

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

5601-90

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13. 11. 90**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.11.89**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **89/4089**

(33) Země priority: **CH**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 11. 98**
(Věstník č. 11/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 K 5/37
C 08 K 5/5393
C 08 L 21/00

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basel, CH;

(72) Původce:

Debs Paul dr., Marly, CH;
Knobloch Gerrit dr., Magden, CH;
Meier Hans-Rudolf dr., Marly, CH;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Advokátní a patentová
kancelář, Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kompozice obsahující elastomer a stabili-
zátorovou směs**

(57) Anotace:

Kompozice obsahující elastomer a hmotnostně 0,05 až 5,0 % stabilizátorové směsi, kterou tvoří a/ 2,4-bis-/n-oktylthiomethyl/-6-methylfenol a b/ alespoň jedna sloučenina ze souboru zahrnujícího tris-/4-nonylphenyl/fosfit, tris-/2,4-di-terc.-butylfenyl/fosfit, 3,9-bis-/stearyloxy/-2,4,8,10-tertaoxa-3,9-difosfaspiro [5,5]undekan, tertrakis-(3-dodecylthiopropionyloxymethyl /methan, bis-[beta-/n-tridecyloxykarbo-nyl/ethyl]merkaptan, 3,9-bis-/2,4-di-terc.-butylfenoxy/-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfapiro-[5,5]undek an, 3,9-bis/2,4-di.terc.-butyl-6-methylfenoxy/-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5,5]undekan, za hmotnostního poměru složky a:b 9:1 až 1:9.

CZ 5601-90 A3

JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová kancelář
160 00 Praha 6, Na hostě sv. Jiří 9
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6
Česká republika

TSK
04.05.90

- 1 -

PV 5601-90

27292

Kompozice obsahující elastomer a stabilizátorovou směs

Oblast techniky

Vynález se týká kompozice obsahující elastomer a stabilizátorovou směs, sestávající z bis-(alkylthiomethyl)fenolu a alespoň jedné sloučeniny, která obsahuje fosfor a síru. Výraz "kompozice" je zde ekvivalentní s výrazem "směs", "složení" nebo "soustava".

Dosavadní stav techniky

Deriváty fenolu, obsahující alkylthiomethylovou skupinu, ve směsích se sloučeninami, obsahujícími fosfor a/nebo síru, jsou známé jako stabilizátory pro elastomery. Tak například v evropském patentovém spise číslo EP-A-049133 se popisuje čtyřsložková směs. Tato směs obsahuje difenylamin, trifenylfosfit, dialkylthiodipropionát a alespoň jeden alkylfenol nebo bisfenol, jako je například bis-(4-hydroxybenzyl)thioether.

V americkém patentovém spise číslo US-A-3 658743 se popisuje třísložková směs pro elastomery. Tato směs obsahuje fenol nebo bisfenol podobně jako směs podle evropského patentového spisu číslo EP-A-049133, organický sulfid nebo dialkylthiodialkanolát a epoxid nebo fosfit, jako například trifenylfosfit.

V německém patentovém spise číslo DE-A-23 34 163 se popisuje dvousložková směs, která obsahuje fenol a fosfit. Stabilizátorová směs obsahuje například 2,6-dialkylovou skupinou substituovaný 4-(alkylmerkaptomethyl)fenol jako fenolickou složku a v poloze 4 alkylovou skupinou nebo v poloze 2 a 4 alkylovými skupinami substituovaný trifenylfosfit.

V americkém patentovém spise číslo US-A-3 637585 se po-

pisuje dvousložková směs, která obsahuje fenol alkylmerkaptomethylfenol, ve kterém je alkylový podíl substituován dvěma alkanoyloxylovými substituenty, a dialkylthioalkanoát.

Samotné fenoly, obsahující alkylthiomethylovou skupinu, jsou rovněž známy jako stabilizátory elastomerů. V evropském patentovém spise číslo EP-A-O 165209 se například popisují 2,4-bis-(merkaptomethyl)-6-alkylfenoly jakožto zvláště účinné stabilizátory.

V evropském patentovém spise číslo EP-A-O 224442 se popisuje kompozice obsahující 6-alkyl-2,4-bis(thiomethyl)fenoly jakožto stabilizátory.

Jakkoliv jsou známy četné stabilizátory pro elastomery trvá však stále potřeba účinných stabilizátorů pro elastomery, které by byly citlivé proti oxidativnímu odbourání. Vynález se týká řešení tohoto úkolu.

