



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

208 589

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 10 79

(21) PV 6839-79

(51) Int. Cl.

C 08 K 5/52

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 01 12 83

(75)

Autor vynálezu HOLČÍK JÁN ing. CSc., MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

PAULOVICH MILAN ing., PRIEVIDZA, KERATA JÁN ing. BRATISLAVA

ŠAFRÁNEK JIŘÍ ing a CHUPIK LUBOMIR ing., KRALUPY nad VLTAVOU.

(54)

Zmesný samoemulgovateľný nesfarbujúci stabilizátor syntetických kaučukov

1

Syntetické kaučuky v priebehu ich výroby je potrebné chrániť proti nežiadúcemu vplyvu kyslíka, najmä pri zvýšenom tepelnom namáhaní pri sušení a skladovaní. K tomuto účelu slúži celý rad cenných stabilizátorov, ktoré sa priemyselne využívajú. Sú to buď stabilizátory fenolického typu ako napr. 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol, zmes 1-fenyl-etyl-m-krezolov a pod., stabilizátorov fosfitového typu ako napr. zmesné nonylfenyl-fosfity, 1-fenyletylfenylfosfáty a pod., alebo aminického typu ako napr. fenyl- - naf-tylamín a pod. Podľa druhu použitého stabilizátora, je možné pripraviť nefarbiace, slabofarbiace alebo farbiace druhy kaučukov.

Stabilizátory syntetických kaučukov sa do polyméru vnášajú vo forme vodnej emulzie, ktorá sa pridáva a homogenizuje s roztokom latexu v štádiu krémovania pred koaguláciou.

Vodné emulzie stabilizátorov, ktoré sú typické emulzie olej / voda sa pripravujú osobitne v špeciálnych zariadeniach, pridávaním kvapalného stabilizátora / v prípade pevných stabilizátorov treba tieto roztaviť/ do vodného roztoku ionogenných emulgátorov, ktoré sú napr. stearát draselný, kalafunát sodný a pod. Intenzívnym miešaním vznikne emulzia, ktorá sa pripravuje tesne pred koaguláciou a ktorú možno použiť k stabilizácii latexových roztokov.

Pri použití fosfitových typov stabilizátorov je postup prípravy obdobný, hlavným

problémom je však hydrolýza fosfitového stabilizátora. Produkty hydrolýzy pôsobia autokatalyticky ďalší rýchly rozklad, čo sa prejaví rozpadom pripravenej emulzie, ktorú nie je možné vratne rozmiešať. Nevratné rozdelenie emulzie má za následok jej znehodnotenie. Emulzie sa preto pripravujú za použitia väčšieho množstva alkalického emulgátora, prípadne ešte za prídavku roztoku KOH resp. NaOH, vo forme 25%-nej koncentrácie stabilizátora tesne pred použitím, s maximálnou dobou skladovania 24 - 48 hodín. Problém pri príprave tohoto typu emulzie je tiež značné napenenie v priebehu prípravy, čo má za následok "flokuláciu" a náchylnosť emulzie k rýchlejšiemu rozdeleniu.

Zistili sme, že pre latexové technológie výroby kaučukov je veľmi výhodné pripraviť stabilizátory s prídavkom emulgačnej zložky na báze neionogenných pri syntéze ktorých sa vychádza z rovnakej základnej suroviny ako pre prípravu stabilizátora a organickej bázy. Zmesný stabilizátor s neionogenným emulgátorom a organickou bázou umožňujú jednoduchú prípravu emulzie s dlhodobou stabilitou.

Emulzie sa pripravujú jednoduchým vmiešavaním vody do stabilizátora na požadovanú koncentráciu stabilizátora v jednom zariadení, bez potreby náročného a intenzívneho miešania. Pripravená emulzia je biela kvapalina o nízkej viskozite, bez obvyklého napenenia s vysokou stabilitou. Takto pripravené emulzie je možné skladovať bez nutného miešania po dobu 48 hodín až niekoľko dní.

