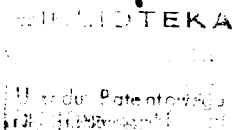


Warszawa, 27 maja 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



608c 17/28



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26357.

~~Kl. 39 b, 8.~~

Les Usines de Melle Société Anonyme
(Saint-Léger lès Melle, Francja)
i Henri Martin Guinot
(Niort, Francja).

39b^c 17/28

Sposób wytwarzania przyśpieszaczy wulkanizacji i sposób przeprowadzania wulkanizacji przy stosowaniu tych przyśpieszaczy.

Zgłoszono 6 października 1936 r.

Udzielono 24 marca 1938 r.

Pierwszeństwo: 7 października 1935 r. (Francja).

Stosowanie produktów kondensacji aldehydów z aminami alifatycznymi, jako przyśpieszaczy wulkanizacji, jest znane. W opisie patentowym angielskim nr 180 978 podane są liczne przykłady takich przyśpieszaczy. Opisane jednak w różnych patentach, liczne od tego czasu odmiany sposobu postępowania przy wytwarzaniu tych produktów kondensacji wykazują, jak to zresztą przyznaje i wielu autorów, że nie otrzymuje się tą drogą produktów dostatecznie określonych (patrz patent niemiecki nr 478 948, patent angielski nr 265 930, patenty amerykańskie nr 1 780 149 i nr 1 780 326).

Dochodzi nawet do tego, że niektóre patenty posuwają się aż do opisu produktów kondensacji jednego mola aminy z 26 mólami aldehydu (patrz patent amerykański nr 1 850 716), przy czym łatwo też znaleźć przykłady przytaczania liczb pośrednich.

Wobec podawania tak niespodziewanych wyników można sobie zadać pytanie, czy czasem w podobnych reakcjach większa część aldehydu nie ulega po prostu kondensacji sama ze sobą przez aldolizację, a następnie „krotonizację” (przechodzenie aldolu w odpowiedni aldehyd nienasycony z wydzieleniem cząsteczki wody). Jest to tym prawdopodobniejsze, że jak wiadomo,

już ~~bardzo drobne~~ ilości amin wystarczają do spowodowania kondensacji aldolowej aldehydów alifatycznych. Na podstawie tego ciekawego spostrzeżenia udało się istotnie przeprowadzić nowy szczególnie korzystny sposób syntezy aldoli (patrz patent francuski nr 774 079).

Rzeczywiście udało się wykazać, że można prowadzić kondensację aldehydów alifatycznych z aminami jednoalkilowymi z wydzielaniem wody w ten sposób, że wytwarza się małą liczbę określonych produktów, które różnią się między sobą swą temperaturą wrzenia, a szczególnie zawartością azotu. Można więc wydzielić: produkt kondensacji jednego mola aminy z jednym molem aldehydu (produkt A), produkt kondensacji jednego mola aminy z dwoma molami aldehydu (produkt B) i wreszcie produkty, które są izomerami i polimerami produktu B (produkt C), charakterystyczne tą samą co on zawartością azotu, a równocześnie wyższymi punktami wrzenia i większymi średnimi ciężarami cząsteczkowymi. Te trzy produkty wykazują wyraźną

zasadowość, wywołują zmianę barwy błękitu bromotymolowego, a nawet fenoltaleiny. Mogą one być zobojętniane i dają sole nawet ze słabymi kwasami.

Ich aktywność jako przyspieszaczy wulkanizacji jest różna. Najaktywniejszy jest produkt C; jest on do tego stopnia czynny, że można go z dużą korzyścią używać w postaci soli lub w postaci wolnej jako ultra - przyspieszacza.

Powyższe różnice w aktywności wyjaśnia tabela podana poniżej, w której uwidoczniło czasy trwania wulkanizacji, które przy użyciu każdego z tych produktów są potrzebne do otrzymania produktów wulkanizowanych o mniej więcej jednakowych właściwościach dynamometrycznych, przy jednakowych we wszystkich przypadkach innych warunkach, a więc jakości i ilości użytego do wulkanizacji surowego kauczuku, zawartości siarki i przyspieszacza, oraz w jednakowej temperaturze.

Wyniki podane w tej tabeli dotyczą kondensacji, w której jako aminy użyto butyloaminy, a jako aldehydu — butyloaldehydu.

Przyspieszacz	Waga przyspieszacza na 100 g kauczuku surowego	Czas trwania wulkanizacji	Temperatura	Właściwości dynamometryczne	
				Wytrzymałość na rozrywanie	Wydłużenie przy rozerwaniu
Produkt B (1 mol aminy + 2 mole aldehydu)	1	30 minut	143°	2500 g/mm ²	820% .
Produkt A (1 mol aminy + 1 mol aldehydu)	1	20 minut	143°	2200 g/mm ²	805% .
Produkt C (izomery + polimery produktu B)	1	10 minut	143°	2400 g/mm ²	805% .

