



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 429

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 08 78
(21) PV 5647 - 78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 12/00

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 30 11 82

(75)
Autor vynálezu POPL MILAN doc.ing.DrSc., PRAHA,
SÁDLA LUBOŠ ing. PARDUBICE a
ŠMEJKAL FRANTIŠEK ing., PLANÁ NAD LUŽNICÍ

(54) Způsob přípravy polymerního 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolinu

1

Vynález se týká způsobu přípravy polymerního 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolinu jako antidegradační přísady vhodné do polymerů, zejména kaučuku, pryže a dále plastických hmot a olejů.

Výrobky z makromolekulárních látek jsou vystaveny během používání působení kyslíku, ozonu a urychlujícími faktorům oxidace, zejména teple, slunečnímu záření a katalyticky působícím nečistotám. Oxidací dochází ke změnám ve struktuře polymeru, a tím i ke změnám v užitečných vlastnostech výrobků. Z těchto důvodů se provádí stabilizace makromolekulárních látek komplexními stabilizačními systémy, kde hlavní složku tvoří antioxidanty a antiozonanty, souhrnně nazývané antigradanty.

Prakticky největší objem produkce výrobků z makromolekulárních látek zaujímají výrobky zhotovené z pryže, a to zejména pneumatiky. Na stabilizaci pryže, která je určena pro výrobu pneumatik, jsou kladeny velké požadavky vzhledem k velkému statickému a dynamickému namáhání pneumatik, dále k jejich dlouhodobému vystavení účinkům povětrnosti a možnému styku s organickými látkami jako oleji, pohonnými hmotami a podobně.

V současné době se používají pro tmavé kroučkové směsi a tam, kde nepožadujeme hygienickou nezávadnost kombinace antidegradantů jako například fenyl-2-naftylamin s N'-isopropyl-N-fenyl-pfenylendiaminem. Tento je výborným antiozonantem chránící pryž zejména proti oxidaci ozonem při dynamickém namáhání. Přestože jsou všeobecně známy některé nevýhody tohoto

antiozonantu jako těkavost za vyšších teplot, snadné vyluhování vodou a v neposlední řadě i částečná hygienická závadnost, není zatím na našem trhu zastupitelný antidegradant. Fenyl-2-naftylamin je vynikající barvicí antioxidant vhodný pro všeobecné použití v tmavých gumárenských směsích. Chrání pryž proti oxidaci kyslíkem při skladování, zvětšuje její odolnost proti působení zvýšené teploty a únavě prolamováním. V současné době se použití tohoto antioxidantu silně omezuje pro jeho karcinogenní účinky.

Z těchto důvodů se v mnoha státech snižuje dávkování N'-isopropyl-N-fenyl-p-fenylendi-aminu nebo úplně nahrazuje obdobnými typy antiozonantů o vyšší molekulové hmotnosti. Místo antioxidantu fenyl-2-naftylaminu se používají antioxidanty typu polymerních hydrochinolinů a jejich derivátů.

Tato třída antioxidantů je zejména vhodná pro kaučukové směsi a pryže. Vlastnosti polymerních hydrochinolinů jsou všeobecně známy, jsou středně zbarvující, netěkavé i za vyšších teplot, mají nízkou teplotu tání, poskytují velmi dobrou odolnost proti tepelnému stárnutí a dále mají částečně ohybové a antiozonové vlastnosti. Nejrozšířenější antioxidant z této skupiny je polymer 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin. Tento antioxidant vyrábí celá řada výrobců a to v kapalně až pryskyřičnaté formě s různou inhibiční aktivitou. Kvalita a konzistence antioxidantu je závislá na způsobu přípravy.

Zpravidla se připravuje kondenzací acetonu a anilinu v organické fázi, za katalytického působení minerální kyseliny. Tímto způsobem se získá přísada, která je podle reakčních podmínek v kapalně nebo v pevné formě.

Z hlediska využití této přísady, je žádoucí, aby bylo pokud možno v pevné formě. Dosazení pevné formy této přísady dosud známým postupem, je poměrně náročné vzhledem k tomu, že se kondenzace musí provádět při nižších teplotách po dlouhou dobu.

Tyto nedostatky dosud známého způsobu přípravy polymerního 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolinu, vhodného zejména jako antidegradační přísada do polymerů, jako kaučuku, pryže, plastických hmot a olejů, odstraňuje způsob podle vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že se 50 až 75 % hmot. z celkového množství acetonu určeného k reakci dávkuje během 2 až 4 hodin a zbývajících 25 až 50 % hmot. acetonu se dávkuje během dalších 2 až 4 hodin, přičemž kondenzace se provádí při teplotě 120 až 160 °C.

