



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261547
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 15/18

(22) Prihlášené 20 01 87
(21) [PV 376-87.C]

(40) Zverejnené 15 07 88

(45) Vydané 15 05 89

[75]

Autor vynálezu

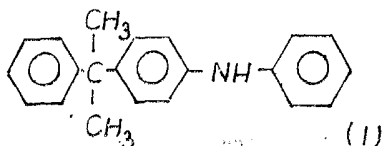
GÖGH TIBOR RNDr. CSc., HORÁKOVÁ RENÁTA ing.,
KARVAŠ MILAN ing. CSc., KRÚTILOVÁ ELENA, HUMPLÍK ANTONÍN ing.,
HRABINOVÁ JARMILA RNDr., DURMIS JÚLIUS ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Zmesný termický a termooxidačný stabilizátor a spôsob jeho prípravy

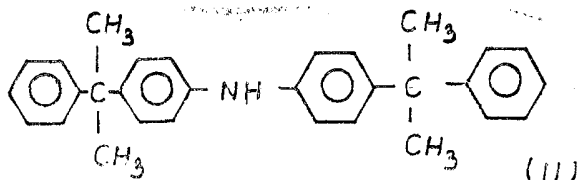
1

2

Riešenie sa týka zmesného termického a termooxidačného stabilizátora na báze aralkylovaných difenylamínov, tvoreného 3 až 55 % hmot. zlúčeniny vzorca I



a 45 až 97 % hmotnostných zlúčeniny vzorca II



Uvedená zmes látok sa pripraví tak, že sa nechá reagovať difenylamín s 2-metylstyrénom v pomere 1:1,3 až 2,0 počas 1 až 3 h pri teplote 90 až 140 °C, za normálneho tlaku a v prítomnosti v reakčnej zmesi nerozpustného katalyzátora obsahujúceho montmorillonit a aluminosilikát. Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle.

Vynález sa týka zmesného termického a termooxidačného stabilizátora na bázi aralkylovaného difenylamínu ako aj spôsobu jeho prípravy.

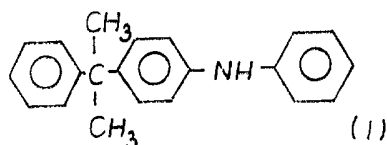
Väčšina priemyselne vyrábaných polymerných materiálov a minerálnych olejov potrebuje k zaisteniu žiadanej stability počas skladovania a spracovania ako j pri explotácií v hotových výrobkoch prítomnosť určitých, zámerne prídavaných látok. Tieto látky, tzv. stabilizátory retardujú, prípadne inhibujú nežiaduce oxidačné javy v danom substráte, takže nedochádza vplyvom kyslíka, zvýšenej teploty, UV-žiarenia a mechanického namáhania k jeho úplnému znehodnoteniu.

Hore uvedeným požiadavkam vyhovuje široká paleta látok, vyznačujúcich sa anti-oxidačným účinkom. Medzi najznámejšie a najpoužívanéjšie patrí skupina aminických antidegradantov. Chemická štruktúra týchto zlúčenín, ktorú možno ľahko modifikovať, umožňuje získať látky, s vlastnosťami požadovanými pre široké spektrum najrôznejších materiálov za spracovateľských, resp. exploatačných podmienok. Aminické antidegradanty sa bežne používajú ako stabilizátory latexov, syntetických kaučukov, polyolefínov, polyamidov olejov ako antidegradanty v latexových zmesiach alebo suchých zmesiach na báze kaučukov prírodného a/alebo syntetického pôvodu.

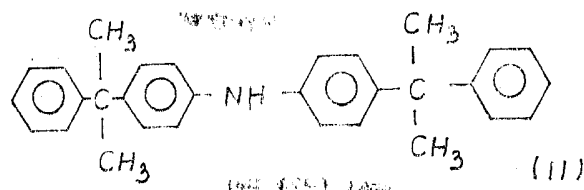
Ako príklad možno uviesť naftylamíny. (Franta I.: Gumárenské suroviny, Praha SNTL 1978) alkylované deriváty difenylamínu (CS 190 838), p-fenyléndiamínu, prípadne kondenzačné produkty na báze ketónov a anilínu, príp. difenylamínu (Svoboda J.: Antidegradanty pro kaučuk a pryž, Gottwaldov 1975).