Podstata vynálezu

Kompozice obsahující elastomer a hmotnostně 0,05 až 5,0 % stabilizátorové směsi spočívá podle vynálezu v tom, že obsahuje elastomer a *stabilizátorovou směs, kterou tvoří*

- a) 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol a
 - b) alespoň jednu sloučeninu ze souboru zahrnujícího
 - tris-(4-nonylfenyl)fosfit,
 - tris-(2,4-di-terc.-butylfenyl)fosfit,
 - 3,9-bis-(stearyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5.5]undekan,
 - tetrakis-(3-dodecylthiopropionyloxymethyl)methan,
 - bis-[beta-(n-tridecyloxykarbonyl)ethyl]merkaptan,
 - 3,9-bis-(2,4-di-terc.-butylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5.5]undekan,
 - 3,9-bis-(2,4-di-terc.-butyl-6-methylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5.5]undekan,
- za hmotnostního poměru složky a:b 9:1 až 1:9.

Kompromis

~~Soubor~~ podle tohoto vynálezu může například jako elastomery obsahovat dále jmenované materiály:

1. Polydieny, jako například polybutadien, polyisopren nebo polychloropren, blokové polymery, jako například styren-butadien-styrenový, styren-isopren-styrenový nebo akrylonitril-butadienový kopolymer nebo styren-butadienový kopolymer.
2. Kopolymery monoolefinů a diolefinů vytvořené navzájem nebo s jinými vinylovými monomery, jako jsou například ethylen-alkylakrylátové kopolymery, ethylen-alkylmetakrylátové kopolymery, ethylen-vinylacetátové kopolymery, stejně jako terpolymery ethylenu s propylenem a dienem, jako je hexadien, dicyklopentadien nebo ethylidennorbornen.
3. Polymery obsahující halogen, jako je například polychloropren, chlorkaučuk, chlorovaný nebo chlorsulfonovaný polyethylen, epichlorhydrinové homopolymery a kopolymery, chlortrifluorethylenové kopolymery, polymery z vinylových sloučenin obsahujících halogen, jako je například polyvinylidenchlorid, polyvinylidenfluorid, jakož i jejich kopolymery, jako je vinylchlorid-vinylidenchlorid, vinylchlorid-vinylacetát nebo vinylidenchlorid-vinylacetát.

4. Polyuretany, které jsou odvozeny jednak od polyetherů, polyesterů a polybutadienu s hydroxyskupinami na konci řetězce a jednak od alifatických nebo aromatických polyisokyanátů, stejně jako jejich předprodukty.

5. Přírodní kaučuk.

6. Směsi svrchu jmenovaných polymerů.

7. Vodné směsi přírodních a syntetických kaučuků, jako například mléko přírodního kaučuku nebo latexy karboxylovaných styren-butadienových kopolymerů.

Tyto elastomery se rovněž mohou předkládat jako latexy a jako takové se mohou stabilizovat.

Výhodné jsou ^{krupice} soubory, které jako elastomery obsahují polydien, jako je polybutadienový kaučuk, halogenovaný polymer, jako je polyvinylidenfluorid nebo polyuretan. Zvláště výhodné jsou soubory, které jako elastomer obsahují polybutadienový kaučuk.

Podle tohoto vynálezu ^{krupice} seuber účelně obsahuje 0,01 až 10 % hmotnostních stabilizátorové směsi tvořené složkou a) a b), vztaženo na elastomer, zvláště 0,05 až 5,0 % hmotnostních

27/92

například 0,05 až 3 %, především 0,1 až 2 % stabilizátorové směsi podle vynálezu. Hmotnostní poměr složky a) a b) stabilizátoru je 9:1 až 1:9, například 2:8 až 8:2 nebo 3:7 až 7:3. Výhodný hmotnostní poměr je 2:1 až 1:2 a zvláště 1:1 až 1:2. Stabilizátorová směs ze složky a) a b) vykazuje synergické působení a je účinnější proti oxidativnímu odbourání než odpovídá součtovému působení jednotlivých složek a) a b).

Zpracování stabilizátoru do elastomerů je možné například přimísením složky a) a b) a popřípadě dalších přísad, jako například urychlovače vulkanizace, plniva, změkčovadla nebo pigmentu o sobě známými způsoby před vytvářením nebo při vytváření elastomeru nebo nanášením roztoků nebo disperzí složky a) a b) na elastomer s následným odpařením rozpouštědla. Ke stabilizaci elastomerů se složky a) a b) mohou přidávat také ve formě masterbače, který obsahuje tyto složky a) a b) ve hmotnostním množství 2,5 až 25 %.