Kondenzace acetonu a anilinu se provádí v přítomnosti monojaderného alkylovaného aromatického uhlovodíku, výhodně toluenu v množství 0,2 až 0,5 molu vztaženo na výchozí anilin.

Použitím způsobu podle vynálezu se vhodným rozdělením dávkování acetonu, určeného k reakci a použití teploty, při níž se kondenzace provádí, dosáhne toho, že se zkrátí doba potřebná ke kondenzaci na 4 až 8 hod. a přitom se zachová výtěžek reakce kolem 70 %, vztaženo na výchozí hmotnost anilinu. Provádění kondenzace acetonu a anilinu v přítomnosti monojaderného alkylovaného aromatického uhlovodíku, zejména pak v přítomnosti toluenu, způsobí, že se voda vzniklá kondenzací azeotropicky oddestiluje z reakční směsi, čímž se dále zvýší výtěžnost postupu podle vynálezu.

Vynález je blíže objasněn na příkladu jeho výroby a na tabulkách zkoušené směsi v porovnání se srovnávací směsí získanou známým postupem.

Příklad

Do skleněné tříhrdlé baňky umístěné v olejové lázni a opatřené míchadlem, teploměrem a Y-nástavcem, v kterém byl umístěn sestupný chladič s předlohou a redukcí pro dávkování acetonu, byl dán 1 mol anilinu, 20 g toluenu a 45 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Ve-
da obsažená v kyselině chlorovodíkové se azeotropicky oddestiluje, toluen se kontinuálně
vrací zpět. Potom se při teplotě 130 ° C začne přikapávat 1,3 molu acetonu během 4 hodin
a dále pak 0,7 molu acetonu během 3 hodin. Po ukončení přídavku acetonu se 1,5 hod. míchá
při teplotě 130 ° C . Pak se přidá 100 ml toluenu a neutralizuje se přídavkem vodného roz-
toku louhu. Chlorid sodný se odstraní promytím vodou. Toluén obsažený v organické fázi se
oddestiluje a monomerní 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin se vakuově oddestiluje. Horký
kapalný produkt se z baňky vypustí a po ochlazení ztuhne. Nezpolymerovaný 2,2,4-trimethyl-
-1,2-dihydrochinolin se použije znovu do reakce. Výtěžek polymerního 2,2,4-trimethyl-1,2-
-dihydrochinolinu je 70 % hmot.vztažene na výchozí anilin. Vzniklý pevný produkt je velmi
křehký a snadno se drcením nebo mletím upraví do žádané formy.

Přísada získaná postupem podle vynálezu měla ve srovnání s produktem získaným známým
postupem tyto vlastnosti:

Zkouška		Srovnávací přísada získaná známým po- stupem v dávkování 1,5 dsk	Přísada podle vyná- lezu v dávkování 1,5 dsk
Vulkametr 150 ° C			
t_1 (min)		2,4	3,0
t_{90} (min)		7,8	8,7
α_{10} ()		78,5	79,0
Pevnost	MPa	18,3	18,2
Protažení	%	500	470
Modul 300%	MPa	10	11,2
Tvrdost	°Sh	66	67
E lasticita	%	33	34
Hodnoty po stárnutí Geer 7 dní, 70 ° C :			
Pevnost	MPa	19,4	19,5
Protažení	%	400	390
Modul 300%	MPa	14,9	14,9
Tvrdost	°Sh	73	74
Elasticita	%	34	36

Hodnoty po tepelném stárnutí 24 hod., 120 ° C :

Pevnost	MPa	9,0	10,6
Protažení	%	250	250
Tvrdest	°Sh	71	70
Elasticita	%	32	32

Hodnoty po stárnutí v kyslíku :

Pevnost	Mpa	10,6	12,0
Protažení	%	320	330
Modul 300%	MPa	10,2	11,5
Tvrdest	°Sh	70	71

Ozonové stárnutí, 100 ppm, 7 hod., deformace 44 % :

Prah.deformace %	5,0	4,5
------------------	-----	-----

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy polymerního 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolinu vhodného zejména jako antidegradační přísada do polymerů, při němž se aceton a anilin kondenzují v organické fázi, za katalytického působení minerální kyseliny, vyznačující se tím, že se 50 až 75 % hmot. z celkového množství acetonu určeného k reakci dávkuje během 2 až 4 hodin a zbývajících 25 až 50 % hmot. acetonu se dávkuje během dalších 2 až 4 hodin, přičemž kondenzace se provádí při teplotě 120 až 160 ° C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se kondenzace acetonu a anilinu provádí v přítomnosti monojaderného alkylovaného aromatického uhlovodíku, s výhodou toluenu, v množství 0,2 až 0,5 mol na výchozí anilin.