

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

73 284

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.09.1972 (P. 157825)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 09.12.1974

Kl. 39b², 13/02

MKP C08c 13/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Ludomir Tokarzewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski, Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania zmiękczacza dla kauczków

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania zmiękczacza dla kauczków.

Dotychczas stosowane zmiękczacze dla kauczków stanowiły oleje mineralne pochodzenia naturalnego, bądź oleje syntetyczne na drodze polimeryzacji olefin, związki typu terpenów, bądź estrów czy poliestrów o różnej wielkości cząsteczki. Również w charakterze zmiękczaczy stosowane są związki typu sulfonoamidów.

Działanie tych zmiękczaczy było w dużej mierze jednostronne, sprowadzające się jedynie do uplastycznienia mieszanek gumowych. Plastyfikatory te nie wywierały wpływu na szybkość wulkanizacji, a produkty wulkanizacji odznaczały się zawsze zmniejszoną wytrzymałością mechaniczną, proporcjonalnie do zawartości plastyfikatora oraz małą odpornością, na procesy starzeniowe, wyrażające się daleko idącym pogarszaniem właściwości użytkowych z upływem czasu lub pod wpływem ogrzewania.

Celem niniejszego wynalazku jest usunięcie powyższych wad oraz ogólne polepszenie stabilności, zwłaszcza termicznej kauczuku, przy równoczesnej poprawie mechanicznych wskaźników użytkowych oraz przetwórczych.

Cel powyższy został osiągnięty dzięki zastosowaniu sposobu według niniejszego wynalazku, którego istota polega na tym, że jako surowiec wyjściowy do syntezy zmiękczacza stosuje się ester dwuizooktylowy kwasu maleinowego lub estry maleinowe innych wyższych alkoholi, które ogrzewa się ze stechiometryczną ilością siarki, w temperaturze 180–190°C, intensywnie mieszając w czasie 4 godzin bez katalizatora, a następnie produkt reakcji w temperaturze około 150°C w przeciągu około 3 godzin przedmucha się powietrzem lub gazem obojętnym. Otrzymany np. według podanego sposobu ester dwuizooktylowy kwasu 2,3 tiiranodwukarboksylowego o budowie według wzoru nr 1 jest brunatno zabarwionym olejem o temperaturze krzepnięcia -40°C, temperaturze zapłonu według Marcussona 215°C, ciężarze właściwym 0,98 G/cm³ i lepkości w temperaturze 20°C 190 cSt, w temperaturze 50°C 36,5 cSt i w temperaturze 100°C 8,0 cSt.

Okazało się, że omawiane związki otrzymane powyższym sposobem stanowią wielostronnie działające zmiękczacze dla kauczuku syntetycznego, zwłaszcza dla kauczków o tak zwanej trudnej przerobowości, na przykład kauczków polibutadienowych czy polibutadienowo-styrenowych. Przy 10% dodatku powyższego zmiękczacza do mieszanki kauczukowej, po zwulkanizowaniu, odporność gumy na wielokrotne zginanie wzrasta o 300% w porównaniu z mieszankami zawierającymi znane dotychczas zmiękczacze, co należy do podstawowych cech i zalet wynalazku.

Dodatek 10% zmiękczacza według wynalazku, w odróżnieniu od znanych zmiękczaczy, nie powoduje praktycznie zmiany wytrzymałości kauczuku wulkanizowanego na rozciąganie, która pozostaje taka sama, jak w przypadku mieszanek nie zawierających zmiękczaczy. Dodatek tego zmiękczacza ma jeszcze tę ważną zaletę, że ułatwia w sposób bardzo korzystny przerób mieszanek. Na przykład przy wytłaczaniu daje ostre profile, a produkt cechuje się błyszczącą, jakby lakierowaną powierzchnią. Odporność tych mieszanek na działanie niskich temperatur sięga minus 60°C . Wulkanizatory zawierające zmiękczacze według wynalazku odznaczają się niskim modułem i dobrą elastycznością. Dodatek 10% zmiękczacza do mieszanek kauczukowych skraca również czas ich wulkanizacji, na przykład w temperaturze 145°C o około 23%.

Opisane produkty można stosować jako zmiękczacze do kauczuków o podanych wyżej cechach i zaletach. Ponadto produkty te odznaczają się bardzo dobrą smarnością, tj. dużą trwałością filmu olejowego. Smarność czystych związków, mierzona w aparacie czterokulowym Seta-Shell wynosi powyżej 900 kG obciążenia. Stąd mogą być one dodatkowo stosowane jako oleje smarowe na wysokie ciśnienia, oleje tłoczone, na przykład przy tłoczeniu blach na zimno, bądź jako dodatki uszlachetniające do olejów przekładniowych i innych olejów i smarów stałych, od których wymaga się dużej smarności. Na przykład dodatek 5% produktów według wynalazku do oleju, który w aparacie czterokulowym daje zatarcie przy obciążeniu 160 kG, powiększa smarność tego oleju do 250 kG, zaś dodatek 10% do tegoż oleju powoduje zwiększenie jego smarności do 440 kG.

