

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

250899
(11) (B1)

(22) Prihlášené 16 12 85

(21) {PV 9324-85}

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 13/06
//(C 08 K 13/06,
C 08 K 5/49,
C 08 K 5/36)

(40) Zverejnené 16 10 86

(45) Vydané 15 08 88

(75)

Autor vynálezu

HUMPLÍK ANTONÍN ing., ORLÍK IVO ing., POÓR RÓBERT ing. CSc.,
BRATISLAVA, SANDTNER STANISLAV ing., MODRA,
PAULOVICH MILAN ing., KRÁL BOHUMIL ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) **Zmesný nesfarbujúci stabilizátor syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou**

1

Riešenie sa týka zmesného nesfarbujúceho stabilizátora syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou, ktorý obsahuje 72 až 96,9 % hmot. tris(aralkylfenyl)fosfitu, 3 až 26 % hmot. aniónaktívneho emulgátora na báze alkyl- alebo aralkylfenolpolyglykolétersulfátu, 0,1 až 2 % hmot. deaktivátora chlorovodíka a poprípadne 2 až 9 % hmot. pomocných látok typu riedidiel.

Riešenie je možné využiť v chemickom a gumárskom priemysle.

2

Vynález sa týka zmesného nesfarbujúceho stabilizátora syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou, obsahujúceho tris-(aralkylfenyl)fosfit, aniónaktívny emulgátor a prípadne tiež riedidlá a dezaktivátory chlorovodíka.

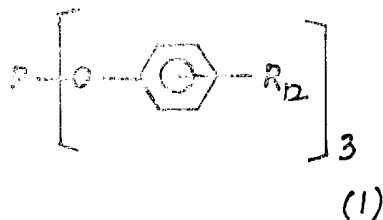
Priemyselne vyrábané syntetické kaučuky je potrebné v procese ich výroby, najmä však skladovanie a spracovanie, chrániť proti nežiadúcej termooxidačnej degradácii, ktorá má za následok znehodnotenie pôvodných fyzikálno-mechanických vlastností substrátu. Na ochranu proti termooxidačnej degradácii sa bežne využíva rad stabilizátorov typu fenolov (napr. 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol, ...), amínov (napr. fenyl- β -naftylamin, ...) a fosfitov (napr. tris/nonylfenyl/fosfit, resp. tris/1-fenyletylfenyl/fosfit). Druh použitého stabilizátora je určujúci pre zariadenie daného kaučuku do triedy farbiacich, slabofarbiacich alebo nefarbiacich kaučukov (Pech J. — Syntetický kaučuk, Praha, 1971).

Vnášanie stabilizátorov do latexov syntetických kaučukov je rôzne podľa zaužívanej technológie a typu stabilizátora. Dávkovať stabilizátor možno v suspenzii, roztoku v riedidle alebo oleji, alebo priamo bez vedľajšej úpravy do roztoku emulgátorov na báze kovových mydiel organických kyselín vo vode, kedy intenzívnym miešaním vzniknutá emulzia sa potom priamo používa k stabilizácii latexov syntetických kaučukov (CS 207 241).

V prípade fosfitových typov stabilizátorov sa pri spomínanej technológii naráža na problém hydrolýzy fosfitu v dôsledku jeho nízkej, najmä na vyšších teplotách, hydrolytickej stability, čo v praxi znamená nevratný rozpad pripravovanej emulzie a tým jej znehodnotenie. Je preto potrebná určitá alkalická rezerva pripravenej emulzie, dávajúca záruky stability emulzie do doby spracovania.

Nevýhodou spomenutého spôsobu prípravy emulzie stabilizátora je nutnosť prípravy vodného roztoku zmesi emulgátorov, ktoré sú navyše aj čiastočne farbiace. Samotná príprava emulzie, realizovateľná len pri teplotách 50 až 60 °C, spočíva v opatrnom pridávaní fosfitu za intenzívneho miešania nená, riedka, rýchlo sedimentuje a jej stato vodnej fázy. Pripravená emulzia je napebilita a tým súčasne aj doba použiteľnosti je časovo obmedzená na max. 24 až 48 hodín (CS AO 207 241).

