



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63019

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.VIII.1968 (P 128 447)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 12.VI.1971

Kl. 39 b², 11/40

MKP C 08 c, 11/40

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Zdrojek, Wanda Żurek, Teresa
Madziar

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób zapobiegania oksydacyjnym procesom starzenia wyrobów z kauczuku naturalnego i syntetycznego

1

Wynalazek dotyczy sposobu zapobiegania oksydacyjnym procesom starzeniowym wyrobów z kauczuku naturalnego i syntetycznego.

Spośród związków zawierających azot w cząsteczce dotychczas były znane i stosowane jako środki przeciwstarzeniowe związki typu zasad Schiffa. Związki te otrzymywano przez kondensację I-rzęd. amin ze związkami zawierającymi tlen oraz grupę azometynową. Jest znana, jako środek przeciwstarzeniowy do kauczków, aldol-1-naftyłamina, otrzymana przez kondensację 1-naftyłminy i acetoldolu według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 814 420. Zna-
ne są również, jako stabilizatory świetlne związki chelatowe metali zasad Schiffa, otrzymane w wyniku działania salicylidenoaldehydów i alifatycznych lub aromatycznych amin na elastomery, np. polietylen, polistyren, polichlorek winylu, poliamidy lub estry celulozy według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 615 860, brytyjskiego nr 677 733, francuskich nr nr 1 019 759, 1 280 530, austriackiego nr 171 728, NRF nr nr 847 491, 1 147 753.

Znane są również jako antyutleniacze niektóre pochodne naftolu typu 1-III-rzęd.-oktylo-2-naftol z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 514 220 i 2 537 635, jak również produkty reakcji fenolu lub naftolu z mieszaninami związków nienasyconych, jak styren, izobutylen z opisu

2

patentowego NRF nr 1 086 887 i opisu patentowego francuskiego nr 1 207 516.

5 Wszystkie dotychczas stosowane środki przeciwstarzeniowe, wymienione wyżej, otrzymuje się w sposób uciążliwy z użyciem złożonych katalizatorów, często podwyższonego ciśnienia, przy długim czasie reakcji oraz trudniej dostępnych surowców. Ich skuteczność ochronna w elastomerach prze-
ważnie nie jest określana, co świadczy o tym, że
10 nie znalazły one większego, praktycznego zastosowania. Przytoczone wyżej, znane związki praktycznie nie liczą się w asortymencie środków przeciwstarzeniowych wytwarzanych na skalę przemysłową, co może się wiązać również z trudno-
15 stępnymi surowcami do ich produkcji. Niedogodności te w dużej mierze eliminuje sposób według wynalazku.

20 Sposób zapobiegania oksydacyjnym procesom starzenia wyrobów z kauczuku naturalnego i syntetycznego według wynalazku polega na wprowadzeniu do mieszanki kauczukowej jako środków przeciwstarzeniowych związków łatwo otrzymywalnych w reakcji kondensacji 2-naftolu z formaldehydem i z aminami pierwszo- i drugorzędowymi alifatycznymi lub alifatyczno-aromatycznymi. Związki te otrzymuje się w sposób prosty, niewymagający stosowania podwyższonego ciśnienia i tempe-
25 ratury, bez użycia katalizatorów i w znacznie krótszym czasie w porównaniu ze związkami znanymi i stosowanymi. Jako aminy stosuje się dwu-
30

metyloaminę, dwufenyloaminę, N-metyloanilinę, N-etyloanilinę, N-fenyl-2-naftyloaminę, o-, m-, i p-fenyldwuaminę, p-aminodwufenyloaminę, III rzęd.-butylohydroksyanilinę i inne.

W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano i przebadano pod względem przydatności między innymi następujące alkiloamino-metylopochoodne 2-naftolu: N,N-dwumetyloaminometylo-2-naftol; N-fenyloaminometylo-2-naftol; N-/4-aminofenylometylo/-aminometylo-2-naftol; N-/2-etylofenyl/-aminometylo-2-naftol; N-fenyl-N-naftyloamino-2-naftol; N-etylo-N-fenyloaminometylo-2-naftol; N-metylo-N-fenyloaminometylo-2-naftol; dwu-N,N'-/2-hydroksy-1-metylonafitylo/-1,4-fenilenodwuamina; dwu-N,N'-/2-hydroksy-1-metylonafitylo/-1-3-fenilenodwuamina; dwu-N,N'-/2-hydroksy-1-metylonafitylo/-4,4'-dwufenylometan.

Antyutleniacze stosuje się do kauczuku naturalnego oraz syntetycznego jak butadienowo-styrenowego, polichloroprenowego, butadienowego, polizoprenowego i innych. Stwierdzono, że niektóre z tych związków, jak np. 1-/dwumetyloaminometylo/-2-naftol, po oczyszczeniu przez krystalizację, są środkami praktycznie niebarwiącymi wulkanizatorów. Inne związki nieznacznie barwią wulkanizaty na kolor beżowy lub słomkowo-żółty. Stwierdzono, że środki przeciwstarzeniowe tego typu dobrze ochraniają przed działaniem atmosferycznym wulkanizaty, np. sporządzone na bazie kauczuku syntetycznego. Po jednorocznej ekspozycji z zastosowaniem 1-/dwufenyloamino-4-aminometylo/-2-naftolu porównawczo z dwu-III-rzęd.-butylo-p-krezolem (I) i 2,2-dwuhydroksy-3,3-dwu/metylocykloheksylo/-5,5'-dwumetylodwufenylometanem (II) uzyskano następujące wyniki:

Lp.	Rodzaj badań	Związek badany		Antyutleniacz I		Antyutleniacz II	
		1 część 100 części kauczuku	3 części 100 części kauczuku	1 część 100 części kauczuku	3 części 100 części kauczuku	1 część 100 części kauczuku	3 części 100 części kauczuku
1.	% wytrzymałości na rozciąganie	74	82	70	61	74	67
2.	Zachowanie wydłużenia względnego	97	105	76	81	88	86
3.	Współczynnik sprężystości	72	87	53	49	65	58

Dobre wyniki uzyskano również w próbach w bombie tlenowej w porównaniu z dwu-III-rzęd.-butylo-p-krezolem i dwuhydroksydwu-/α-metylocykloheksylo/-dwumetylodwufenylometanem.

