

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53018

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.IX.1964 (P 105 835)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1967

Kl. ~~39 b, 8~~

39 b^e, 11/60

MKP ~~608 K~~

608c 11/60

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. Henryk Szulc inż. Krystyna Kosińska

Właściciel patentu: Dolnośląskie Zakłady Chemiczne Przedsiębiorstwo
Państwowe Żarów (Polska)

Sposób wytwarzania nowych środków przeciwstarzeniowych do gumy

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania środków przeciwstarzeniowych do gumy, stanowiących nową grupę antyutleniaczy nieplamiących.

Znane środki przeciwstarzeniowe stosowane obecnie w przemyśle gumowym wykazują szereg wad. Na przykład środki doskonale uodporniające wulkanizaty na starzenie cieplne lub starzenie wskutek wielokrotnych odkształceń materiału gumowego powodują plamienie wulkanizatów. Do grupy tych środków należy np. bardzo dobre preparaty, jakimi są pochodne paraftenylenodwuaminy podstawione różnymi rodnikami alkilowymi i aryłowymi, które jednak ze względu na plamienie wulkanizatów białych i jasno barwionych mają ograniczone zastosowanie.

W przemyśle gumowym jako środek przeciwstarzeniowy stosuje się 2-merkaptobenzimidazol. Znana pochodną 2-merkaptobenzimidazolu jest jego sól cynkowa otrzymywana przez zadanie roztworu soli sodowej 2-merkaptobenzimidazolu roztworem siarczany cynku. Sól cynkowa 2-merkaptobenzimidazolu poprzez dezaktywację powstających w wulkanizacie nadtlenków zwiększa odporność wyrobu gumowego na starzenie, jednak nie zabezpiecza jego przed ozonem i powstawaniem tak zwanej skóry słoniowej.

Celem wynalazku jest wytworzenie nowych środków przeciwstarzeniowych, które wykazywałyby właściwości bardzo dobrego uodporniania wulkanizatów na starzenie tlenowe, cieplne, ozo-

2

nowe, na wielokrotne odkształcenia materiału gumowego, na wpływ pierwiastków aktywujących tlen, jak miedź, mangan i inne ciężkie metale, a przy tym nie powodowałyby plamienia wulkanizatów.

Stwierdzono, że warunkom tym odpowiadają środki przeciwstarzeniowe oparte na związkach zawierających rodnik 2-merkaptobenzimidazolu i rodnik alkiloaryloamoniowy.

Sposób według wynalazku polega na poddawaniu kondensacji soli metali alkalicznych 2-merkaptobenzimidazolu niepodstawionego lub podstawionego w pierścieniu benzenowym grupą alkilową lub grupami alkilowymi z solami alkiloaryloamoniowymi, zawierającymi anion łatwo wymienny, np. z halogenkami alkiloaryloamoniowymi, siarczanami alkiloaryloamoniowymi, sulfonianami alkiloaryloamoniowymi, fosforanami alkiloaryloamoniowymi, azotanami alkiloaryloamoniowymi itp. Proces można prowadzić w alkalicznym środowisku wodnym lub alkoholowym lub w alkalicznym środowisku rozpuszczalnika organicznego. Otrzymuje się produkty nierozpuszczalne w wodzie lub słabo rozpuszczalne w wodzie. Stosowane w procesie kondensacji sole alkiloaryloamoniowe, posiadające w swej budowie anion łatwo wymienny, mogą zawierać w pierścieniu benzenowym lub pierścieniach benzenowych grupę względnie grupy etoksyłowe, metoksyłowe, fenolowe, korzystnie w położeniu para do atomu węgla związanego

z azotem tworzącym rodnik amoniowy, jak np. chlorek dwumetylo-4-etoksyfenylobenzylamoniowy.

W celu uzyskania dobrej wydajności procesu kondensacji korzystne jest stosowanie nadmiaru soli metalu alkalicznego 2-merkaptobenzimidazolu w stosunku do ilości stechiometrycznej. Mieszanie obu komponentów w czasie procesu może odbywać się w dowolny sposób np. przez stopniowe dozowanie roztworu halogenku alkiloaryloamoniowego do roztworu soli metalu alkalicznego 2-merkaptobenzimidazolu lub przez stopniowe dozowanie roztworu soli metalu alkalicznego 2-merkaptobenzimidazolu do roztworu halogenku alkiloaryloamoniowego albo przez jednorazowe wsypanie całej ilości suchego halogenku alkiloaryloamoniowego do roztworu soli metalu alkalicznego 2-merkaptobenzimidazolu, jak również przez jednorazowe wsypanie całej ilości suchej soli metalu alkalicznego 2-merkaptobenzimidazolu do roztworu halogenku alkiloaryloamoniowego.

Efekt energetyczny reakcji wymiany anionu nie ma praktycznego znaczenia, dlatego też proces można prowadzić w temperaturze otoczenia.

W zależności od czasu prowadzenia procesu, typu halogenku alkiloaryloamoniowego, sposobu dozowania surowców, oraz czystości surowców, otrzymuje się lepką ciecz oddzielającą się od wody i opadającą na dno reaktora albo produkt w postaci stałej. Zdarza się także, że w początkowej fazie procesu otrzymuje się produkt ciekły, który po upływie pewnego czasu krystalizuje. W takim przypadku przemycie produktu prowadzi się dopiero po całkowitym jego skryształizowaniu.

