



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201601
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/09
C 08 K 5/13

(22) Přihlášeno 23 07 75
(21) (PV 5190-75)

(40) Zveřejněno 29 02 80

(45) Vydáno 15 07 82

(75)
Autor vynálezu

HÁJEK JAROMÍR, GOTTWALDOV, MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc.,
POPL MILAN doc. ing. DrSc., PRAHA, SLÁDEK BOHUMIL ing., SNÍŽEK
RUDOLF ing., GOTTWALDOV a ŠMEJKAL FRANTIŠEK ing., PLANÁ
NAD LUŽNICÍ

(54) Způsob výroby antidegradační přísady do polymerů, zejména do kaučuku, pryže, plastických hmot a olejů

Vynález se týká způsobu výroby antidegradační přísady do polymerů, zejména do kaučuku, pryže, plastických hmot a olejů.

Jedním z vážných problémů u výrobků z pryže je jejich ochrana proti stárnutí. Od výrobků z pryže se požaduje, aby byly odolné proti oxidaci kyslíkem a ozónem za statických i dynamických podmínek, dále proti ultrafialovému záření a podobně. Výrobek, který není vhodně a dostatečně chráněn proti těmto vlivům, stárne rychleji než ten, který obsahuje přísady. Zatím není známa chemická sloučenina, která by zajišťovala spolehlivou a dostatečnou ochranu výrobků proti všem vlivům stárnutí. Přestože existuje celá řada antioxidantů a antiozónantů (souhrnně nazývaných antidegradanty), které dávají pryži specifickou ochranu proti některému z vlivů stárnutí, není znám antidegradant, který by chránil pryž proti všem vlivům, jímž je vystavena. Z toho důvodu je nutno k dosažení žádoucí ochrany výrobků z pryže antidegradanty kombinovat. Jde o tzv. synergické směsi.

V gumárenském průmyslu se pro výrobky, kde nepožadujeme hygienickou nezávadnost, tj. především u pneumatik, používají například fenyl- β -naftylamin, který je výborným antioxidantem pro všeobecné použití v tmavých směsích. Chrání pryž proti oxidaci při

skladování, zvětšuje její odolnost proti působení zvýšené teploty a únavě prolamováním, nechrání však pryž proti účinkům ozónu. V posledních letech došlo v některých státech k zákazu používat tento antioxidant pro jeho karcerogenní účinky. Dále se používá N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin, který je výborným prostředkem chránícím pryž proti oxidaci při skladování, působení zvýšené teploty, praskání ohybem, růstu trhlin a hlavně proti účinku ozónu. Dávkování do gumárenských směsí je prakticky nezbytné. Vosky jsou používány jako sekundární antidegradanty, které migrují na povrch výrobků a zabraňují tak přímému styku kyslíku a ozónu s povrchem výrobku.

Způsoby výroby těchto zmíněných přísad, například fenyl- β -naftylaminu a N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminu, jsou všeobecně známy. Použití těchto přísad je v poslední době omezováno. U fenyl- β -naftylaminu byly zjištěny karcerogenní účinky, stejně tak N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin je částečně hygienicky závadný. Z toho důvodu je snaha omezit jeho dávkování do směsí na 0,5 dsk.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby antidegradační přísady do polymerů, zejména do kaučuků, pryže, plastických hmot a olejů, podle vynálezu. Podstata způsobu

podle vynálezu spočívá v tom, že 2,6-xylenol a formaldehyd kondenzují ve vodní emulsi za přítomnosti organické kyseliny mono- nebo dikarbonové s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo s halogen- nebo hydroxyderiváty těchto kyselin, přičemž se pH emulze upraví na hodnotu 0,8 až 4. Dalšího zvýšení účinku je možno dosáhnout tak, že se před kondenzací přidá do reakční směsi 5 až 50 % hmot. alifatického uhlovodíku s 5 až 10 uhlíkovými atomy nebo jejich směsí, vztaženo na množství 2,6-xylenolu.

Účinek přísady podle vynálezu spočívá v tom, že oproti známým látkám je vysoce účinný, způsobuje jen slabé zbarvení a je hygienicky nezávadný.

Kondenzací 2,6-xylenolu a formaldehydu se získá ve velmi vysokém výtěžku 4,4'-metylen bis(2,6-dimetylfenol). Ten v kombinaci s N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminem dává velmi dobrou ochranu pryži a nahradí běžné kombinace N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminu s fenyl- β -naftylaminem. 4,4'-Metylen bis(2,6-dimetylfenol) může být použit samostatně (od 2 do 4 dsk) nebo v kombinaci s N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminem v množství od 1 do 4 dsk. Jako nezbarvujícího antioxidantu jej lze použít jak pro světlé zboží, tak pro technickou pryž, jako například pro podlahové krytiny, spotřební zboží, pneumatiky, klínové řemeny, hadice atd. Stejně tak lze využít přísadu podle vynálezu jako antioxidant do olejů a antidegradant do plastických hmot.

Vynález je blíže objasněn na příkladu jeho výroby a na tabulkách jednotlivých zkoušených směsí v porovnání se srovnávací směsí.

