



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

252041
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 5/52

(22) Prihlásené 16 12 85
(21) (PV 9276-85)

(40) Zverejnené 13 11 86

(45) Vydané 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

HUMPLÍK ANTONÍN ing., ORLÍK IVO ing., POÓR RÓBERT ing. CSc.,
BRATISLAVA, SANDTNER STANISLAV ing., MODRA,
PAULOVICH MILAN ing., KRÁL BOHUMIL ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) **Zmesný nesfarbujúci stabilizátor syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou**

1

2

Riešenie sa týka zmesného nesfarbujúceho stabilizátora syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou, ktorý obsahuje 75 až 96,9 % hmot. tris(aralkylfenyl)fosfitu, 3 až 23 % hmot. aniónaktívneho emulgátora na báze mono- a diesteru kyseliny fosforečnej a 0,1 až 2 % hmot. deaktivátora chlorovodíka, poprípade 2 až 9 % hmot. pomocných látok typu riedidiel.

Riešenie je možné využiť v chemickom a gumárenskom priemysle.

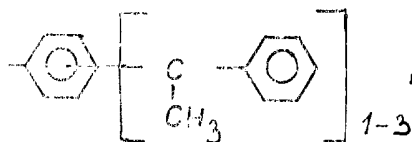
Vynález sa týka zmesného nesfarbujúceho stabilizátora syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou, obsahujúceho tris(aralkylfenyl)fosfit, aniónaktívny emulgátor a prípadne tiež riedidlá a deaktivátory chlorovodíka.

Priemyselne vyrábané syntetické kaučuky je potrebné v procese ich výroby, najmä však skladovania a spracovania, chrániť proti nežiadúcej termooxidačnej degradácii, ktorá má za následok znehodnotenie pôvodných fyzikálno-mechanických vlastností substrátu. Na ochranu proti termooxidačnej degradácii sa bežne využíva rad stabilizátorov typu fenolov (2,6-diterc.butyl-4-metylphenol, ...), amínov (fenyl- β -naftylamin) a fosfitov (tris/nonylphenyl/fosfit, resp. tris/ α -metylbenzylfenyl/fosfit) (Pospíšil J. — Antioxidanty, Praha 1969). Druh použitého stabilizátora je určujúci pre zaradenie daného kaučuku do triedy farbiacich, slabo farbiacich alebo nefarbiacich kaučukov.

Vnášanie stabilizátorov do latexov syntetických kaučukov je rôzne podľa zaužívaanej technológie a typu stabilizátora. Dávkoval stabilizátor možno v suspenzii, v roztoku v riedidle alebo oleji, alebo priamo bez úpravy — do vodného roztoku emulgátorov na báze kovových mydiel organických kyselín, kedy intenzívnym miešaním vzniknutá emulzia sa potom priamo používa k stabilizácii latexov syntetických kaučukov (CS AO č. 207 241).

V prípade fosfitových typov stabilizátorov sa pri spomínanej technológii naráža na problém hydrolýzy fosfitu v dôsledku jeho nízkej hydrolytickej stability, čo v praxi znamená nevratný rozpad pripravovanej emulzie a tým jej znehodnotenie. Je preto potrebná určitá rezerva pripravenej emulzie, dávajúca záruku stability emulzie do doby spracovania.

Nevýhodou daného spôsobu prípravy emulzie stabilizátora je nutnosť prípravy vodného roztoku zmesi emulgátorov, ktoré sú navyše čiastočne farbiace. Samotná príprava emulzie, spočívajúca v opatrnom pridávaní fosfitu za intenzívneho miešania do vodnej fázy, prebieha len pri teplotách 50 až 60 °C, pričom pripravená emulzia je napenená, riedka, rýchlo sedimentuje a jej stabilita (doba



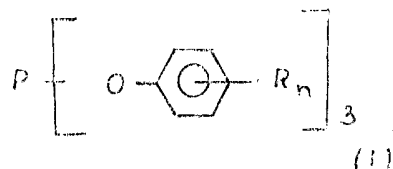
s počtom 10 až 15 atómov uhlíka

x, y, z — znamenajú celé čísla a ich súčet je 8 až 25

X je vodík, sodík, draslík, amóniový zvy-

použitelnosti) je obmedzená na max. 24 až 48 hodín (CS AO č. 207 241).

