



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.04.72 (P. 154791)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.11.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1976

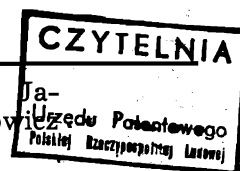
MKP C07f 9/08
C08d 11/04
C08c 11/00

Int. Cl.² C07F 9/08
C08K 5/52

CZYTELNIĄ

Twórcy wynalazku: Anna Bielecka, Aleksander Markiewicz, Jerzy Ja-
worski, Józef Ślósarczyk, Konstantin Borysowicz, Piotr
Piotrowski, Galina Nikołajewna Gromowa

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”. Oświęcim
(Polska)
Wszelchwiązkowy Naukowo-Badawczy Instytut
Syntetycznego Kauczuku Imienia Akademika
S. W. Lebediewa, Leningrad (Związek Socjali-
stycznych Republik Radzieckich)



Sposób wytwarzania antyutleniacza do polimerów, zwłaszcza kautczuków syntetycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia antyutleniacza do polimerów, zwłaszcza do
kautczuków syntetycznych, odznaczającego się wy-
sokimi własnościami stabilizującymi przy dobrej
światłoodporności i zwiększonej odporności na hy-
drolizę. Szerokie zastosowanie do stabilizacji róż-
nych polimerów znalazły antyutleniacze fosforo-
-organiczne, a zwłaszcza estry kwasu fosforowego.
Z tej klasy związków najbardziej rozpowszechnio-
ny jest fosforyn trójnonylofenylowy o nazwie han-
dlowej poligard.

Znane są też antyutleniacze wytwarzane przez
przestrzenne podstawienie fenoli (takich jak: 4-me-
tylo-2,6-dwu-III rz. butylofenol; 2,4,6-trój-III rz.
butylofenol; 6-metylo-2,4-dwu-III rz. butylofenol
i 6-metylo-2-III rz., butylofenol) estrami kwasu
fosforowego.

Antyutleniacze wchodzące w skład tej grupy
związków posiadają szereg wad. Poligard cha-
rakteryzuje się małą odpornością na hydrolizę,
co powoduje jego zwiększone zużycie. Związki
utworzone na bazie przestrzennie podstawionych
fenoli są bardziej efektywne niż poligard, jednak
surowce do ich otrzymywania są drogie i trudno
dostępne.

2

Czyniono próby zastąpienia drogich, przestrzen-
nie podstawionych fenoli, surowcami tańszymi, w
tej samej grupie związków organicznych. Przed-
miotem opisu patentowego polskiego nr 57926 jest
stabilizator dla kautczuków regulowanych, otrzy-
many przez kondensację chlorku lub dwuchlorku
siarki z uprzednio zalkilowanym izobutylenem,
mieszaniną technicznych meta- i para- krezoli,
wydzielanych przy wstępnym przerobieniu smoły z
wytlewania węgla. Wytworzony tym sposobem
stabilizator, chociaż wykazuje dobre własności sta-
bilizujące, ma jednak ograniczone zastosowanie
ze względu na niedostateczną światłoodporność.

Poprawę światłoodporności uzyskano przez dzia-
łanie na zsiarkowaną mieszaninę alkilokrezoli —
trójchlorkiem fosforu. Uzyskany produkt wykazu-
je dużą odporność termiczną, jednak w dalszym
ciągu niedostateczną odporność na hydrolizę. Obec-
ność mostka siarkowego w cząsteczce antyutle-
niacza powoduje, że mieszanina białe po pewnym
czasie jednak ulegają przyciemnieniu.