Prípravu emulgátora a samoemulgovateľného typu stabilizátorov ako aj prípravu emulzie ilustrujú nasledovné príklady:

Príklad č. 1

Príprava emulgátora

V nerezovom 2,5 l autokláve bol pripravený emulgátor tak, že sa 500 g zmesi 1-fenyletylphenolov o relatívnej molekulovej hmotnosti 220, oxyetylovalo za použitia 0,2 % KOH v dusíkovej atmosfére s 500 g etylénoxidu, pri tlaku 0,3 MPa a teplote 130 - 140 °C. Reakčný produkt predstavovala červenohnedá kvapalina, kde dĺžka etylového reťazca je reprezentovaná hodnotou $n = 6$.

Rel. molekulová hmotnosť = 425

$$n_D^{20} = 1,5243$$

Príklad č. 2

Príprava emulgátora

Príprava bola za rovnakých podmienok ako v príklade 1, pričom sa vychádzalo z 500 g zmesi 1-fenyletylphenolov o relatívnej molekulovej hmotnosti 220 a 1000 g etylénoxidu. Reakčný produkt predstavovala viskozna červenohnedá kvapalina s $n = 10$.

Rel. molekulová hmotnosť = 518

$$n_D^{20} = 1,5168$$

Príklad č. 3

Príprava emulgátora

Príprava bola za rovnakých podmienok ako v príklade 1, pričom sa vychádzalo z 500 g zmesi 1-fenyletylphenolov o relatívnej molekulovej hmotnosti 220 a 1 500 g etylenoxidu. Reakčný produkt predstavovala viskózna kvapalina nahnedlej farby s $n = 15$.

Rel. molekulová hmotnosť = 657

$$d_4^{50} = 1,5062$$

Príklad č. 4

Príprava emulgátora

Príprava bola za rovnakých podmienok ako v príklade 1, pričom sa vychádzalo z 350 g zmesi 1-fenyletylphenolov o relatívnej molekulovej hmotnosti 220 a 1 400 g etylenoxidu. Reakčný produkt predstavovala tuhá pasta, nehnedlej farby o priemernej relatívnej molekulovej hmotnosti = 797 a $n = 20$.

Príklad č. 5

Príprava emulgátora

Príprava emulgátora bola za rovnakých podmienok ako v príklade 1, pričom sa vychádzalo z 500 g zmesi 1-fenyletylphenolov o relatívnej molekulovej hmotnosti 340 a 500 g etylenoxidu. Reakčný produkt predstavovala červenohnedá viskózna kvapalina s $n = 6$ a relatívnej molekulovej hmotnosti = 545.

$$d_4^{50} = 1,5127$$

Príklad č. 6

Príprava emulgátora

Príprava emulgátora bola za rovnakých podmienok ako v príklade 1, pričom sa vychádzalo z 350 g zmesi 1-fenyletylphenolov o relatívnej molekulovej hmotnosti 340 g a 1 400 g etylenoxidu. Reakčný produkt predstavovala pastovitá tuhá hmota, nahnedlej farby o priemernej molekulovej hmotnosti = 1218 a $n = 20$.

Príklad č. 7

Do 800 g zmesi tris/1-fenyletylphenylfosfitov, charakterizovanej obsahom % P = 3,48, % Cl = 0,01, $\eta_{50}^{\circ\text{C}} = 450 \cdot 1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ vyhriatej na teplote 70 až 80 °C sa za miešania pridalo 150 g neionogenného emulgátora pripraveného podľa príkladu 1, ďalej 50 g zmesi aromaticko-naftenicko-parafinických uhľovodíkov deklarovaných ako letecký petrolej a charakterizovaný:

$$d_4^{20} = \text{min. } 0,775 \text{ g/cm}^3$$

obsah arómatov = max. 20%

obsah síry = max. 0,1 %

208 589

kinematická viskozita = min. $1,30 \text{ mm}^2/\text{s}^{-1}/20 \text{ }^\circ\text{C}/$

