



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196 011

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 09 77
(21) PV 5820 - 77

(51) Int. Cl.³

C 07 C 37/88

// C 07 F 9/141

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 01 3 82

(75)

Autor vynálezu KOTAS JAN RNDr. CSc., BRNO
AMBROS DUŠAN ing. CSc., BRNO
SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BRNO
ELEFANTOVÁ DAGMAR, BRNO

(54) Způsob stabilizace fenolických monomerů

1

Vynález se týká stabilizace fenolických monomerů, používaných zejména k přípravě polyfenylenoxidů oxidační polykondenzací.

Fenol, kresoly a xylenoly podléhají velmi snadno termooxidaci, urychlované přítomností kovu, například materiálu třídy 11 - ocel.

Výsledkem je tvorba barevných netěkavých oxidačně-kondenzačních produktů, jejichž množství s rostoucí teplotou a délkou expozice rychle vzrůstá /až do jednotek procent/ a znehodnocuje tím surovinu často tak značně, že je třeba provádět před využitím opětovné čištění, například destilací, nebo je nutno volit speciální konstrukční materiály, které nejsou katalyzátory termooxidačních reakcí.

Nestálost fenolů je způsobena oxidační labilitou fenolické skupiny - OH. Vznikající fenoxysolíkál je jednak schopen přenosovou reakcí poškodit substituenty, jednak vede k tvorbě chinonových struktur. Oxidační kondenzací, štěpením chinonového kruhu a dalšími reakcemi vznikají polykonjugované produkty s molekulovou hmotností řádově 10^3 . Přítomnost chinonů je na závadu zejména při výrobě polyfenylenoxidu, kde tyto příměsi zhoršují podstatně mechanické vlastnosti produktu.

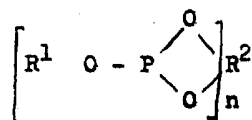
Dosud není známo technické řešení uvedeného problému. Oxidačně kondenzační reakcím lze zpravidla zabránit přidáním vhodných stabilizátorů. U fenolických monomerů je volba stabilizátoru omezena podmínkou, že použitý stabilizátor nesmí zhoršovat žádoucí vlast-

198 011

nosti monomeru a bránit průběhu oxidační polykondenzace.

Bylo zjištěno, že se žádoucího účinku dosáhne pomocí termooxidačních stabilizátorů na bázi organických sloučenin fosforu.

Předmětem vynálezu je způsob stabilizace fenolických monomerů, jako je 2,6 dimethyl-fenol, proti termooxidačnímu stárnutí, při kterém se k fenolickému monomeru používá pří-dávku 0,1 až 5 % hmotnostních fosfitu obecného vzorce



kde n je 1 nebo 2, R^1 je alkyl se 4 až 20 uhlíkovými atomy, aryl, popřípadě substituovaný alkylem se 4 až 20 uhlíkovými atomy nebo styrylem, R^2 značí dva navzájem stejné nebo různé substituenty R^1 , kde R^1 má shora uvedený význam, nebo tetrametylenmetan.

Fosfity se používají jako termooxidační stabilizátory pro plasty, většinou v syner-gických kombinacích se substituovanými fenoly, které samy o sobě jsou účinnými termo-oxidačními stabilizátory, zejména polyolefinů.

Bylo zjištěno, že při přidání fosfitů do fenolických monomerů se podstatně sníží tvorba nežádoucích oxidačních produktů. Množství těchto produktů lze kvantifikovat spektroskopicky; vhodně lze charakterizovat stupeň poškození polymeru např. absorpcí v oblasti 320 až 340 nm. Absorbance roztoku fenolu je pak úměrná množství netěka-vých kondenzačních produktů. Tímto způsobem lze vyhodnotit i účinnost termooxidačních stabilizátorů na bázi organických sloučenin fosforu na oxidační polykondenzaci lze vy-hodnotit i preparací polyfenylenoxidu za srovnatelných podmínek. Případné zbytky fosfitu v produktu nemohou být na závadu, protože tyto fosfity se používají jako stabilizační přísady do polyfenylenoxidu, kde jsou tyto zbytky žádoucí.

Vynález objasní následující příklady, které však předmět vynálezu nijak neomezují.

Příklad 1

Do taveniny 2,6-xylenolu byly přidány ocelové třísky a různé množství trifenyl-styryl-fosfitu. Směs byla po dobu 120 hodin vystavena teplotě 70 °C. Sledované změny barevnosti jsou uvedeny v tabulce:

množství fosfitu (% hmotnostních)	relativní změna absorbance při 330 nm
0	1
0,1	0,35
0,2	0,21
0,3	0,20
0,4	0,05
3	0
5	0

Příklad 2

50 ml roztoku 15 g 2,6-xylenolu v azeotropní směsi etylalkohol-benzen /64:36 % objemových/ bylo dávkováno 20 minut do 100 ml roztoku 225 mg dihydrátu chloridu měďnatého a 3 ml morfolinu v azeotropní směsi. Směs byla probublávána kyslíkem a reakce ukončena po 33 minutách od počátku dávkování. Vzniklý polymer byl filtrován a promyt azeotropní směsí a vysušen.

Produktem reakce bylo 13,5 g poly /2,6-dimetyl-1,4-fenyleneoxidu/ o molekulové hmotnosti 51 000.

Příklad 3

Polymerace byla prováděna podle příkladu 2, do reakční směsi přidáno 0,75 g /5 %/ trifenylstyrylfosfitu. Produktem reakce bylo 13,2 g polyfenyleneoxidu o molekulové hmotnosti 49 000. Přítomnost 5 % fosfitu neovlivnila polykondenzační reakci.

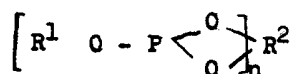
Příklad 4

Podmínky byly stejné jako v příkladu 1 a v množství 0,2 % a 3 % byly ke xyleneolu přidány různé fosfity. Následující tabulka ukazuje vliv těchto fosfitů na relativní změny barevnosti 2,6-xylenolu.

fosfit	relativní změna absorbance /340 nm/	
	přídavek	0,2 % 3,0 %
---	1	1
triisodecylfosfit	0,37	0,20
di/nonylfenyl/fenylfosfit	0,20	0,15
tri/nonylfenyl/fosfit	0,20	0,10
diisodecylfenylfosfit	0,16	0,15
tri/styrylfenyl/fosfit	0,10	0,09
difenylisodecylfosfit	0,06	0,05
di/2-etylhexyl/pentaerytritodifosfit	0,03	0,03
trilaurylfosfit	0	0
trifenylfosfit	0	0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stabilizace fenolických monomerů, jako je 2,6-dimetylfenol, proti termooxidačnímu stárnutí, vyznačený tím, že se ke stabilizaci použije 0,1 až 5 % hmotnostních fosfitů obecného vzorce



kde n je 1 nebo 2, R^1 je alkyl se 4 až 20 uhlíkovými atomy, aryl, popřípadě substituovaný alkylem se 4 až 20 uhlíkovými atomy nebo styrylem, R^2 značí dva navzájem stejné nebo různé substituenty R^1 , kde R^1 má shora uvedený význam, nebo tetrametylemmetan.