Okazało się, że antyutleniacz pozbawiony powyż-
szych wad można otrzymać z tych samych su-
rowców przez wyeliminowanie z procesu jego wy-
tworzenia operacji siarczkowania, a tym samym,

przez uproszczenie procesu, nie wymagającego wprowadzania rozpuszczalników organicznych, potrzebnych w przypadku siarczowania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania antyutleniacza przez bezpośrednie sprzężenie trójdłonku fosforu z monoalkilokrezolami, stanowiącymi produkty alkilowania technicznej mieszaniny meta- i para- krezoli podstawionych przestrzennie, w skład których wchodzi: 4-metylo 2-III rz. butylofenol (wzór 1), 3-metylo 6-III rz. butylofenol (wzór 2) i 3-metylo 2-III rz. butylofenol (wzór 3). W tym celu 3 mole monoalkilokrezoli powyższej mieszaniny, posiadających rozgałęzione grupy alkilowe od 4 do 8 atomów węgla w położeniu orto do grupy fenolowej zadaje się trójdłonkiem fosforu w ilościach stechiometrycznych, korzystnie 1,1–1,2 mola w temperaturze 40–70°C, korzystnie w temperaturze 55–70°C wprowadzanego porcjami w ciągu około 2 godzin. Następnie mieszaninę podgrzewa się do około 150°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 1 godzinę, otrzymując fosforyny, przy czym możliwe są podstawienia przestrzenne o wzorach 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, które można przedstawić ogólnym wzorem 12. Z kolei produkt schładza się dodając przy temperaturze 100°C (w miarę potrzeby) olej parafinowy lub wazelinowy w stosunku objętościowym 1:1. Po oziębieniu uzyskuje się gotowy produkt.

Uzyskany produkt jest cieczą o wysokiej lepkości, dobrze rozpuszczający się w rozpuszczalnikach organicznych. Produkt ten stosuje się jako antyutleniacz do polimerów, a zwłaszcza kauczków syntetycznych. Antyutleniaczowi wytwarzanemu według wynalazku nadano nazwę tymczasową MP-30.

Wytwarzanie antyutleniacza sposobem według wynalazku upraszcza proces technologiczny przez wyeliminowanie fazy siarczowania alkilokrezoli, a tym samym przez uniknięcie konieczności wprowadzania do reakcji rozpuszczalników organicznych, co prowadzi do poprawy ekonomiczności tego procesu.

Produkt wytworzony sposobem według wynalazku wykazuje szereg cech dodatnich w stosunku do znanych antyutleniaczy fosforo-organicznych. Może być wprowadzony w różnych stadiach do stabilizowanych polimerów, zarówno przed ich wytrąceniem z emulsji, jak też po wydzieleniu koagulum, w procesie suszenia na walcach. Zachowując porównywalne własności stabilizujące z takimi antyutleniaczami jak na przykład poligard oraz dobrą światłoodporność, posiada ponadto bardzo dobrą odporność na hydrolizę, którą można zwiększyć przez zmieszanie produktu MP-30 z olejem parafinowym lub wazelinowym w stosunku objętościowym 1:1.

Dla sprawdzenia odporności produktu MP-30 na hydrolizę, przeprowadzono następującą próbę: Produkt MP-30 rozpuszczono w 30 ml alkoholu izopropylowego dodając równocześnie 100 ml wrzącej wody. Z roztworu równo pobierano co pewien czas po 10 ml i miareczkowano 0,1 n roztworem KOH w izopropanolu w obecności błękitu bromofenolowego jako indykatora. Następnie wykreślono

krzywą będącą funkcją ilości wydzielonego kwasu uwolnionego z estru w stosunku do czasu hydrolizy. Czas potrzebny do shydrolizowania 50% produktu przyjęto jako miarę stabilności hydrolitycznej. Wartości te zestawiono w tablicy w porównaniu z trójnonylofenylofosforem t.j. z poligardem.

Tablica I

Lp.	Antyutleniacz	Ilość potrzebnych do 50% hydrolizy	Uwagi
1.	Produkt MP-30	80	
2.	Produkt MP-30 + olej parafinowy	166	olej parafinowy w stosunku objętościowym 1:1
3.	Poligard	65	
4.	Poligard + olej parafinowy	60	Olej parafinowy w stosunku objętościowym 1:1

Inne własności jak ilość żelu po starzeniu w 100°C w ciągu 48 godzin, okres indukcyjny oraz współczynnik K indukcyjne antyutleniacza wytworzonego sposobem według wynalazku w porównaniu z poligardem zebrano w tablicy II.