Teraz sa zistilo, že uvedené nedostatky, sprevádzajúce proces stabilizácie syntetických kaučukov, je možné odstrániť zmesným nesfarbujúcim stabilizátorom na báze tris(aralkylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I



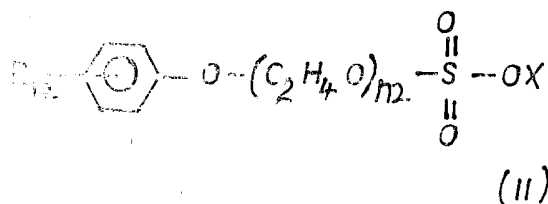
kde R — znamená α -metylbenzyl alebo α,α' -dimetylbenzyl a n znamená celé číslo 1 až 3,

pričom

ak R znamená α -mentylbenzyl, n znamená celé číslo 1 až 3

ak R znamená α,α' -dimetylbenzyl, n znamená celé číslo 1.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že zmesný nesfarbujúci stabilizátor syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou obsahuje 72 až 96,9 % hmotnostných tris-(aralkylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I, 3 až 26 % hmotnostných aniónaktívneho emulgátora na báze alkyl- alebo aralkylfenolpolyglykolétersulfátu všeobecného vzorca II



v ktorom R znamená α -metylbenzyl, α,α' -dimetylbenzyl alebo nonyl n znamená celé číslo 1 až 3 a m znamená celé číslo 10 až 20, pričom ak R znamená α -metylbenzyl, n znamená celé číslo 1 až 3, ak R znamená α,α' -dimetylbenzyl, nonyl, n znamená celé číslo 1

X znamená vodík, sodík, draslík, amóniový zvyšok alebo amóniovú skupinu, odvodenú od alifatického alebo cyklického amínu a počtom 2 až 10 atómov uhlíka.

0,1 až 2 % hmotnostné dezaktivátora chlorovodíka a popríklad 2 až 9 % hmotnostných pomocných látok typu riedidel.

Použitie zmesného nesfarbujúceho stabilizátora podľa vynálezu má mnohé výhody. Udrží sa vysoký obsah účinnej látky v stabilizátore, je zaručená dlhodobá znášateľnosť emulgátora s fosfitovým stabilizátorom, nakoľko sa pri syntéze fosfitovej zložky ako

aj emulgátora vychádza z rovnakej, alebo chemicky veľmi podobnej suroviny, pričom sa navyše zhodnocuje aj druhotná surovina. V dôsledku výbornej znášateľnosti základných surovín nedochádza ku zmenám fyzikálno-mechanických vlastností, vrátane emulgačnej schopnosti a stabilizačnej účinnosti zmesného stabilizátora, skladovaním.

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor zaručuje jednoduchú prípravu kvalitných vodných emulzií v rozsahu 20 až 50 %, bez alebo len s neopatrnými nárokmi na vyhrievanie, bez vplyvu zloženia základnej suroviny — napr. zmesi tris(α -metylbenzylfenyl)fosfitu na prípravu a kvalitu emulzií, so zárukou rovnomernej koncentrácie stabilizátora v emulzii pri státi v zásobníku v dôsledku takmer nepatrnej sedimentácie.

Ďalej zaznamenávame vysokú hydrolytickú stabilitu emulzie v rozsahu desiatok až stovák hodín, bezo zmeny kvality pripravenej emulzie.

Predmetný stabilizátor pri použití v technológii výroby syntetických kaučukov znamená úsporu nákladov na emulgátory a prípravu ich vodných roztokov pri teplotách okolo 70 °C a umožňuje bezproblémovú koaguláciu latexu.

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor tým, že dáva záruku vysokej spoľahlivosti pri spracovaní a poskytuje kvalitné a stabilné vodné emulzie, plne vyhovuje požiadavkách, ktoré sú kladené spracovateľnými na moderný, účinný a ľahko spracovateľný fosfitový stabilizátor.

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor si zachováva vysokú stabilizačnú účinnosť známych fosfitov, ako sú napr. tris(nonylfenyl)fosfit alebo tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit, pričom na jeho prípravu sa používajú ľahko dostupné suroviny.

