



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszone: 20.IX.1963 (P 102 586)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.VI.1966

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 *149/30*

UKD

Współtwórcy wynalazku: Aleksander Markiewicz, dr inż. Jerzy Jaworski, mgr inż. Jan Mituś

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania stabilizatorów siarczkowych dla kauczuku



1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilizatorów niebarwiących dla kauczuku, które w cząsteczkach posiadają siarkę.

Spośród stabilizatorów niebarwiących dla kauczuku często stosowany jest produkt styrenowania fenolu składający się głównie z dwupochodnych o wzorze 1.

Produkt o wzorze 1 mimo słabego działania stabilizującego jest często stosowany ze względu na stosunkowo prosty sposób otrzymywania i łatwo dostępne surowce (fenol, styren).

Do drugiej grupy stabilizatorów niebarwiących należą siarczki lub dwusiarczki alkilofenoli. Wytwarzane są one przez szereg firm zagranicznych pod nazwami: Santowithe Crystals, Advastab 406. Są to przeważnie alkilowane pochodne m- i p-kreoli o wzorach 2 i 3. Mogą to być siarczki jak w przypadku związku o wzorze 2 lub dwusiarczki jak w przypadku związku o wzorze 3.

W większości przypadków grupą alkilową jest grupa trzeciorzędowa butylowa lub inne grupy alkilowe o długości łańcucha do C₈. Są to stabilizatory wyższej jakości od zamieszczonych we wzorze 1.

Sposób ich otrzymywania jest jednak kłopotliwy, ponieważ już sam rozdział meta i para krezolu stwarza duże trudności ze względu na prawie jednakowe temperatury wrzenia (para 202,2°C meta 202,6°C). Jeden ze sposobów rozdziału polega na

2

alkilacji krezolu izobutylenem celem otrzymania butylo pochodnych dwu podstawionych. Temperatury wrzenia tych związków różnią się między sobą o 20°C, co pozwala na ich rozdział.

Z kolei tak wyodrębnione produkty poddaje się dealkilacji a następnie destylacji celem otrzymania czystego meta oraz para krezolu. W następnej kolejności meta, ewentualnie para krezole alkiluje się izobutylenem do mono III rzędowego butylo-p-krezolu ewentualnie do mono III rzędowego butylo-m-krezolu, które z kolei poddaje się siarczkowaniu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilizatora siarczkowego, przy zastosowaniu jako surowca wyjściowego w reakcji siarczkania pochodnych fenolowych zawierających jedną grupę fenyloetanową (styrenowany fenol), podczas gdy znane dotychczas stabilizatory zawierały grupy izobutyłowe. Sposób wytwarzania stabilizatora według wynalazku polega na siarczkowaniu chlorem siarki S₂Cl₂ lub dwuchlorem siarki SCl₂ w temperaturze 50–60°C produktu alkilowania fenolu styrenem, przy czym produkt ten zawiera 1 grupę fenyloetanową.

Stosunek molowy fenolu do styrenu w reakcji alkilowania wynosi 1:1 a samą reakcję prowadzi się w temperaturze 50–60°C. Stosowanie jako surowca do siarczkania pochodnych fenoli zawierających grupę fenyloetanową pozwala uprościć

cić sposób otrzymywania stabilizatora przez uniknięcie uciążliwego rozdziału meta od para krezoli.

Działając chlorkiem siarki uzyskuje się produkty typu dwusiarczzków o wzorze 4, a działając dwuchlorkiem siarki — związki typu siarczkwów o wzorze 5.

Związki te nadają się specjalnie dla kauczuków wymagających odbudowy termicznej, ponieważ powodują one korzystne w tym przypadku uplastycznienie kauczuku połączone z dużą odpornością termiczną. Natomiast znane dotychczas stabilizatory siarczkowe jak Santowithe Crystals, Advastab 406 charakteryzują się jedynie dobrą wytrzymałością termiczną.

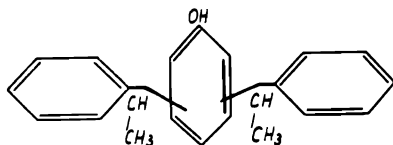
Przykład: Dwa mole 1-fenyl-1-(4-hydroksyfenyl) etanu rozpuszcza się w 300 g benzenu i dodaje się do roztworu, utrzymując temperaturę 50—60°C w ciągu 30 minut, stale mieszając, uprzednio przygotowany roztwór zawierający mol

chlorku siarki lub dwuchlorku siarki rozpuszczonego w 70 g benzenu.

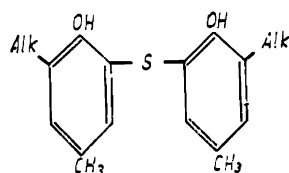
Po wprowadzeniu całego roztworu benzenowego chlorku siarki, ewentualnie dwuchlorku siarki mieszanie przedłuża się jeszcze o 15 minut a następnie benzen oddestylowuje się. Otrzymuje się około 450 g gotowego produktu siarczku lub dwusiarczku 1-fenyl-1-(4-hydroksyfenyl)etanu zestawiającego się w temperaturze powyżej 60°C.

Zastrzeżenie patentowe

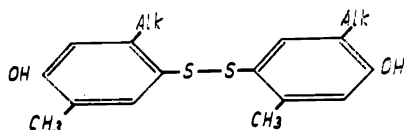
Sposób wytwarzania stabilizatorów siarczkwowych dla kauczuku przez reakcję siarczkwowania chlorkiem lub dwuchlorkiem siarki alkilopochodnych fenoli, **znamienny tym**, że siarczkwowaniu poddaje się w temperaturze 50—60°C produkt alkilowania fenolu styrenem zawierający 1 grupę fenyletanową w cząsteczce.



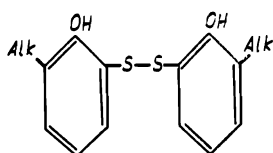
Wz. 1



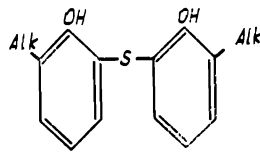
Wz. 2



Wz. 3



Wz. 4



Wz. 5