Jak się okazało, produkt C mimo swej znacznej sprawności nie okazuje, w przeciwieństwie do wielu ultra - przyspieszaczy, skłonności do powodowania przewulkanizowania lub też przedwczesnej wulka-

nizacji, ponieważ poniżej 110°C jego aktywność jest niemal równa zeru. Ponadto posiada on działanie przeciwutleniające, co zapewnia wyrobom dobry okres starzenia się.

Przedmiotem niniejszego wynalazku na podstawie tego, co powyżej powiedziano, jest nie tylko sposób wulkanizacji kauczuku, polegający na stosowaniu powyższych nowych przyspieszaczy, a w pierwszym rzędzie szczególnie aktywnych produktów C, lecz również sposób wytwarzania tych przyspieszaczy.

Sposób ten polega na tym, że aminę jednoalkilową wlewa się powoli do aldehydu alifatycznego w stosunku jednego mola aminy na dwa mole aldehydu mieszając silnie i chłodząc tak, aby utrzymać masę reakcyjną w niskiej temperaturze mimo wywiązywania się ciepła wskutek kondensacji, która jest reakcją wysoce egzotermiczną. Pracować należy w tym niższej temperaturze, im mniejsze są ciężary cząsteczkowe przerabianych produktów i im większa jest ich zdolność reakcji.

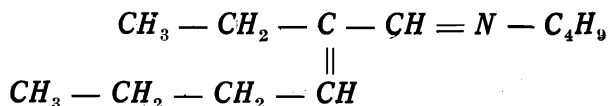
Następnie rozdziela się poszczególne produkty reakcji (produkty A, B i C). Najpraktyczniej jest w tym celu wyzyskać różnice ich temperatur wrzenia, a więc poddać mieszaninę destylacji, w razie potrzeby pod ciśnieniem odmiennym od atmosferycznego. Oczywiście można oddzielić poszczególne produkty od siebie lub tylko po prostu wydzielić produkt C z mieszaniny reakcyjnej posługując się innymi różnicami ich właściwości, a nie różnicą ich temperatur wrzenia.

Poniższe przykłady, które nie ograniczają zakresu wynalazku, ułatwiają zrozumienie przeprowadzania postępowania według tego sposobu.

Przykład 1. 146 g jednobutyloaminy (to jest 2 gramocząsteczki) dodaje się kroplami do 288 g aldehydu masłowego (to jest do 4 gramocząsteczek), utrzymywanego w temperaturze 0° za pomocą mieszaniny oziębiającej. Po kilku godzinach pozostawiania mieszaniny w spokoju oddziela się przez dekantację wytworzoną wodę i suszy produkt, który można ewentualnie poddać destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie pod ciśnieniem 20 mm oddziela się 34,8 g produktu, destylującego w temperaturze 55° i zawierającego 11,3% azotu (produkt A : 1 mol aminy + 1 mol aldehydu), następnie ślady produktu, wrzącego w temperaturze 115° i zawierającego 7,9% azotu (produkt B : 1 mol aminy + 2 mole aldehydu), oraz 295 g produktu przechodzącego w temperaturach 120 — 180°, zawierającego 7,8% azotu, złożonego z izomerów i polimerów produktu B i stanowiącego produkt C.

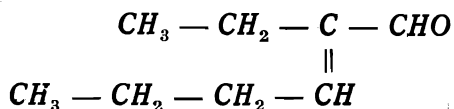
Produkt C jest poszukiwanym ultra-przyspieszczem.

Należy zauważyć, że produkt B, który uważa się za produkt normalnej kondensacji jednego mola aminy z dwoma molami aldehydu odpowiada wzorowi:



ponieważ jest on identyczny z produktem, otrzymanym przez kondensację jednego mola jednobutyloaminy z jednym molem etyloheksenu, czyli aldehydu, otrzymanego przez kondensację aldolową (aldolizację) i

wydzielenie drobiny wody z utworzeniem podwójnego wiązania (krotonizację) z dwóch moli aldehydu masłowego, odpowiadającego jak wiadomo wzorowi:



Przy przeprowadzaniu opisanej kondensacji temperatura odgrywa rolę decydującą, okazało się bowiem, że przy stosowaniu wyższej temperatury zawartość produktu

C zmniejsza się, podczas gdy zawartość produktów A i B wzrasta, jak to wynika z następujących danych odnoszących się do 100 g ogólnych produktów przerobionych.

Kondensacja	Produkt A	Produkt B	Produkt C	Woda
W temperaturze wrzenia . . .	6,5 g	28 g	33,7 g	20 g .
Bez chłodzenia	18,7 g	ślady	55,5 g	21 g .
W temperaturze 0°	7,3 g	ślady	72 g	20 g .