Vlastné vodné emulzie zmesných nesfarbujúcich stabilizátorov sa pripravujú jednoduchým vmiešaním vody do stabilizátora na požadovanú koncentráciu stabilizátora v emulzii v jednom zariadení, bez potreby intenzívneho miešania a bez nárokov na dodatočné vyhrievanie. Pripravená emulzia je mliečno-biela, nízko viskózna kvapalina, bez zvyčajného napenenia, takmer nesedimentujúca, s vysokou stabilitou, veľmi dobrou skladovateľnosťou a nezmenenou stabilizačnou účinnosťou fosfitu.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V kádličke, opatrenej laboratórnym miešadlom, boli pripravené nasledujúce zmesné nesfarbujúce stabilizátory A až F vmiešaním roztopeného aniónaktívneho emulgátora do základného fosfitu, vyhriateho na teplotu 90 až 120 °C, za následného pridávania rozpúšťadla na báze vysokovrúcich aromaticko-parafinických uhlovodíkov, deklarovaných ako letecký petrolej, a/alebo dez-

aktivátora chlorovodíka. Použitý fosfit spĺňal nasledujúce požiadavky:

%P = 3,2 až 4,
%Cl = max. 0,1,
číslo kyslosti,
mg KOH/g = max. 0,8 kinematická pri
50 °C, mm²/s = max. 550.

Zloženie zmesného
stabilizátora

hmotnostné %

A.

tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	82
emulgátor na báze nonylfenolu,	
m = 15	12
zmes letecký petrolej +	
+ propylénoxid 5 : 1	6

B.

tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	72
emulgátor na báze α -metylbenzylfenolu, m = 10	18
zmes letecký petrolej +	
+ propylénoxidu 9 : 1	10

C.

tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	88
emulgátor na báze α -metylbenzylfenolu, m = 20	6,5
zmes letecký petrolej +	
+ propylénoxid 10 : 1	5,5

D.

tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	91
emulgátor na báze α, α' -dimetylbenzylfenolu, m = 20	5
letecký petrolej	4

E.

tris(α, α' -dimetylbenzylfenyl)-fosfit	90
emulgátor na báze α, α' -dimetylbenzylfenolu, m = 20	9,4
propylénoxid	0,6

F.

tris(α, α' -dimetylbenzylfenyl)-fosfit	96,3
emulgátor na báze α -metylbenzylfenolu, m = 20	3,5
trietanolamín	0,2

Z pripravených zmesných nesfarbujúcich stabilizátorov boli pripravené 20 až 50 %-né vodné emulzie tak, že sa do kádličky, opatrenej lopatkovým laboratórnym miešadlom ($n = 450$ až 600 ot. min⁻¹) s nasadou stabilizátora laboratórnej teploty, postupne

za miešania v priebehu 20 až 30 minút pridávalo zodpovedajúce množstvo vody, s výhodou zalkalizovanej na $\text{pH} = 9$ až 10. Vznikla nízkoviskózna mliečno-biela emulzia bez peny a bez náznakov rozsadzovania: pH takto pripravenej emulzie bolo 9 až 9,5.

Príklad 2

Vodná emulzia tris(nonylfenyl)fosfitu alebo tris(α -metylbenzylfenyl)fosfitu podľa doterajšieho stavu techniky:

V kádíčke objemu 250 ml sa rozpustí za miešania 7 g stearátu draselného v 143 g vody, zalkalizovanej na pH 10, vyhriatej na 70 °C. Za stáleho intenzívneho miešania lopatkovým miešadlom sa do vodnej fázy pridáva po kvapkách 50 g tris(α -metylbenzylfenyl)fosfitu, charakterizovanom v príklade 1. Vzniknutá emulzia je napenená, bielej až žltobielej farby, ktorá v priebehu chladenia pri státi rýchlo sedimentovala.

Vlastnosti pripravených emulzií fosfitových stabilizátorov podľa príkladov 1 a 2 charakterizuje tab. 1.