Tablica II

Antyutleniacz	Lepkość wyjściowa kauczuku	Ilość żelu w %	Utlenianie przy 130°C	
			okres indukcyjny w minutach	K indukcyjne ×
Poligard	2,08	7,8	57	119
MP-30	2,06	0,6	340	7

$$K \text{ indukcyjne} = \frac{(\eta) - (\eta)_{ok}}{\tau_{ok}} \cdot 10^4$$

gdzie:

- (η) — lepkość wyjściowa kauczuku
 (η)_{ok} — lepkość po starzeniu
 τ_{ok} — czas utleniania w minutach
 $\tau_{ok} \leq \tau$

Przykład I. Mieszaninę wyjściową m- i p-krezoli w ilości 3 moli t.j. 324 g poddaje się alkilowaniu 3 molami t.j. 168 g izobutyleny lub III rz. alkoholu izobutyloвого, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę podstawionych przestrzennie fenoli o wzorze 1, 2, 3. Do mieszaniny tej w temperaturze 55°C wprowadza się porcjami przy uruchomionym mieszadle 1,1 mola, t.j. 151,2 g PCl₃. Całą ilość trójdłonku fosforu dozuje się w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszanie przedłuża się o około 30 minut podnosząc temperatu-

re do 85°C przedmuchując cały układ azotem, celem pozbycia się wywiązującego się HCl. Celem doprowadzenia reakcji do końca w ciągu 2 godzin podnosi się temperaturę do 150°C utrzymując ją w ciągu 1 godziny, a następnie wolno schładza się, dalej przedmuchując azotem. W temperaturze 100°C (w razie potrzeby) dodaje się olej parafinowy lub wazelinowy w stosunku obj. 1:1. Gotowy produkt w przeliczeniu na 100% powinien zawierać:

$$P = 6-7\%$$

$$Cl_2 = \text{poniżej } 0,5\%$$

Przykład II. Mieszaninę wyjściową m- i p-krezoli w ilości 3 moli tj. 324 g poddaje się alkilowaniu 3 molami tj. 168 g izobutyleny lub III rz. alkoholu izobutyłowego, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę podstawionych przestrzennie fenoli o wzorze 1, 2, 3. Do mieszaniny tej w temperaturze 65°C wprowadza się porcjami przy uruchomionym mieszkadle 1 mol tj. 137,4 g PCl_3 . Całą ilość tróchloroku fosforu dozuje się w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszanie przedłuża się o około 30 minut, podnosząc temperaturę do 85°C przedmuchując cały układ azotem celem pozbycia się wywiązującego się HCl. Celem doprowadzenia reakcji do końca w ciągu 2 godzin podnosi się temperaturę do 150°C utrzymując ją w ciągu 1 godziny, a następnie wolno schładza się, dalej przedmuchując azotem. W temperaturze 100°C (w razie potrzeby) dodaje się olej parafinowy lub wazelinowy w stosunku obj. 1:1. Gotowy produkt w przeliczeniu na 100% powinien zawierać:

$$P = 6-7\%$$

$$Cl_2 = \text{poniżej } 0,5\%$$

Przykład III. Mieszaninę wyjściową m- i p-krezoli w ilości 3 moli tj. 324 g poddaje się alkilowaniu 3 molami tj. 168 g izobutyleny lub III rz. alkoholu izobutyłowego, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę podstawionych przestrzennie fe-

noli o wzorze 1, 2, 3. Do mieszaniny tej w temperaturze 60°C wprowadza się porcjami przy uruchomionym mieszkadle 1,2 mola tj. 164,8 g PCl_3 . Całą ilość tróchloroku fosforu dozuje się w ciągu 1,5 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszanie przedłuża się o około 30 minut podnosząc temperaturę do 85°C przedmuchując cały układ azotem celem pozbycia się wywiązującego się HCl. Celem doprowadzenia reakcji do końca w ciągu 2 godzin podnosi się temperaturę do 150°C utrzymując ją w ciągu 1 godziny, a następnie wolno schładza się, dalej przedmuchując azotem. W temperaturze 100°C (w razie potrzeby) dodaje się olej parafinowy lub wazelinowy w stosunku obj. 1:1. Gotowy produkt w przeliczeniu na 100% powinien zawierać:

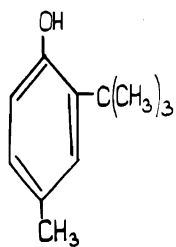
$$P = 6-7\%$$

$$Cl_2 = \text{poniżej } 0,5\%$$

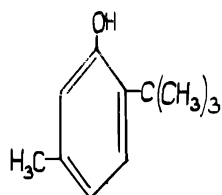
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania antyutleniacza do polimerów, zwłaszcza do kauczków syntetycznych stanowiącego mieszaninę związków o wzorze ogólnym 12 z mono-alkilokrezoli, stanowiących produkty alkilowania technicznej mieszaniny meta- i para-krezoli, **znamienny tym**, że mieszaninę monoalkilokrezoli posiadających rozgałęzione grupy alkilowe od 4 do 8 atomów węgla w położeniu orto do grupy fenolowej o wzorach 1, 2, 3 sprzęga się z tróchlorkiem fosforu w temperaturze 40—70°C, korzystnie w temperaturze 55—70°, a następnie otrzymaną mieszaninę podgrzewa się do temperatury około 150°C, po czym oziębia się i wydziela produkt końcowy.

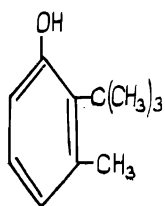
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w trakcie oziębiania mieszaniny reakcyjnej, przy temperaturze około 100°C, dodaje się olej parafinowy lub wazelinowy w stosunku objętościowym 1:1.



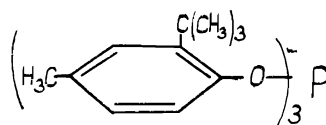
Wzór 1



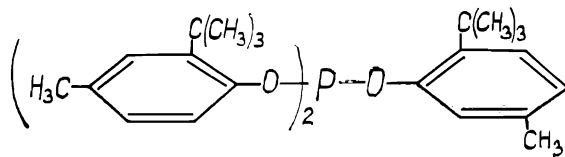
Wzór 2



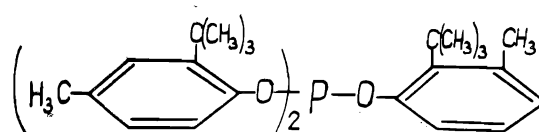
Wzór 3



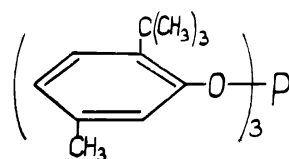
Wzór 4



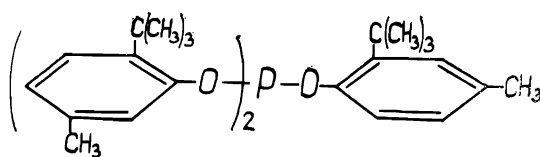
Wzór 5



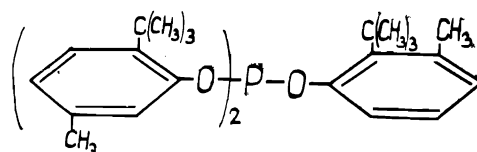
Wzór 6

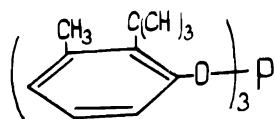


Wzór 7

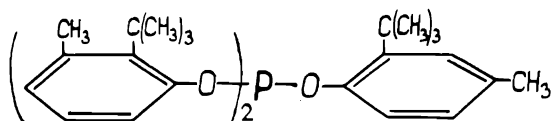


Wzór 8

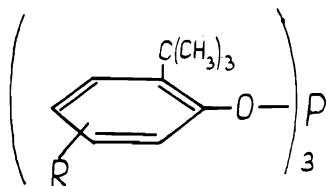




Wzór 10



Wzór 11



Wzór 12