číslo kyslosti = $0,4 - 0,7 \text{ mg KOH /g}$

Ďalej sa pridalo $0,5 \%$ čistého trietanolamínu a zmes sa nechala vychladnúť. Zamiešaním sa zmes kvapalných substancií dokonale premiešala. Pripravený samoemulgovateľný stabilizátor predstavovala číra viskózna kvapalina, nažltlej farby s nasledovnými charakteristikami:

$\% \text{ P} = 2,74$ $\% \text{ Cl} = 0,008$ kinematická viskozita $\eta = 232,5 / 50 \text{ }^\circ\text{C} / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Príklad č. 8

Priprava samoemulgovateľného stabilizátora bola prevedená ako v príklade 7, ale použil sa neionogenný emulgátor pripravený v príklade 2. Pripravený stabilizátor bola číra viskózna kvapalina žltej farby charakterizovaná:

$\% \text{ P} = 2,79$ $\% \text{ Cl} = 0,009$ $\eta 50 \text{ }^\circ\text{C} = 248,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Príklad č. 9

Priprava samoemulgovateľného stabilizátora bola prevedená ako v príklade č. 7, ale použil sa neionogenný emulgátor pripravený v príklade č. 3 a zmes sa dostabilizovala pridaním $0,5 \%$ čistého dietanolamínu. Pripravený stabilizátor bola číra viskózna kvapalina žltej farby charakterizovaná:

$\% \text{ P} = 2,67$ $\% \text{ Cl} = 0,008$ $\eta 50 \text{ }^\circ\text{C} = 252,8 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Príklad č. 10

Priprava samoemulgovateľného stabilizátora bola prevedená ako v príklade č. 7, ale použil sa neionogenný emulgátor pripravený podľa príkladu č. 4. Zmes sa dostabilizovala pridaním $0,5 \%$ čistého trietanolamínu. Pripravený stabilizátor bola číra viskózna kvapalina žltej farby charakterizovaná:

$\% \text{ P} = 2,78$ $\% \text{ Cl} = 0,007$ $\eta 50 \text{ }^\circ\text{C} = 287 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Príklad č. 11

Priprava samoemulgovateľného stabilizátora bola prevedená ako v príklade č. 7, ale použil sa neionogenný emulgátor pripravený podľa príkladu č. 5. Zmes sa dostabilizovala pridaním 1% čistého trietanolamínu. Pripravený stabilizátor bola viskózna číra kvapalina žltej farby charakterizovaná:

$\% \text{ P} = 2,74$ $\% \text{ Cl} = 0,007$ $\eta 50 \text{ }^\circ\text{C} = 312,1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Príklad č. 12

Priprava samoemulgovateľného stabilizátora bola prevedená ako v príklade č. 7, ale

použil sa neionogenný emulgátor pripravený podľa príkladu č. 6. Zmes sa distabilizovala pridaním 0,5 zmesi di a trietanolamínu /1:1/. Pripravený stabilizátor bola číra viskózna kvapalina žltej farby charakterizovaná:

$$\% P = 2,78 \quad \% Cl = 0,008 \quad \eta_{50^\circ C} = 366,7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Príklad č. 13

Príprava samoemulgovateľného stabilizátora bola prevedená ako v príklade č. 7, ale použilo sa 900 g zmesi tris 1-/fenyletylfenyl/fosfitov a 100 g neionizovaného emulgátora pripraveného podľa príkladu č. 10. Zmes sa distabilizovala pridaním 0,1 % čistého trietanolamínu. Pripravený stabilizátor bola číra viskózna kvapalina žltej farby, charakterizovaná:

$$\% P = 3,01 \quad \% Cl = 0,008 \quad \eta_{50^\circ C} = 444,3 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Z pripravených zmesných samoemulgovateľných stabilizátorov boli pripravené podľa nižšie uvedených príkladov 25 %-né a 35 %-né vodné emulzie, u ktorých sa sledovala stabilita v dňoch až do nevratného rozdelenia emulzie /pH 7,0/. Pre porovnanie sa uvádza tiež príprava a stabilita emulzie pripravenej podľa doterajšieho postupu.