Z powyższej tabelki wynika, że przy stosowaniu temperatury 0° można uzyskać 91% produktu C w stosunku do ilości użytych produktów wyjściowych.

cząsteczek propanalu pierwszy raz w temperaturze wrzenia, a drugi raz—w temperaturze —20°; po oddzieleniu wody destyluje się produkt pod ciśnieniem 50 mm i otrzymuje następujące względne ilości produktów A, B i C.

Przykład 2. Kondensuje się po 2,5 gramocząsteczki jednobutyloaminy i 5 gramo-

	Kondensacja w temperaturze—20°	Kondensacja w temperaturze wrzenia
Produkt A (punkt wrzenia 62°; 12% N)	25,9%	45,4% .
Produkt B (punkt wrzenia 115°; 9,3% N)	10,9%	21% .
Produkt C (punkt wrzenia > 120°; 9,3% N)	62%	33% (7,2% N) .

Należy ponadto dodać, że przy kondensacji w temperaturze wrzenia produkt C zawiera obok izomerów i polimerów produktu B (zawartość azotu 9,3%) produkty bezazotowe, powstałe przez kondensację aldehydu z samym sobą, co powoduje spadek ogólnej zawartości azotu do mniej więcej 7%.

na je dozować, jak również często łatwiej jest nimi manipulować.

Na ogół produkty C są to substancje ciekłe o dość dużej lepkości. Natomiast ich sole ze słabymi kwasami, otrzymane przez zobojętnianie ich stechiometrycznymi ilościami tych kwasów, są to substancje o konsystencji maści.

Poniższe przykłady podają wyniki otrzymane z opisanymi ultra-przyspieszaczami przy użyciu ich w stanie wolnym lub pod postacią ich soli.

W tej postaci przyspieszacze często można lepiej włączyć do kauczuku, przeznaczanego do wulkanizacji, i łatwiej moż-

Przykład a. Do 100 części surowego kauczuku dodano 0,5 części kwasu stearynowego, 0,8 części tlenku cynku, 1,8 części siarki i 0,8 części ultra-przyspieszacza ciekłego C, wytworzonego z butyloaminy i aldehydu masłowego.

Po wulkanizacji w ciągu 8 minut w temperaturze 140° otrzymane produkty wulkanizowane miały następujące właściwości dynamometryczne:

Wytrzymałość na rozrywanie—2 200 g/mm²
Wydłużenie w chwili rozerwania — 850%.

Przykład b. Do 100 części kauczuku surowego dodano 2 części tlenku cynku, 2,5 części siarki, 1 część kwasu stearynowego i 2,5 części przyspieszacza w stanie stałym, stanowiącego stearynian produktu C, wytworzonego przez kondensację aldehydu masłowego z butyloaminą.

Produkty, otrzymane po wulkanizacji w temperaturze 140° trwającej 10 minut, posiadają wytrzymałość na rozrywanie, wynoszącą 2 200 g/mm², przy wydłużeniu, wynoszącym w chwili rozerwania 860%.

Rozumie się samo przez się, że sposoby powyższe można wykonywać stosując rozmaite odmiany postępowania i nie przekraczając przez to zakresu wynalazku niniejszego.

W szczególności jako słaby kwas do zobojętniania przyspieszacza można stosować nie tylko kwas stearynowy, ale także inne kwasy tłuszczowe, np. kwas palmitynowy, olejowy, rycynowy i podobne kwasy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania przyspieszaczy wulkanizacji przez kondensację aminy alifatycznej z aldehydem alifatycznym, szczególnie jednego mola aminy z dwoma molami aldehydu, znamienny tym, że otrzymany produkt kondensacji rozdziela się na produkty o różnej aktywności przyspieszania wulkanizacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że podczas kondensacji dwóch moli aldehydu alifatycznego i jednego mola aminy alifatycznej stosuje się silne chłodzenie w celu uzyskania w produkcie kondensacji przewagi składników ultra - aktywnych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że rozdzielanie składników o różnej aktywności przyspieszania wulkanizacji produktu kondensacji przeprowadza się przez destylację, w danym razie pod ciśnieniem różnym od atmosferycznego.

4. Sposób przeprowadzania wulkanizacji przy stosowaniu przyspieszaczy, wytworzonych sposobem według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako przyspieszacze wulkanizacji stosuje się izomery i polimery (lub mieszaninę bogatą w jedne i drugie) normalnego produktu kondensacji jednego mola aminy jednoalkilowej z dwoma molami aldehydu alifatycznego, które posiadają tę samą zawartość procentową azotu co produkt normalny, ale mają temperaturę wrzenia i średni ciężar cząsteczkowy, wyższy aniżeli ten produkt.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że przyspieszacze stosuje się w postaci soli słabych kwasów.

Les Usines de Melle
Société Anonyme.
Henri Martin Guinot.
Zastępca: Inż. W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.