Teraz sa zistilo, že uvedené nedostatky pri procese stabilizácie syntetických kaučukov je možné odstrániť zmesným nesfarbujúcim stabilizátorom so zlepšenou spracovateľnosťou na báze tris(aralkylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I



kde

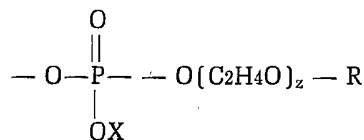
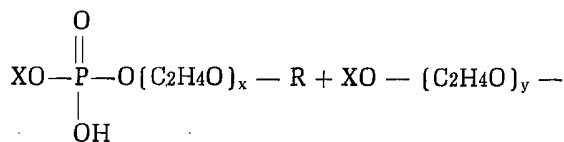
R — znamená α -metylbenzyl alebo, -dimetylbenzyl a **n** znamená celé číslo 1 až 3, pričom ak

R — znamená α -metylbenzyl, **n** znamená celé číslo 1 až 3 ak

R — znamená α, α' -dimetylbenzyl, **n** znamená celé číslo 1.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že zmesný nesfarbujúci stabilizátor obsahuje 75 až 96,9 % hmot. tris(aralkylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I,

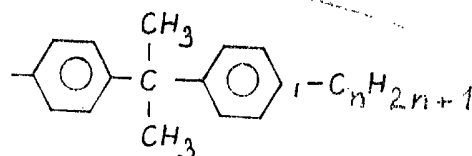
3,0 až 23 % hmot. aniónaktívneho emulgátora na báze monoesteru a diesteru kyseliny fosforečnej všeobecného vzorca II



(II)

kde

R je



šok alebo amóniová skupina odvodená od alifatického a/alebo cyklického amínu s počtom atómov uhlíka 2 až 10,

pričom obsah fosforu v jeho kyslej forme je

1 až 2,5 % hmot., 0,1 až 2,0 % hmot. deaktivátora chlorovodíka a popri prípade 2,0 až 9,0 % hmot. pomocných látok typu riedidiel.

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor podľa vynálezu má mnohé výhody. Nakoľko sa pri syntéze fosfitovej zložky ako aj emulgátora vychádza z rovnakej, alebo chemicky veľmi podobnej, základnej suroviny, s možnosťou zhodnotenia druhotnej suroviny, je zaručená dlhodobá znášateľnosť emulgátora s fosfitovým stabilizátorom, bezo zmeny fyzikálno-chemických vlastností, vrátane emulgačnej schopnosti a stabilizačnej účinnosti pri skladovaní. Zmesný nesfarbujúci stabilizátor zaručuje jednoduchú prípravu kvalitných vodných emulzií v rozsahu 25 až 50 %, bez alebo len s nepatrnými nárokmi na vyhrievanie, bez vplyvu základnej suroviny — napríklad zmesi tris(α -metylbenzylfenyl)fosfitov — na prípravu a kvalitu emulzií, so zárukou rovnomernej koncentrácie stabilizátora v emulzii pri státi v zásobníku v dôsledku takmer nepatrnej sedimentácie. Ďalej sa zaznamenáva vysoká hydrolytická stabilita emulzie v rozsahu desiatok až stovák hodín — bezo zmeny kvality pripravenej emulzie.

Predmetný stabilizátor pri použití v technológii výroby kaučukov znamená úsporu nákladov na emulgátorech a príprave ich vodných roztokov a umožňuje bezproblémovú koaguláciu latexu. Tým, že zaručuje vysokú spoľahlivosť pri spracovaní a poskytuje kvalitné a stabilné vodné emulzie, plne vyhovuje podmienkam a nárokom, kladeným spracovateľmi na moderný fosfitový stabilizátor.

Predmetný stabilizátor si zachováva vysokú stabilizačnú účinnosť fosfitov, ako sú napríklad tris(nonylfenyl)fosfit alebo tris-[1-fenyletylfenyl]fosfit, pričom na jeho prípravu sa používajú ľahko dostupné suroviny.

Vlastné emulzie zmesných nesfarbujúcich stabilizátorov sa pripravujú jednoduchým vmiešaním vody do stabilizátora na požadovanú koncentráciu stabilizátora v emulzii v jedinom zariadení bez potreby intenzívneho miešania a bez nárokov na dodatočné vyhrievanie. Pripravená emulzia je mliečno-biela, nízko viskózna kvapalina, bez zvyčajného napenenia, takmer nesedimentujúca, s vysokou hydrolytickou stabilitou, veľmi dobrou skladovateľnosťou a nezmenenou stabilizačnou účinnosťou vlastného fosfitu.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V kádíčke, opatrenej laboratórnym miešadlom, boli pripravené nasledujúce zmesné nesfarbujúce stabilizátory vmiešaním roztopeného zmesného aniónnaktívneho emulgátora do fosfitu, zohriateho na teplotu 80 až 100 °C, za následného pridávania zmesi deaktivátora chlorovodíka a popri prípade rozpúšťadla na báze vysokovrúcich aromaticko-nafténicko-parafinických uhlovodíkov, deklarovaných ako letecký petrolej. Použitý fosfit bol charakterizovaný:

% P = 3,2 až 4,0, % Cl = max. 0,1 číslo kyslosti, mg KOH/g = max. 0,8, viskozita kinematická pri 50 °C mm²/s = max. 550.