Tabuľka 1

Vlastnosti vodných emulzií fosfitových stabilizátorov

Vodná emulzia, 25%-ná	začiatok sedimentácie (hodiny)	stabilita do nevratného rozdelenia emulzie (dni)
stabilizátor z príkladu 2	0,5 až 1	1 až 2
zmesný stabilizátor		
A	18	50
B	10	20
C	30	60
D	24	55
E	48	60
F	8	14

Tabuľka 2

Termická stabilita SBR kaučuku, expozícia pri 130 °C

Použitý stabilizátor	Viskozita Mooney, 1—4' (100 °C/°ML)						delta
	0	1	2	4	6	8 h	
—	46	77	90	96	99	105	+59
z príkladu 2	52	50	51	51	49	47	— 5
tris(nonylfenyl)fosfit	47	46	44	44	46	46	— 1
zmesný stabilizátor C	47	46	47	47	46	46	— 1
z príkladu 1 E	48	47	46	45	46	46	— 2

Emulzia tris(nonylfenyl)fosfitu sa realizovala spôsobom podľa príkladu 2.

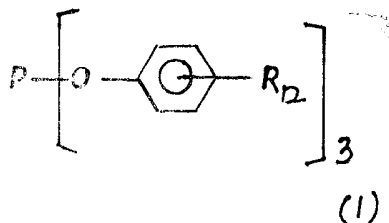
Príklad 3

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor, upravený do formy 25 %-nej emulzie podľa príkladu 1, sa v koncentrácii 1,5 % hmotnostných, vzťahované na obsah kaučukového uhľovodíka v latexe, dávkoval zaužívaným spôsobom do krému latexu butadiénstyrenového kaučuku (SBR) typu 1501, používaného k výrobe kaučuku Krallex 010.402. Sledom technologických operácií bol pripravený stabilizovaný kaučuk, obsahujúci predmetný stabilizátor. Jeho stabilizačná účinnosť sa sledovala termooxidačným namáhaním v sušiarňi s cirkuláciou vzduchu pri teplote 130 °C po dobu 0 až 8 hodín. Mierou stabilizačnej účinnosti je vždy zmena viskozity MOONEY 1—4'/100 °C kaučuku, ku ktorej vplyvom termooxidačnej degradácie dochádza — pozri tab. 2.

Na porovnanie sú uvedené hodnoty, dosiahnuté u bežne používaných fosfitov.

PREDMET VYNÁLEZU

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou na báze tris(aralkylfenolu)fosfitu všeobecného vzorca I



kde R znamená α -metylbenzyl alebo α, α' -di-

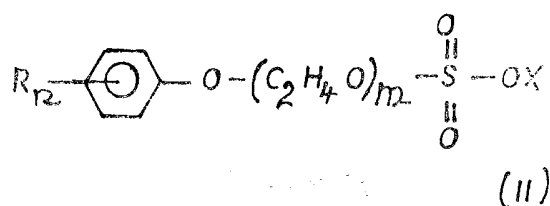
metylbenzyl a n znamená celé číslo 1 až 3, pričom

ak R znamená α -metylbenzyl, n znamená celé číslo 1 až 3

ak R znamená α, α' -dimetylbenzyl, n znamená celé číslo 1

vyznačujúci sa tým, že obsahuje 72 až 96,9 % hmotnostných tris(aralkylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I,

3 až 26 % hmotnostných aniónaktívneho emulgátora na báze alkyl- alebo aralkylfenolpolyglykolétersulfátu všeobecného vzorca II



v ktorom R znamená α -methylbenzyl, α, α' -dimetylbenzyl, alebo nonyl, n znamená celé číslo 1 až 3 a m znamená celé číslo 10 až 20, pričom

ak R znamená α -metylbenzyl, n znamená celé číslo 1 až 3

ak R znamená α, α' -dimetylbenzyl, nonyl, n znamená celé číslo 1

X znamená vodík, sodík, draslík, amóniový zvyšok, alebo amóniovú skupinu odvodenú od alifatického alebo cyklického amínu s počtom 2 až 10 atómov uhlíka,

0,1 až 2 % hmotnostné dezaktivátora chlórovodíka a poprípade 2 až 9 % hmotnostných pomocných látok typu riediel.

OPRAVA

**k PVAO č. 250 899 (51) Int. Cl.⁴ C 08 K 13/06 // (C 08 K 13/03,
C 08 K 5/49, C 08 K 5/36)**

Poslední slovo v „Předmětu vynálezu“ má být:

... typu riedidiel.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