Uvedené látky majú dobré ochranné vlastnosti, ich nevýhodou však je, že všetky intenzívne sfarbuje chránený substrát, sú výhrady k ich zdravotnej závažnosti ako je toxicita, karcinogenita a alergizačné účinky — deriváty naftylamínu a p-fenyléndiamínu, ich výroba je surovinovo a technologicky náročná, dostupnosť obmedzená. Navyše sa nevyznačujú univerzálnosťou a v mnohých prípadoch ich treba pred aplikáciou upravovať.

Teraz sa zistilo, že väčšinu uvedených nedostatkov odstraňuje zmesný termický a termooxidačný stabilizátor podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že je tvorený zmesou aralkylovaných difenylamínov, obsahujúci 3 až 55 % hmot. zlúčeniny vzorca I



a 45 až 97 % hmot. zlúčeniny vzorca II



Predmetný stabilizátor sa do substrátu pridáva v množstve 0,05 až 5 % hmotnostných, s výhodou 0,1 až 3 % hmotnostné a môže sa používať spolu s ďalšími aditívami, bežnými pre daný substrát.

Taktiež sa zistilo, že substrátom môže byť nestabilizovaný latex syntetického kaučuku, latexová zmes na báze prírodného a/alebo syntetických kaučukov, poly-alfa-olefíny, polyamidy a oleje.

Ďalej sa zistil spôsob prípravy zmesného stabilizátora, ktorého podstata spočíva v tom, že difenylamín sa nechá reagovať s alfa-metyl-styrénom v pomere 1:1,3 až 2,0 počas 1 až 3 hodín pri teplote 90 až 140 °C, za normálneho tlaku a v prítomnosti v reakčnej zmesi nerozpustného katalyzátora, obsahujúceho montmorillonit a aluminosilikát.

Aralkylový difenylamín podľa vynálezu predstavuje biely kryštalický prášok alebo naružovelé šupinky, s nízkou prachavosťou, ktorý výrazne menej sfarbuje polymerný substrát. Ľahko a bežnými postupmi sa zapracováva do polymérneho substrátu, je zdravotne nezávadný a na jeho výrobu sa používajú ľahko dostupné základné suroviny. Vlastná výroba je surovinovo, energeticky a celkovou technológiou podstatne menej náročná, ako v prípade derivátov fenyl-beta-naftylamínu a p-fenyléndiamínu. Výhodná finálna forma — kryštalický prášok s minimálnou prašnosťou, resp. vhodne finalizovaná tavenina — umožňuje využitie polo a plnoautomatického systému navažovania a následné okamžité zapracovanie do polymérneho substrátu, prípadne oleja, bez predchádzajúcej úpravy.

Ďalšou výhodou aralkylovaného difenylamínu je možnosť náhrady nákladnejších a menej dostupných derivátov p-fenyléndiamínu, kondenzačných produktov ketón-anilín, alkylovaných derivátov difenylamínu (oktyl-nonyl-...) resp. zo zdravotného hľadiska diskutabilného fenyl-beta-naftylamínu.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do štvorhrdlej banky opatrenej chladičom, prikvapkávacím lievikom, teplomerom a miešadlom sa dá 25 g (0,1477 mólu) difenylamínu a zahrnuje sa na 70 °C. Po rozta-

vení difenylamínu sa pridá 6 g katalyzátora na báze montmorillonitu.

Po premiešaní katalyzátora s difenylamínom a zvýšení reakčnej teploty na 105 °C sa pomaly pridáva 32,7 g (0,26586 mólu) alfa-metylstyrenu. Po 3 hodinách sa získa zmes obsahujúca 91 % 4,4'-bis(alfa, alfa'-dimetylbenzyl) difenylamínu a 9 % 4-(alfa, alfa'-dimetylbenzyl) difenylamínu. Po prefiltrovaní zmesi filtrát zatuhne a finalizuje sa šupinkovaním.

Príklad 2

Do štvorhrdlej banky, opatrenej chladičom, miešadlom, prikvapkávacím lievikom a teplomerom, sa dá 25 g (0,1477 mólu) difenylamínu, ktorý sa zahreje na 70 °C. Po roztavení difenylamínu sa pridá 6 g katalyzátora na báze montmorillonitu.