Složky stabilizátoru a) a b) se vyrábějí o sobě známými způsoby, popsány například v patentové literatuře (americký patentový spis číslo US-A- 3 227677 a evropský patentový spis číslo EP-A-0 165209).

Všechny výchozí sloučeniny pro složky stabilizátoru a) a b) jsou známy nebo se připravují o sobě známými způsoby. Zčásti jsou také obchodně dostupné.

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení. Procenta a díly jsou míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

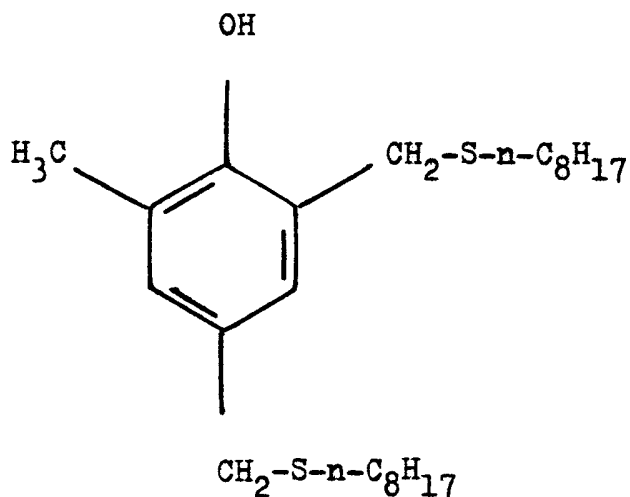
~~Příklad 1~~

~~Způsob výroby 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenolu~~

procedura syntézy
Příklady způsobu výroby

Příklad 1

Způsob výroby 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenolu



160,74 g (0,72 mol) 2,4-bis(dimethylaminomethyl)-6-methylfenolu a 210,65 g (1,44 mol) n-oktanthiolu se zahřívá v aparátě vybaveném míchadlem a chladičem k intenzivnímu míchání na teplotu 150 °C po dobu 36 hodin, přičemž za tlaku 5,32 MPa se odvádí dimethylamin. Získá se 291,6 g (95 %) žlutého oleje. Čistý 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol se získá sloupcovou chromatografií surového produktu na silikagelu ve formě bezbarvého oleje.

Elementární analýza:

vypočteno:

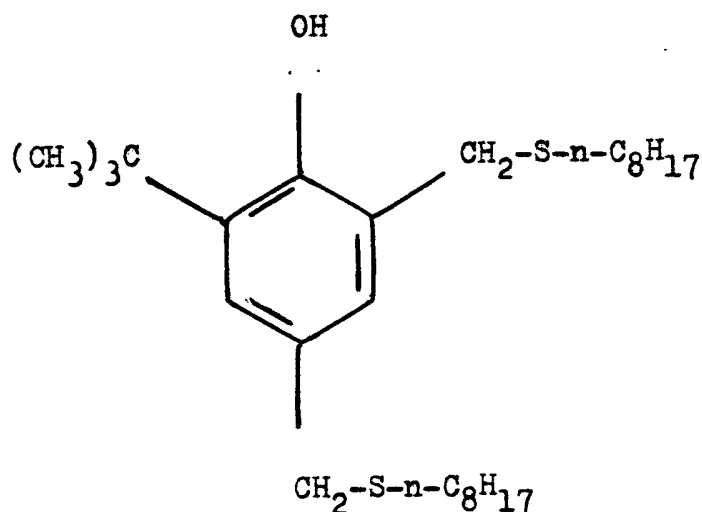
70,69 % C, 10,44 % H, 15,09 % S,

nalezeno:

70,85 % C, 10,42 % H, 15,11 % S.

Příklad 2

Způsob výroby 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-terc.-butylfenolu



Směs 22,5 g 6-terc.-butylfenolu, 18,0 g paraformaldehydu, 43,9 g n-oktanthiolu, 4,0 g 33% ethanolového roztoku dimethylaminu a 23 ml N,N-dimethylformamidu se zahřívá v sulfidační baňce opatřené zpětným chladičem a mechanickým míchadlem pod dusíkovou atmosférou během 3 hodin na teplotu zpětného toku. Vnitřní teplota činí 110 °C. Surový produkt se vyjme 150 ml ethylesteru kyseliny octové a promyje 100 ml vody. Po odpaření organické fáze dosucha se získá 51 g (výtěžek 97 % teorie) 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-terc.-butylfenolu ve formě bezbarvého oleje.

Elementární analýza:

vypočteno: 13,74 % S, nalezeno: 13,44 % S.

