



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

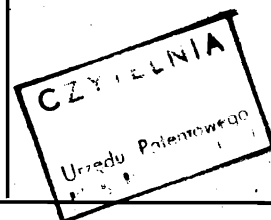
Zgłoszono: 10.05.78 (P. 206685)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.12.79

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1983

Int. Cl.² C08K 5/13
C07C 37/14



Twórcy wynalazku: Aleksander Markiewicz, Jerzy Wójcik, Józef Ślósarczyk,
Jan Babiarez

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków i Tworzyw
Winylowych, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania stabilizatora dla kauczuku niebarwiącego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilizatora do syntetycznego kauczuku przeznaczonego dla wyrobów o jasnych barwach stosując jako surowiec wyjściowy mieszaninę krezoli wydzieloną z produktów wylewania węgla.

Jedną ze znanych grup stabilizatorów dla kauczuku są związki wytworzone przez alkilację fenolu styrenem (opis patentowy PRL Nr 49152; opisy patentowe St. Zj. Am. Ptn. Nr 2432366, 2670340 i 2714120).

Tak otrzymany styrenowany fenol ma stosunkowo ograniczone zastosowanie ze względu na małą zdolność zabezpieczenia kauczuków przed starzeniem jak również wpływa ujemnie na kauczuk powodując jego uplastycznienie w trakcie suszenia.

Dla uniknięcia tych wad proponowano wytworzony styrenowany fenol poddać procesowi siarczowania przy użyciu SCl_2 lub S_2Cl_2 . Rozwiązanie takie podaje polski opis patentowy Nr 51074.

Jeszcze innym rozwiązaniem były próby siarczowania alkilofenoli jak i alkilowanych mieszanin meta i para krezoli, znane z opisów patentowych: francuskich Nr 1383934; Wielkiej Brytanii Nr 1161119, czy opisu patentowego PRL Nr 57929. Rozwiązania te dają stabilizatory zabezpieczające kauczuki przed starzeniem i nie uplastyczniają ich, jednak wpływają na barwę kauczuku dając żółte zabarwienie.

Rozwiązaniem dającym w efekcie stabilizator nadający się do stosowania dla kauczuków światłoodpornych jest alkilacja ksylenoli styrenem, znana z opisu patentowego St. Zjedn. Am. Ptn. Nr 2900362, oraz alkilacja

2

p-krezolu styrenem, znana z opisu patentowego ZSRR Nr 166195.

Wadą tych sposobów jest stosowanie trudno dostępnych surowców oraz w wypadku stosowania p-krezolu konieczność jego otrzymywania z mieszaniny krezoli wydzielonej z produktów wylewania węgla.

Nieoczekiwanie okazało się, że stabilizator odpowiednio otrzymany przez alkilację styrenem (styrenowanie) mieszaniny krezoli, wydzielonej z produktów wylewania węgla, posiada lepsze własności stabilizujące kauczuk niż styrenowany czysty p-krezol a przy tym nie uplastycznia i nie barwi kauczuku.

Sposób wytwarzania stabilizatora polega na wprowadzeniu styrenu do mieszaniny krezoli rozpuszczonej w benzenie, zawierającej dodatek kwasu siarkowego i utrzymywanej w temperaturze 293—313 K, następnym wygrzewaniu reagentów w temperaturze 325 K, oddzieleniu zużytego kwasu i oddestylowaniu benzenu.

Krezole przed styrenowaniem można wstępnie alkilować izobutylenem do uzyskania około 30% monoalkilokrezoli. Proces styrenowania krezoli można również prowadzić dodając do ich mieszaniny uprzednio 2—10% wag. monoalkilokrezoli lub 2,6 dwu-III rz. butylokrezolu.

Stabilizator otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się jasnobrązową barwą, nie zmienia plastyczności kauczuku i dobrze zabezpiecza przed starzeniem. Można go stosować sam lub w mieszaninie z innymi znanymi stabilizatorami pochodzenia fenolowego.

Stabilizator wprowadza się do lateksu butadienowo-styrenowego w postaci emulsji w stadium koagulacji

lateksu w ilości 1 do 2% wagowych w stosunku do kauczuku.

Sposób otrzymywania stabilizatora według wynalazku objaśniają przykłady.

Przykład I. 108 kg krezoli otrzymanych z procesu wytłewania węgla (mieszanina izomerów) miesza się w reaktorze z 100 kg benzenu oraz 3 kg H_2SO_4 96%. Do tego roztworu wkrapla się stale mieszając 260 kg styrenu z szybkością 2 kg/minutę i wprowadzając co 40 minut dodatkową porcję 1 kg kwasu siarkowego. Temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 290–315 K. Po zakończonym dozowaniu styrenu reagenty miesza się przez godzinę z równoczesnym podniesieniem temperatury do 325 K. Po tym okresie dodaje się 250 kg benzenu, a następnie przerywa mieszanie. Po odstaniu odpuszcza się zużyty kwas. Benzene oddestylowuje się częściowo pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie pod ciśnieniem rzędu 60–100 mm Hg. Pozostałość jest gotowym produktem o dużej lepkości i jasnej barwie

Przykład II. 108 kg mieszaniny krezoli wprowadza się do reaktora dodając 3 kg kwasu siarkowego o stężeniu 96%. Od dołu w trakcie mieszania doprowadza się izobutylen z szybkością 4 m³/godz., aż do osiągnięcia 30% mono-alkilo-krezoli.