Zloženie zmesného stabilizátora		hmotnostné %
A.	tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	75
	emulgátor na báze nonylfenolu, m = 10, s obsahom fosforu v kyslom produkte 1,6 % hmot.	20
	zmes propylénoxidu a leteckého petroleja 1 : 9	5
B.	tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	90
	emulgátor na báze α -metylbenzylfenolu, m = 20, s obsahom fosforu v kyslom produkte 2,3 % hmot.	6
	zmes propylénoxidu a leteckého petroleja 1 : 3	4
C.	tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	86,5
	emulgátor na báze α, α' -dimetylbenzylfenolu, m = 20, obsah fosforu v kyslom produkte 1,9 % hmot.	10
	letecký petrolej	2,5
	propylénoxid	1,0
D.	tris(α, α' -dimetylbenzylfenyl)fosfit	95,8
	emulgátor na báze α, α' -dimetylbenzylfenolu, m = 20, obsah fosforu v kyslom produkte 1,9 % hmot.	4,0
	trietanolamín	0,2
E.	tris(α, α' -dimetylbenzylfenyl)fosfit	87
	emulgátor na báze α -metylbenzylfenolu, m = 20, obsah fosforu v kyslom produkte 2,3 % hmot.	12
	propylénoxid	1

Zloženie zmesného stabilizátora		hmotnostné %
F.	tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	94,5
	emulgátor na báze α -metylbenzylfenolu, m = 20, obsah fosforu v kyslom produkte 1,8 % hmot.	5
	propylénoxid	0,5
G.	tris(α -metylbenzylfenyl)fosfit	84,3
	emulgátor na báze mestného alkoholu C ₁₂ až C ₁₄ , m = 8 obsah fosforu v kyslom produkte 1,2 % hmot.	10
	letecký petrolej	5
	propylénoxid	0,7

Boli pripravené 25 %-né vodné emulzie zmesných nesfarbujúcich stabilizátorov tak, že sa do kádinky, opatrenej lopatkovým miešadlom, s násadou stabilizátora, pri laboratórnej alebo mierne zvýšenej teplote postupne za miešania pri 300 až 600 ot. za minútu v priebehu 30 minút pridávalo odpovedajúce množstvo vody, s výhodou zalkalizovanej na pH 9 až 10. Vznikla nízkoviskózna mliečno-biela emulzia bez peny a bez náznakov rozsadzovania. pH pripravenej emulzie bolo 9.

Príklad 2

Vodná emulzia tris(α -metylbenzylfenyl)fosfitu alebo tris-(nonylfenyl)fosfitu podľa doterajšieho stavu techniky

V kádčke 250 ml sa rozpustí za miešania 35 g 20 %-nej zmesi kalafunátu sodného a stearátu draselného (1:1) v 115 g vody, zalkalizovanej na pH 10, vyhriatej na teplotu 70 °C. Za stáleho intenzívneho miešania lopatkovým miešadlom pri 900 až 1000 ot./mi sa do tohto roztoku pomaly a po kvapkách pridáva 50 g tris(α -metylbenzylfenyl)fosfitu, charakterizovaného v príklade 1, upraveného prídavkom 5 % hmot. inertného riedidla. Celková doba miešania vrátane pri-

dávania je 1,5 hodiny. Vzniknutá emulzia je napenená, bielej až žltobielej farby, ktorá v priebehu chladnutia pri státi rýchlo sedimentovala. pH pripravenej emulzie je 7,5 až 8.

Vlastnosti pripravených vodných emulzií fosfitových stabilizátorov podľa príkladu 1 a 2 charakterizuje tabuľka 1.