Příklady použití

Příklad 3

Způsob stabilizace polybutadienového kaučuku (stárnutí^v silikonovém oleji)

100 g polybutadienu, který byl předstabilizován 0,4 % 2,6-di-terc.-butyl-p-kresolu, se míchá na míchacím kalandru za teploty 50 °C během 6 minut na homogenní produkt s 0,15 % stabilizátorové složky a) a 0,3 % stabilizátorové složky b). Z válcované hmoty se za teploty 80 °C lisují desky o tloušťce 2 mm. Tímto způsobem se také vyrobí další desky bez stabilizátoru.

Zkušební vzorek stárne ponořením do silikonového oleje o teplotě 160 °C na dobu 30 minut. Jako měřítko slouží obsah gelu na konci stárnutí. Obsah gelu se stanovuje takto:

Zkušební vzorek se po stárnutí rozpustí ve 100 ml toluenu za teploty místnosti. Po 24 hodinách se roztok filtruje přes drátěné síto (podle normy ASTM E 11 č. 400) a zachycený zbytek se pečlivě promyje a vysuší. Obsah gelu se stanoví ze vzorce

$$\text{Gel} = \frac{F_g - F_o}{E} \times 100 (\%)$$

kde

F_g znamená hmotnost filtru s gelem,

F_o znamená hmotnost prázdného filtru a

E znamená navážku zkušebního vzorku.

Výsledky jsou shrnuty v dále uvedené tabulce 1.

Tabulka 1

Stabilizátor	Struktura	Obsah gelu (%)
žádný	-	10,2
A	2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol	2,4
B	A + tris-(4-nonylfenyl)fosfit	1,0
C	A + tris-(2,4-di-terc.-butylfenyl)fosfit	0,8
D	A + 3,9-bis(stearyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro[5,5]-undekan	1,1
E	A + tetrakis-(3-dodecylthiopropionyloxymethyl)methan	0,4
F	A + bis- β -(n-tridecyloxykarbonyl)-ethylmerkaptan	1,2

Nahradí-li se ve svrchu popsaném příkladě stabilizátor A 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-terc.-butylfenolem z příkladu 2, dosáhne se s analogickými kombinacemi stabilizátorů podobně dobrých hodnot stabilizace.

Příklad 4

Způsob stabilizace polybutadienového kaučuku (stárnutí v silikonovém oleji)

Provedení pokusu se provádí analogickým způsobem, jako je popsán v příkladu 3 s tím rozdílem, že stárnutí probíhá v silikonovém oleji o teplotě 160 °C po dobu 45 minut. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Stabilizátor	Struktura	Obsah gelu (%)
žádný	-	22,05
A	2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol	3,75
C	A + tris-(2,4-di-terc.-butylfenyl)fosfit	2,30
G	A + 3,9-bis-(2,4-di-terc.-butylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-di-	2,55

04.05.92

- 20 -

2792

Tabulka 2 - pokračování

Stabilizátor	Struktura	Obsah gelu (%)
	fosfaspiro[5.5]undekan	
H	A + 3,9-bis-(2,4-di-terc.-butyl- 6-methylfenoxy)-2,4,8,10-tetra- oxa-3,9-difosfaspiro-[5.5]undekan	1,98

Průmyslová využitelnost

Dvousložkový stabilizátor pro stabilizaci elastomerů zvláště polydienu, polymeru obsahujícího halogen a polyurethanu.



TSK 7V5601-96

~~1744~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice obsahující elastomer a hmotnostně 0,05 až 5,0 % stabilizátorové směsi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje elastomer a *stabilizátorovou směs, kterou tvoří*
 - a) 2,4-bis-(n-oktylthiomethyl)-6-methylfenol a
 - b) alespoň jednu sloučeninu ze souboru zahrnujícího
 - tris-(4-nonylphenyl)fosfit,
 - tris-(2,4-di-terc.-butylphenyl)fosfit,
 - 3,9-bis-(stearyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5.5]undekan,
 - tetrakis-(3-dodecylthiopropionyloxymethyl)methan,
 - bis-[β-(n-tridecyloxykarbonyl)ethyl]merkaptan,
 - 3,9-bis-(2,4-di-terc.-butylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5.5]undekan,
 - 3,9-bis-(2,4-di-terc.-butyl-6-methylfenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5.5]undekan,za hmotnostního poměru složky a:b 9:1 až 1:9.
2. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako elastomer obsahuje polydien, polymer obsahující halogen nebo polyurethan
3. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako elastomer obsahuje polydienový kaučuk.