża się ciśnienie do około 80 mm Hg i podwyższa temperaturę do 130°C. Ciekła pozostałość po destylacji w ilości 392 g jest gotowym produktem i stosowany może być bezpośrednio jako stabilizator lub antyutleniacz.

Zastrzeżenie patentowe

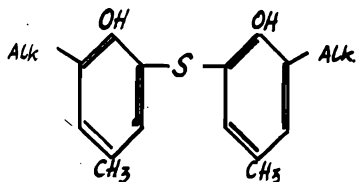
Sposób wytwarzania siarczków alkilofenoli stanowiących nowe stabilizatory dla kauczków regulowanych przez siarczkowanie w rozpuszczalniku organicznym, alkilopochodnych fenoli za pomocą chlorku lub dwuchlorku siarki, w temperaturze poniżej 60°C, **znamienny tym**, że siarczkowaniu poddaje się uprzednio zalkilowaną izobutylenem mieszaninę technicznych m- i p- krezoli wydzielonych przy wstępnym przerobie smoły z wytłewania węgla jako frakcja wrząca w temperaturze 200—203°C podczas destylacji oleju karbolowego.



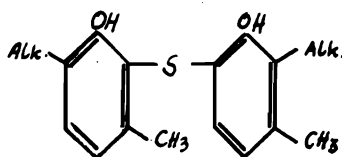
Wzór 1



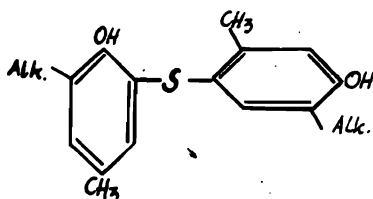
Wzór 2



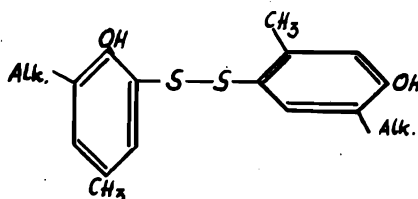
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6