Príklad 3

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor, upravený do formy emulzie podľa príkladu 1, sa v koncentrácii 1,2 % hmot., vzťahované na obsah kaučukového uhlovodíka v latexe, dával zaužívaným spôsobom do krému latexu butadiénstyrenového kaučuku (SBR) typu 1501, používaného k výrobe kaučuku Krallex 010.402. Sledom technologických operácií bol pripravený stabilizovaný kaučuk, obsahujúci predmetný stabilizátor. Jeho stabilizačná účinnosť sa sledovala termooxidáčnym namáhaním v sušiarňi s cirkuláciou vzduchu pri teplote 130 °C po dobu 0 až 8 hodín. Mierou stabilizačnej účinnosti je vždy zmena viskozity MOONEY 1-4' (100 °C kaučuku, ku ktorej vplyvom termooxidácie degradácie dochádza -- vid' tab. 2.

Na porovnanie sú uvedené hodnoty, dosiahnuté u bežne používaných fosfitov.

Tabuľka 1

Vlastnosti vodných emulzií fosfitových stabilizátorov

Vodná emulzia, 25 %-ná	Začiatok sedimentácie (h)	Stabilita do nevratného rozdelenia emulzie (dni)
stabilizátor z príkladu 2	0,5 až 1	1 až 2
zmesný stabilizátor A	10	30
B	30	60
C	20	50
D	5	20
E	20	50
F	10	40
G	10	45

Tabuľka 2

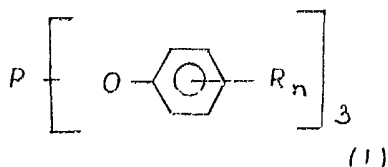
Termická stabilita SBR kaučuku po expozícii v sušiarňi, 130 °C

Použitý stabilizátor	Viskozity MOONEY 1-4' (100 °C) (°ML)						delta Mooney
	0	1	2	4	6	8 h	
—	45	80	92	97	100	103	+58
súčasný stav techniky, príklad 2	47	43	44	42	42	43	--4
tris(nonylfenyl)-fosfit*)	48	47	46	46	48	49	+1
zmesný stabilizátor B z príkladu 1	47	43	46	43	46	46	+1

*) Emulzia tris(nonylfenyl)fosfitu sa realizovala rovnakým spôsobom ako v prípade tris(α -metylbenzylfenyl)fosfitu, tzn. podľa príkladu 2.

PREDMET VYNÁLEZU

Zmesný nesfarbujúci stabilizátor syntetických kaučukov so zlepšenou spracovateľnosťou na báze tris(aralkylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I



kde

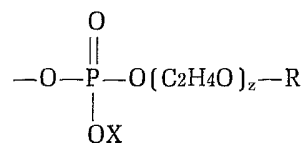
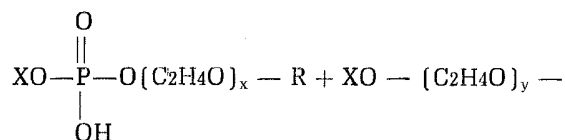
R — znamená α -metylbenzyl alebo α, α' -dimetylbenzyl a n znamená celé číslo 1 až 3, pričom ak

R — znamená α -metylbenzyl, n znamená celé číslo 1 až 3, ak

R — znamená α, α' -dimetylbenzyl, n znamená celé číslo 1

vyznačujúci sa tým, že obsahuje 75 až 96,9 percenta hmot. tris(aralkylfenyl)fosfitu všeobecného vzorca I,

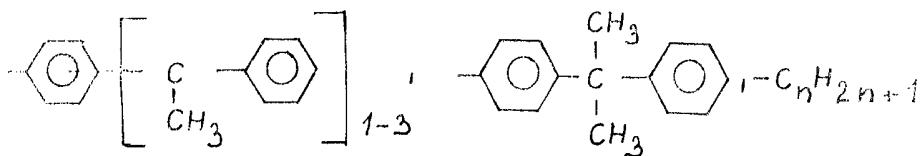
3,0 až 23 % hmot. aniónaktívneho emulgátora na báze monoesteru a diesteru kyseliny fosforečnej všeobecného vzorca II



(II)

kde

R je



s počtom atómov uhlíka 10 až 15,

X je vodík, sodík, draslík, amóniový zvyšok alebo amóniová skupina odvodená od alifatického a/alebo cyklického amínu s počtom atómov uhlíka 2 až 10,

x, y, z — znamenajú celé čísla a ich súčet je 8 až 25

pričom obsah fosforu v jeho kyslej forme je 1 až 2,5 % hmot., 0,1 až 2,0 % hmot. deaktivátora chlorovodíka a poprípade 2,0 až 9,0 % hmot. pomocných látok typu riedidiel.