Príklad č. 14

Príprava vodnej emulzie stabilizátora podľa doterajšieho používaného spôsobu.

Do 297 ml vody sa pridalo 243 ml 10 %-ného emulgátora pozostávajúceho zo zmesi stearát draselný - kalafunát sodný v pomere 1:1, ďalej sa pridalo 23 ml 40 %-ného NaOH a zmes sa vyhrievala na teplotu 60 - 70 °C. Za miešania sa postupne v priebehu 2 hodín dávkovalo do tohoto roztoku 180 g zmesi tris/1-fenyletylfenyl/fosfitov charakterizovanej v príklade č. 7. Postupným vmiešaním fosfitov vznikala biela emulzia, značne napeňovaná. Po ďalšom 1 hodinovom miešaní sa zmes za miešania v priebehu 3 hodín ochladila na 25 °C. Emulzia sa vratne rozsadala, preto sa pred dávkovaním do latexu premiešala.

Príklad č. 15

Príprava vodnej emulzie zo samoemulgovateľných stabilizátorov podľa predmetu vynálezu.

Do 150 ml kadinky opatrenej lopatkovým miešadlom s 350 ot./min. sa nechalo 30 g samoemulgovateľného stabilizátora pripraveného podľa príkladu č. 10 a za miešania bez ohrievania sa v priebehu 1 hodiny pridalo 66 g vody. Vznikla málo viskózna biela emulzia bez peny, ktorá sa ponechala miešať ešte 1 hodinu a preliala sa do odmerného valca.

Stabilitu pripravených emulzií podľa príkladu č. 13 a č. 14 s rôznymi pripravenými postupmi a použitím a neionogenných emulgátorov ukazuje tabuľka č. 1.

208 589

Tabuľka č. 1

Spôsob prípravy a použitý emulgačný systém	Stabilita v dňoch do nevratného rozdelenia emulzie / pH 7 /
--	---

Stávajúci spôsob prípravy /príklad č. 14/	2
---	---

Spôsob prípravy podľa predmetu vynálezu
/príklad č. 15/ s použitím emulgátora
podľa príkladu

č. 7	4
8	8
9	9
10	10
11	10
12	10

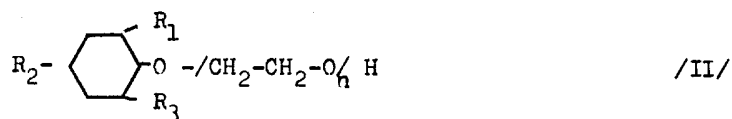
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Zmesný samoemulgovateľný nesfarbujúci stabilizátor syntetických kaučukov na báze tris /1-fenyletylphenyl/fosfitu všeobecného vzorca I



v ktorom R_1 , R_2 a R_3 predstavujú 1-fenyletyl substituenty, prípadne 1 alebo 2 z uvedených substituentov predstavuje 1-fenyletyl a ostávajúci je vodík

vyznačený tým, že obsahuje 69 až 97,4 hmotnostných dielov tris/1-fenyletylphenyl/fosfitu všeobecného vzorca I, 2 až 20 hmotnostných dielov neionogenného emulgátora všeobecného vzorca II



v ktorom R_1 , R_2 a R_3 majú vyššie uvedený význam $n = 5$ až 20, ďalej 0,1 až 1 hmotnostných dielov organickej bázy všeobecného vzorca III



v ktorom R predstavuje $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ alebo vodík, alebo zmesi tejto organickej bázy a 0,1 až 10 hmotnostných dielov zmesi rafinovaných uhľovodíkov, ktorá obsahuje 10 až 20 hmotnostných dielov arómatov, 20 až 30 hmotnostných dielov n-alkánov, 30 až 51 hmotnostných dielov izoparafínov a cyklických uhľovodíkov, 0,1 až 1 hmotnostný diel bicyklických uhľovodíkov o kinematickej viskozite min. $1,3 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pri 20°C a bode varu vyššom ako 180°C .