Po premiešaní katalyzátora s difenylamínom a zvýšení reakčnej teploty na 105 °C sa pomaly pridá 23,3 g (0,1974 mólu) alfa-metylstyrenu. Po jednej hodine sa reakcia ukončí a vzniknutá zmes 49 % 4,4'-bis(alfa, alfa'-dimetylbenzyl) difenylamínu a 51 % 4-alfa, alfa'-dimetylbenzyl) difenylamínu sa po prefiltrovaní pred zatuhnutím finalizuje šupinkovaním alebo rozpustením zmesi v zmäkčovadle do gumárenských kompozícií na báze zmesi prevažne mono-, di- a tri-aromatických uhľovodíkov (Furex 433) v pomere 1:1.

Príklad 3

Do štvorhrdlej banky, opatrenej miešadlom, chladičom, teplomerom a prikvapkávacím lievikom sa dá 25 g (0,1477 mólu) difenylamínu, ktorý sa roztaví pri 70 °C. Po jeho roztavení sa pridá 6,5 g katalyzátora na báze montmorillonitu.

Po premiešaní katalyzátora s difenylamínom a zvýšení reakčnej teploty na 120 stupňov Celzia sa pomaly pridá 32,728 g (0,265 86 mólu) alfa-metylstyrenu. Po 2 ho-

dinách sa reakcia ukončí a získaná zmes pozostávajúca z 85 % hmot., 4,4'-bis(alfa, alfa'-dimetylbenzyl) difenylamínu a 15 % hmot. 4-(alfa, alfa'-dimetylbenzyl) difenylamínu sa finalizuje zmiešaním so zmäkčovadlom do gumárenských kompozícií (ako v príklade 2) v pomere 1:1.

Príklad 4

Stabilizátor na báze alfa-metylstyrenovaného difenylamínu z príkladu 2 sa použil v koncentrácii 3,0 % hmotnostné k stabilizácii vulkanizátu z chlóroprénového kaučuku podľa receptúry:

chlóroprénový kaučuk	
(Neprene GS)	100,0 hmot. dielov
kyselina stearová	0,5 hmot. dielu
oxid horečnatý	4,0 hmot. dielu
oxid zinočnatý	5,0 hmot. dielov
sadze, typ HAF	50,0 hmot. dielov
aromatické zmäkčovadlo	12,0 hmot. dielov
2-merkaptimidazolín	0,5 hmot. dielu
tetrametyltiuram	
disulfid	0,5 hmot. dielu

Vulkanizát bol pripravený lisovaním do optima pri 150 °C. Pribeh termooxidačného stárnutia takto pripravených a stabilizovaných vulkanizátov sa sledoval na základe zmeny základných látkových a fyzikálno-mechanických vlastností skúšobných teliesok v prúde korúceho vzduchu pri teplote 130 °C metódou podľa ČSN 62 1511 počas 1 až 5 dní.

Použité stabilizátory:

1. 4-alfa, alfa'-dimetylbenzyl difenylamínu
2. Podľa príkladu 2
3. Polymerizovaný 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolín
4. N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín

Tabuľka 1

Termooxidačné stárnutie, 130 °C a dynamická únava vulkanizátov

Sledovaný parametr

		Stabilizátor 3,0 bsk			
		1	2	3	4
Zvyšková pevnosť (%)	2 dni	83	89	75	81
	3 dni	77	88	65	75
	4 dni	71	76	58	66
	5 dní	65	74	51	53
Zvyšková ťažnosť (%)	2 dni	62	69	52	60
	3 dni	50	56	36	49
	4 dni	43	52	29	38
	5 dní	32	40	21	31
Vznik trhlín podľa de Mattia		8,9	10,8	8,8	12,3

Ochranný účinok predmetného stabilizátora prevyšuje ochranné účinky bežne používaných stabilizátorov ako aj samotného monoderivátu.

Príklad 5

Vulkanizát upravený z kombinácie prírodného a butadiénstyrénového kaučuku podľa receptúry (hm. diely):

butadiénstyrénového kaučuk	
typ 1502	34
prírodný kaučuk	
typ SMR-L	66
svetlé minerálne plnidlo	70
oxid zinočnatý	10,0
oxid titaničitý	10,5
kyselina stearová	3,0
síra	2,0
N-cyklohexyl-2-benzotiazolsulfénamid	0,75

sa stabilizoval 2,0 hmot. dielmi stabilizátora a lisoval do optima pri 160 °C.

Priebeh termooxidačného stárnutia sa sledoval podľa ČSN 62 15 11 pri 90 °C po dobu 3 až 12 dní.