Niektóre z otrzymanych związków wykazują również własności przeciwzmęczenia i charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na działanie ozonu, jak np. 1-/fenyloaminoaminylo/-2-naftol, oraz światła jak na przykład 1-/dwumetyloaminometylo/-2-naftol.

Antyutleniacze według wynalazku stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie w ilości od 0,1 do 6% z dodatkiem wymaganych środków pomocniczych, jak przyspieszacze wulkanizacji, plastyfikatory, absorbery nadfioletu, woski i inne.

Przykład I. 150 g 2-naftolu rozpuszcza się w 500 ml etanolu i dodaje 200 g dwuaminodwufenylometanu. Przy stałym mieszaniu dodaje się 80 g formaliny w ciągu około 15 minut, zachowując temperaturę reakcji około 70°C, w ciągu 2 godzin.

Po ochłodzeniu i rozdzieleniu warstw, produkt zastyga, a po zakrzepnięciu rozdrabnia się. Otrzymuje się 2-hydroksynaftylo-1-metyloaminofenyl-4'-aminofenylometan około 270 g, w postaci żółtego proszku, o temperaturze topnienia około 97°C i ciężarze usypowym 0,43 g/cm³. Związek ten stosuje się w ilościach około 2 części wagowych na 100 części kauczuku butadienowo-styrenowego lub polichloroprenu.

Przykład II. 290 g 2-naftolu rozpuszcza się w 500 g etanolu i miesza się z 110 g m-fenilenodwuaminy. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 35°C i dodaje 160 g formaldehydu w postaci 40% roztworu wodnego, zachowując mieszanie.

Temperaturę następnie podwyższa się do 70°C i miesza około 3 godziny. Po ochłodzeniu wytrąca się substancja krystaliczna, którą odsacza się, przemycza i suszy. Otrzymuje się około 200 g bis-/2-hydroksynaftylo-1-metylo/1,3-fenilenodwuaminy, o zabarwieniu jasno-żółtym, wrażliwej na działanie światła. Temperatura rozkładu wynosi około 360°C. Związek ten stosuje się w ilości około 2 części wagowych na 100 części kauczuku butadienowego lub polizoprenu.

Przykład III. 113 g 2-naftolu rozpuszcza się w 100 ml etanolu. Następnie dodaje 84 g N-metyloaniliny i 64 g formaliny. Substraty miesza się w ciągu około 1 godziny w temperaturze około 45°C otrzymuje się około 245 g 1-/fenylo-N-metylo-2-metylo/-2-naftolu w postaci częściowo krzepnącego oleju. Związek ten stosuje się w ilościach około 2 części wagowych na 100 części kauczuku butadienowo-styrenowego i polichloroprenowego.

Przykład IV. Do mieszanki gumowej o składzie:

kauczuk butadienowo-styrenowy	100	części wagowych
tlenek cynkowy	5	" "
kwasy stearynowy	5	" "
litopon	75	" "
siarka	2,5	" "
dwuametylodwutiokarbaminian cynku	0,375	" "

jako środek przeciwstarzeniowy stosuje się 2 części wagowe 1-/N-dwufenyloamino-4-aminometylo/-2-naftolu.

5

Przykład V. Do mieszanki o składzie:

polisar butyl 301	100 części wagowych
tlenek cynkowy	1 część wagowa
kwasy stearynowy	1 część wagowa
krzemionka	35 części wagowych
glikol dwuetylenowy	2 części wagowe
merkaptobenzotiazol	1,6
dwufenyloguanidyna	0,3
siarka	2,5

jako środek przeciwstarzeniowy dodaje się 2 części wagowe 1-/dwumetyloamino/metylo-2-naftolu.

Przykład VI. Do mieszanki o składzie:

krepa jasna	100 części wagowych
tlenek cynkowy	10 części wagowych
litopon	76 części wagowych
kwasy stearynowy	1 część wagowa
biel tytanowa	11 części wagowych
siarka	1,5 części wagowych
merkaptobenzotiazol	0,5 części wagowych

dodaje się 1,5 części wagowych 1-/N-fenilo-N-naftolu/metylo-2-naftolu.

6

Wulkanizaty ochraniające sposobem według wynalazku dały pozytywne wyniki w badaniach po starzeniu w termostacie w temperaturach 70 i 100°, w bombie tlenowej w 70°C przy 21 atm, oraz ekspozycji na działanie czynników atmosferycznych i w próbie Hil Sweeney'a — porównawczo z aktywnymi środkami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zapobiegania oksydacyjnym procesom starzenia wyrobów z kauczuku naturalnego i syntetycznego przez wprowadzenie jako antyutlenia- czy pochodnych naftoli, **znamienny tym**, że jako pochodne naftoli stosuje się produkty reakcji 2- -naftolu z formaldehydem i pierwszo- lub drugo- rzędowymi aminami alifatycznymi lub alifatyczno- -aromatycznymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że antyutleniacze stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie w ilości od 0,1 do 6 części wagowych na 100 części elastomeru.