Příklad

Do skleněné trojhrdlé baňky, umístěné ve vodní lázni a opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, se vpraví 2 moly 2,6-xylenolu, které za tepla zemulgují pomocí ionogenního emulgátoru ve vodě, jejíž pH se upraví přidávkem kyseliny dichloroctové na hodnotu pH = 1,5. Po vytvoření emulze se přidá 1 mol formaldehydu a ponechá se při teplotě 70–90 °C kondenzovat do zreagování veškerého 2,6-xylenolu. Po zchlazení se produkt z reakční směsi odstředí, promyje vodou a suší v temnu v dusíkové atmosféře. Reakční voda po odstředění produktu se použije zpět do reakce. Výtěžek 4,4'-metylenbis(2,6-dimetylfenolu) je 95–97 % hmot., vztaženo na výchozí 2,6-xylenol.

zkouška	srovnávací směs	zkoušená směs
	N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin 1 dsk fenyl-naftylamin 1 dsk	4,4'-metylen bis(2,6-dimetylfenol) 2 dsk
pevnost v tahu (kp/cm ²)	185	175
tažnost (%)	530	500
modul 300 % (kp/cm ²)	88	84
tvrdost (°Sh)	58	61
elasticita (%)	42	40
strukturní pevnost (kp/cm)		
(kp/cm)	58,8	61,7
růst trhlin (kc)	22,7	105,7
Mooney 120 °C (min/°ML)	22/55	22,5/56,5
vulkametr 150 °C		
t _i (min)	7,8	7,5
t ₉₀ (min)	15,0	15,0
hodnoty po stárnutí Geer- 7 dní/70 °C		
pevnost (kp/cm ²)	170	155
tažnost (%)	430	400
modul 300 % (kp/cm ²)	110	113
tvrdost (°Sh)	62	65
elasticita (%)	42	38
růst trhlin (kc)	15,0	46,0
ozonové stárnutí		
prahové deformace 200 pphm 3 hod. (%)	5	5

zkouška	srovnávací směs	zkoušená směs
	N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin 1 dsk fenyl-naftylamin 1 dsk	4,4'-metylen bis-(2,6-dimetylfenol) 2 dsk N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin 0,5 dsk
pevnost v tahu	185	185
tažnost (%)	530	530
modul 300 % (kp/cm ²)	88	84
tvrdost (°Sh)	58	59
elasticita (%)	42	40
strukturní pevnost (kp/cm)		
(kp/cm)	58,8	60,3
růst trhlin (kc)	22,7	115,9
Mooney 120 °C (min/°ML)	22/55	27/54
vulkametr 150 °C		
t _i (min)	7,8	7,4
t ₉₀ (min)	15,0	14,5
hodnoty po stárnutí Geer 7 dní/70 °C		
pevnost (kp/cm ²)	170	165
tažnost (%)	430	410
modul 300 % (kp/cm ²)	110	114
tvrdost (°Sh)	62	64
elasticita (%)	42	40
růst trhlin (kc)	15,0	10,0
ozonové stárnutí		
prahová deformace 200 pphm 3 hod. (%)	5	5

zkouška	srovnávací směs	zkoušená směs
	N-isopropyl-N-fenyl-p-fenylendiamin 1 dsk fenyl- -naftylamin 1 dsk	4,4'-metylen bis-(2,6-dimetylfenol) 1 dsk N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyl en diamin 0,5 dsk fenyl- -naftylamin 0,5 dsk
pevnost v tahu	185	185
tažnost (‰)	530	530
modul 300 ‰ (kp/cm ²)	88	87
tvrdost (°Sh)	58	60
elasticita (‰)	42	40
strukturní pevnost (kp/cm)		
	58,8	64,6
růst trhlin (kc)	22,7	108,2
Mooney 120 °C (min/°ML)	22/55	27/58,5
vulkametr 150 °C		
t _i (min)		
t ₉₀ (min)	7,8	7,5
hodnoty po stárnutí	15,0	14,8
Geer		
7 dní/70 °C		
pevnost (kp/cm ²)	170	170
tažnost (‰)	430	430
modul 300 ‰ (kp/cm ²)	110	109
tvrdost (°Sh)	62	63
elasticita (‰)	42	40
růst trhlin (kc)	15,0	12,5
ozonové stárnutí		
prahová deformace		
200 pphm 3 hod. (‰)	5	5

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby antidegradační přísady do polymerů, zejména do kaučuku, pryže, plastických hmot a olejů, vyznačený tím, že 2,6-xylenol a formaldehyd kondenzují ve vodní emulsi za přítomnosti organické kyseliny mono- nebo dikarbonové s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo s halogen- nebo hydroxyderiváty těchto kyselin, přičemž se pH emulze upraví na hodnotu 0,8 až 4.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se před kondenzací přidá do reakční směsi 5 až 50 ‰ hmot. alifatického uhlovodíku s 5 až 10 uhlíkovými atomy nebo jejich směsi, vztaženo na množství výchozího 2,6-xylenolu.