Použitý stabilizátor:

5. Na báze alfa metyl styrénovaného difenylamínu podľa príkladu 1
6. Polymerizovaný 2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolín
7. 4,4'-dietyl difenylamín
8. Fenyl-beta-naftylamín
9. N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín

Tabuľka 2

Zaznamenáva výsledky termooxidačného stárnutia na najvýraznejšie sa meniacich vlastnostiach — pevnosti v ťahu a ťažnosti; zmeny belosti vulkanizátov po expozícii UV žiarením sú uvedené v tabuľke 3

Tabuľka 2

Termooxidačné stárnutie vulkanizátov, 90 °C

Sledovaný parameter		Stabilizátor						
		1	4	5	6	7	8	—
zvyšková	3 dni	80	78	80	72	83	88	47
pevnosť	6 dní	67	75	66	66	65	71	40
v ťahu	9 dní	59	55	51	41	46	55	24
(%)	12 dní	39	46	43	30	44	50	19
zvyšková	3 dni	81	88	90	83	78	78	80
ťažnosť	6 dní	79	78	78	76	70	76	74
	9 dní	98	70	68	62	63	70	60
	12 dní	56	64	56	56	60	59	52

Stabilizačný účinok predmetného stabilizátora je najvýraznejší.

Tabuľka 3

Zmena belosti povrchu vulkanizátov po expozícii UV žiarením 0 až 8 hodín (Leukometer, % MgO)

Doba expozície hod.	Stabilizátor						
	1	4	5	6	7	8	—
0	70	70	65	70	59	52	68
2	49	47	35	49	36	33	54
4	44	44	29	44	23	24	48
8	40	41	27	38	18	19	43

Vulkanizát s predmetným stabilizátorom sa stupňom zafarbenia približuje nechránenému vulkanizátu.

Príklad 6

Stabilizátor na báze alfa-metylstyrenového difenylamínu, pripravený podľa príkladu 3 sa vo forme roztoku v toluéne zažívaným spôsobom dávkoval v koncentrácii 1,0 % hmotnostné na účinnú zložku na

sušinu do krému butadiénstyrenového kaučuku typu 1500. Po koagulácii a vysušení získaného kaučuku sa sledovala stabilizačná účinnosť predmetného antioxidantu termooxidačným namáhaním surového kaučuku pri teplote 130 °C po dobu 0 až 8 hodín. Mierou stabilizačnej účinnosti je vždy zmena viskózy MOONEY ° ML 1 — 4'/100 °C kaučuku, ku ktorej vplyvom oxidácie za vyšších teplôt dochádza.

Tabuľka 4

Viskozita MOONEY °ML 1 — 4'/100 °C SBR 1500 pri 130 °C

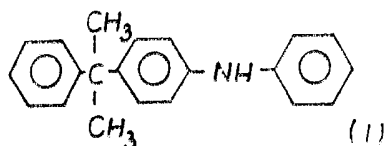
Použitý stabilizátor	Doba namáhania hod.						delta
	0	1	2	4	6	8	
Podľa príkladu 3	53,5	54,0	52,5	53,0	53,5	53,5	0
fenyl beta naftyl- amín, 1,5 %	50,5	54,0	55,0	52,0	52,0	59,5	+3
zmesný difenyl-p- fenyléndiamín 0,75 %	49,5	52,5	53,0	50,5	53,0	51,0	+1,5

Stabilizačný účinok predmetného stabilizátora je na úrovni stabilizačných účinkov

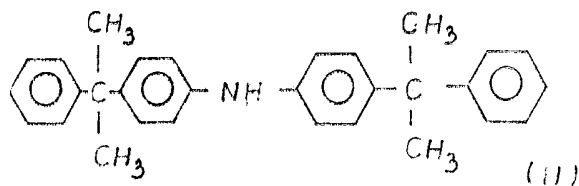
bežne používaných stabilizátorov v ich bežných hladinách dávkovania.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Zmesný termický a termooxidačný stabilizátor vyznačujúci sa tým, že je tvorený zmesou aralkylovaných difenylamínov pozostávajúci z 3 až 55 % hmot. zlúčeniny vzorca I



a 45 až 97 % hmot. zlúčeniny vzorca II



2. Spôsob prípravy zmesného stabilizátora podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že difenylamín sa nechá reagovať s alfa-metylstyrenom v pomere 1:1,3 až 2,0 počas 1 až 3 h pri teplote 90 až 140 °C za normálneho tlaku a v prítomnosti v reakčnej zmesi nerozpustného katalyzátora obsahujúceho montmorillonit a aluminosilikát.