Przykład I. 98 części wagowych bezwodnika maleinowego, 400 części wagowych izooktanolu oraz 5 części wagowych świeżo wytrawionego kwasem solnym kwaśnego kationitu, spełniającego rolę katalizatora, ogrzewa się do wrzenia w aparaturze zaopatrzonej w mieszałło oraz chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową. Izooktanol w stosunku do bezwodnika maleinowego znajduje się w nadmiarze. Nadmiar ten spełnia funkcję czynnika azeotropującego, ułatwiającego odprowadzenie wody wydzielającej się w procesie estryfikacji i ewentualnie małych ilości wody, które mogą być zawarte w technicznym izooktanolu. Po upływie kilku godzin mieszania i ogrzewania, gdy w nasadce azeotropowej ustanie wydzielanie się wody, mieszaninę przelewa się do zwykłej aparatury destylacyjnej i pod zmniejszonym ciśnieniem 5–10 mm Hg oddestylowuje się z układu nadmiar izooktanolu. Pozostałość odfiltrowuje się od zawiesiny katalizatora. Dalej 340 części wagowych otrzymanego estru dwuizooktylowego kwasu maleinowego wprowadza się do aparatury złożonej z kolby zaopatrzonej w mieszałło mechaniczne i chłodnicę zwrotną. Jednocześnie dodaje się 32 części wagowe siarki i całość mieszając ogrzewa się do 185°C przez okres 4 godzin. Następnie ciemno zabarwiony olej w przeciągu 3 godzin w temperaturze 150°C powietrzem lub lepiej gazem obojętnym, w celu usunięcia siarkowodoru i innych związków wytworzonych ubocznie.

Przykład II. 200 części wagowych cykloheksanolu i 98 części wagowych bezwodnika maleinowego z dodatkiem 3 części wagowych kwaśnego kationitu jako katalizatora oraz 100 części objętościowych toluenu jako czynnika azeotropującego ogrzewa się do wrzenia w kolbie zaopatrzonej w mieszałło mechaniczne oraz chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową. Po upływie kilku godzin ogrzewania, gdy w nasadce azeotropowej ustanie wydzielanie się wody reakcyjnej, mieszaninę przelewa się do kolby z chłodnicą zwykłą i pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się z układu toluen. Pozostały ester odfiltrowuje się od zawiesiny katalizatora. W dalszym ciągu otrzymany maleinian dwucykloheksylowy w ilości 280 części wagowych ogrzewa się w kolbie wyposażonej w mieszałło i chłodnicę zwrotną z 32 częściami wagowymi siarki. Intensywne mieszanie i ogrzewanie prowadzi się w temperaturze 185°C przez okres 4 godzin. Surowy olej w temperaturze 150°C w przeciągu 3 godzin przedmuchiwa się powietrzem lub gazem obojętnym. Wydajność około 95%.

Przykład III. 484 części wagowe alkoholu cetylowego, 98 części wagowych bezwodnika maleinowego, 5 części wagowych kwaśnego kationitu oraz 200 części objętościowych toluenu ogrzewa się mieszając pod chłodnicą zwrotną z nasadką azeotropową. Po upływie kilku godzin ogrzewania, gdy w nasadce ustanie wydzielanie się wody reakcyjnej, mieszaninę przelewa się do zwykłej aparatury destylacyjnej i pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się z niej toluen. Pozostałość odfiltrowuje się od zawiesiny katalizatora. W dalszym ciągu 708 części wagowych otrzymanego maleinianu dwucetylowego ogrzewa się w temperaturze 185°C przez okres 4 godzin z 32 częściami wagowymi sproszkowanej siarki, stosując intensywne mieszanie. Następnie układ w temperaturze 150°C przez 3 godziny przedmuchiwa się powietrzem lub gazem obojętnym. Wydajność około 97%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania zmiękczacza dla kaucuków, a jednocześnie środka do zwiększania smarości olejów, znamienny tym, że ester dwuizooktylowy kwasu maleinowego lub estry maleinowe innych wyższych alkoholi ogrzewa się ze stechiometryczną ilością siarki, w temperaturze 180–190°C, intensywnie mieszając w czasie około 4 godzin a następnie produkt reakcji w temperaturze około 150°C w przeciągu 3 godzin przedmucha się powietrzem lub gazem obojętnym.