Następnie do reaktora wlewa się 100 kg benzenu oraz 2 kg H_2SO_4 . Do tego roztworu wkrapla się stale mieszając 260 kg styrenu z szybkością 2 kg/minutę, a co 40 minut wprowadza się 1 kg kwasu siarkowego. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

Przykład III. Do reaktora wprowadza się 97,2 kg mieszaniny krezoli, a następnie w trakcie mieszania dodaje się 5,4 kg monoalkilokrezoli. Do mieszaniny tej

wlewa się 100 kg benzenu, oraz 3 kg H_2SO_4 96%. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do mieszaniny krezoli znajdującej się w reaktorze w ilości 102,6 kg dodaje się w czasie mieszania 5,4 kg 2,6-dwu-III-rz. butylo-p-krezolu następnie 100 kg benzenu, oraz 3 kg H_2SO_4 .

Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

Otrzymany produkt według przykładów I, II, III lub IV wprowadzono w postaci emulsji do lateksu butadieno-styrenowego, w stadium koagulacji lateksu. Stabilizator stosowano w ilości 1,5% w stosunku do kauczuku.

Dla porównania sporządzono próbki kauczuku stabilizowanego przy użyciu styrenowanego fenolu, styrenowanego p-krezolu oraz próbki bez stabilizatora.

Wydzielony polimer poddano starzeniu termicznemu w temperaturze 373 K w czasie 72 godzin. Następnie oznaczono jego lepkość, współczynnik zmiany lepkości K_p , plastyczność według Mooney'a, ilość żelu i światłoodporność. Wyniki podano w tabeli I.

Przedstawione wyniki wykazują najlepsze własności próbek kauczuków stabilizowanych stabilizatorem otrzymanym przez styrenowanie trójkrezoli z dodatkiem alkilokrezoli. Próbki te posiadają doskonałą odporność na starzenie cieplne na co wskazuje wartość współczynnika K_p . Współczynnik ten jest korzystniejszy w przypadku próbek stabilizowanych stabilizatorem według wynalazku w porównaniu do próbek stabilizowanych styrofenem jak również stabilizowanych styrenowanym p-krezolem.

Próbki stabilizowane stabilizatorem według wynalazku charakteryzują się również obniżoną tendencją do niepożądanego tworzenia żelu oraz zapewniają kauczukowi dobrą światłoodporność.

Tabela I

Nazwa stabilizatora	Współczynnik $K_p = \frac{L_k}{L_p} \cdot 100$	Ilość żelu po 72 godz. %	Plastyczność wg Mooney'a	Światłoodporność %
Próbka bez stabilizatora	39,0	30,6	54,5	20h — 96,9 40h — 94,1 60h — 88,1 80h — 80,0
Kauczuk z styrofenem	86,2	10,2	54	20h — 97,8 40h — 97,1 60h — 98,2 80h — 80,9
Kauczuk stabilizowany styrenowanym p-krezolem	89,4	9,2	54	20h — 97,0 40h — 95,8 60h — 88,5 80h — 80,5
Kauczuk ze stabilizatorem według przykładu I	90,2	9,4	54	20h — 97,0 40h — 96,2 60h — 91,7 80h — 87,3
Kauczuk ze stabilizatorem według przykładu II–IV	92,4	7,2	55	20h — 98,5 40h — 98,3 60h — 90,0 80h — 88,5

K_p — współczynnik podający stosunek lepkości początkowej do lepkości po starzeniu cieplnym, im liczba wyższa tym stabilizator lepszy. gdzie:

L_k — lepkość oznaczona po starzeniu cieplnym

L_p — lepkość początkowa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stabilizatora dla niebarwiących kauczuków przez styrenowanie krezoli przy użyciu katalizatorów kwasowych, **znamienny tym**, że mieszaninę krezoli otrzymaną w procesie wytłewania węgla rozpuszczoną w benzenie styrenuje się w temperaturze 293—313 K w obecności kwasu siarkowego, następnie reagenty wygrzewa się przez godzinę w temperaturze 325 K, po czym oddziela zużyty kwas i oddestylowuje benzen.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podaje się styrenowaniu mieszaninę krezoli otrzymaną w procesie wytłewania węgla alkilowaną izobutylenem.

5 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podaje się styrenowaniu mieszaninę krezoli otrzymaną w procesie wytłewania węgla z monoalkilo-krezolami w ilości 2 do 10⁰% wag.

10 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podaje się styrenowaniu mieszaninę krezoli otrzymaną w procesie wytłewania węgla z 2,6-dwu-III rz. butylo-krezolem w ilości 2 do 10⁰% wag.