Omawiane związki można również wytworzyć na drodze reakcji wodorotlenków alkiloaryloamoniowych z niepodstawionym lub podstawionym w pierścieniu benzenowym 2-merkaptobenzimidazolem. Wodorotlenek alkiloaryloamoniowy w postaci roztworu zadaje się w środowisku wodnym lub innego rozpuszczalnika, stałym 2-merkaptobenzimidazolem, a otrzymany produkt przemycie, suszy i ewentualnie miele. Można z równym wynikiem dozować roztwór wodorotlenku alkiloaryloamoniowego do zawiesiny 2-merkaptobenzimidazolu w wodzie lub innego rozpuszczalnika.

Przykład I. Do naczynia szklanego pojemności 3 l zaopatrzonego w mieszkadło i termometr wlewa się 800 ml H_2O , wysypuje 22,7 g NaOH i po rozpuszczeniu wodorotlenku sodowego wprowadza się 80 g 2-merkaptobenzimidazolu. Całość miesza się do zaniku zawiesiny. W celu przyspieszenia procesu tworzenia soli sodowej 2-merkaptobenzimidazolu zawartość naczynia można podgrzać do temperatury 60–80°C. Następnie masę reakcyjną schładza się do temperatury 20–30°C, po czym wkrapla się roztwór wodny chlorku dwumetylo-4-etoksyfenylobenzylamoniowego przyrządzonego z 145 g chlorku i 1000 ml H_2O .

Całość roztworu wodnego chlorku dwumetylo-4-etoksyfenylobenzylamoniowego wkrapla się w czasie 1,5–2,0 godzin, przy czym zawartość naczynia należy mieszać. Po wkropleniu całej ilości roztworu chlorku, środowisko reakcyjne miesza się jeszcze 10–15 minut, następnie otrzymany

produkt odsącza się, suszy i miele. Produkt stanowiący białko-kremowy proszek wykazuje doskonałe właściwości przeciwstarzeniowe w wyrobach gumowych białych i jasno barwionych.

Przykład II. Do naczynia szklanego o pojemności 800 ml zaopatrzonego w mieszkadło i termometr wlewa się 300 ml H_2O , po czym wysypuje 8,5 g NaOH. Całość miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia wysypanego NaOH. Następnie wysypuje się 30 g 2-merkaptobenzimidazolu i ponownie miesza zawartość naczynia do zaniku zawiesiny. Po tej operacji wkrapla się roztwór wodny chlorku dwumetylofenylobenzylamoniowego (Leukotrop 0), sporządzonego z 300 ml H_2O i 50 g tego chlorku. Całość roztworu wodnego chlorku dwumetylofenylobenzylamoniowego wkrapla się w czasie 1,5–2 godzin. Po wkropleniu całej ilości roztworu chlorku medium reakcyjne miesza się jeszcze 10–15 minut, następnie otrzymany produkt odsącza się, przemycie, suszy i miele.

Niedostateczne przemycie produktu powoduje w czasie suszenia powstanie szaro-niebieskiego nalotu na jego powierzchni. Otrzymany produkt stanowi białe lub białko-kremowe proszek o temperaturze topnienia 173–178°C zależnie od czystości surowców wprowadzonych do reakcji, wykazujący doskonałe właściwości przeciwstarzeniowe w wyrobach gumowych białych i jasno barwionych.

Przykład III. Do naczynia zaopatrzonego w mieszkadło i termometr wlewa się 300 ml roztworu wodnego wodorotlenku dwumetylofenylobenzylamoniowego zawierającego 76 g 100%-owego wodorotlenku. Następnie mieszając zawartość naczynia, dozuje się suchy 2-merkaptobenzimidazol w ilości 47 g z taką szybkością, aby temperatura medium reagującego nie przekroczyła temperatury 50°C. W celu przyspieszenia procesu zawartość naczynia można schładzać wodą. Po wsypaniu całej ilości 2-merkaptobenzimidazolu zawartość naczynia miesza się jeszcze jedną godzinę, po czym otrzymany produkt koloru białko-kremowego odsącza się, przemycie i suszy. Otrzymany produkt wykazuje temperaturę topnienia 173–178°C zależnie od czystości wprowadzonych do reakcji surowców.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych środków przeciwstarzeniowych do gumy z 2-merkaptobenzimidazolu, **znamienny tym**, że sole metali alkalicznych 2-merkaptobenzimidazolu niepodstawione lub podstawione w pierścieniu benzenowym grupą alkilową lub grupami alkilowymi poddaje się kondensacji z solami alkiloaryloamoniowymi, zawierającymi anion łatwo wymienny, jak z halogenkami alkiloaryloamoniowymi, fosforanami alkiloaryloamoniowymi, azotanami alkiloaryloamoniowymi, siarczanami alkiloaryloamoniowymi, sulfonianami alkiloaryloamoniowymi lub 2-merkaptobenzimidazol niepodstawiony lub podstawiony w pierścieniu benzenowym grupą alkilową lub grupami alkilowymi kondensuje się z wodorotlenkami alkiloaryloamoniowymi, przy czym proces prowa-

dzi się w alkalicznym środowisku wodnym, alkoholowym lub w alkalicznym środowisku rozpuszczalnika organicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do kondensacji stosuje się sole lub wodorotlenki alkiloaryloamoniowe, zawierające anion łatwo

wymienny niepodstawione lub podstawione w pierścieniu benzenowym lub w pierścieniach benzenowych grupą lub grupami etoksylową, metoksylową, fenolową, korzystnie w położeniu para do atomu węgla związanego z azotem tworzącym rodnik amoniowy.