

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

269 666

(21) PV 5375-88.G
(22) Prihlášené 29 07 88

(40) Zverejnené 12 09 89
(45) Vydané 06 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 09 K 15/00

C 09 K 15/32

(75)
Autor vynálezu

HYŠKA KAREL ing., HUMENNÉ
ČERVENKA ZDENĚK ing.,
ZLACKÝ ALOJZ ing. CSc., MICHALOVCE
LIŠHÁK PAVOL ing. CSc., STRÁŽSKE
CUKROVÁNÝ DUŠAN ing., PTIČIE

(54)

Spôsob stabilizácie fenolických antioxidantov

(57) Účelom riešenia je účinná stabilizácia antioxidantov na báze alkylfenolov proti zafarbeniu počas prepravy a skladovania. Uvedený účel sa dosiahne tým, že v procese prípravy antioxidantu sa na 1 hmotnostný diel východzích surovín pridá 0,0005 až 0,05 hmotnostných dielov chloridu fosforitého a/alebo 0,0005 až 0,05 hmotnostných dielov fosfitu pripraveného z fenolu a/alebo jeho aryl- a alkylarylderivátov.

Vynález sa týka stabilizácie fenolických antioxidantov používaných predovšetkým k zabráneniu oxidácie polymérnych látok, najmä polyolefínov.

Fenolické antioxidanty používané pre stabilizáciu polymérnych látok proti oxidácii kyslíkom, sú vo väčšine prípadov alkylsubstituované fenoly. Tieto fenoly obyčajne patria do triedy tzv. stericky bránených fenolov, kde objemné substituenty v orto- polohe voči hydroxylovej skupine zvyšujú hustotu elektrónov na aktívnych centrách, čím vznikajú vhodné podmienky pre reakciu antioxidantu s radikálmi ROO v oblasti najvyššej elektrónovej hustoty.

Je známe, že pri výrobe, skladovaní, tepelnom alebo katalytickom spracovaní fenolu a jeho alkylderivátov dochádza k tvorbe farebných zlučenín. Tvorba týchto zlučenín je výsledkom oxidačne-kondenzačných reakcií. Rýchlosť týchto reakcií a množstvo farebných zlučenín z nich rezultujúcich sú priamo závislé na teplote, dĺžke expozície. Uvedené reakcie sú katalyzované prítomnosťou kovov, najmä železa. Prítomnosť týchto farebných zlučenín v antioxidante môže byť príčinou obmedzenia jeho použitia pre niektoré aplikácie. Pri vlastnom tepelnom spracovaní polymérnej zmesi môže tiež dochádzať k zvýšeniu intenzity zafarbenia v dôsledku zvýšenia množstva týchto nečistôt a ich rozpúšťania v polymére.

Zatiaľ čo samotný fenol a najnižšie alkylfenoly je možné zbaviť farebných oxidačne-kondenzačných produktov jednoduchou destiláciou, pri ktorej tieto produkty ako vyššie-vriecie zložky, ostávajú v neprchavom destilačnom zvyšku, u alkylderivátov obsahujúcich objemnejšie alkylskupiny a/alebo viaceré substituenty sa zvyšuje obtiažnosť oddelenia farebných zlučenín. Tak je možné jednoduchou destiláciou za zníženého alebo normálneho tlaku pripraviť prakticky vodojasný fenol, krezoly, alebo terc-butyl fenoly. Naproti tomu je prakticky nemožné odstrániť tieto farebné zlučeniny z produktov alkylácie fenolu vyššími alkénmi ($C_9 - C_{22}$), produktov alkylácie 2,6-xylenolu oligomérmi propénu, n-alkénmi frakcií $C_{10} - C_{18}$ a i. Je možné predpokladať, že tieto farebné látky majú približne rovnaký bod varu ako samotné produkty alkylácie. Najviac, vzhľadom k svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam a k vlastnostiam hlavných látok, z ktorých je antioxidant zložený, môžu navzájom vytvárať azeotropické zmesi.

Najjednoduchšou cestou ako pripraviť antioxidanty, ktoré neobsahujú farebné prímеси, je zabrániť, aby prebiehali oxidačne - kondenzačné reakcie v priebehu vlastnej prípravy, t. j. počas alkylácie. To je možné dosiahnuť voľbou reakčných podmienok. Tak napríklad použitím vhodného katalyzátora, ktorý okrem schopnosti katalyzovať alkylačnú reakciu má aj adsorpcné účinky na farebné látky, sa dosiahne podstatné zníženie obsahu týchto látok. Takými katalyzátormi sú rôzne bentonity, montmorillonity (bieliace hlinky), kyslíčnik hlinitý, zeolity syntetické a prírodné, prípadne kyselina tetrafosforečná nanosená na týchto nosičoch. Ďalším opatrením je vedenie alkylačného procesu v aparátoch opatrených smaltovým povlakom, čím sa zabráni prístupu železa a ďalších kovov k reagujúcim látkam. Použitie inertnej atmosféry počas alkylácie (podľa Čs. AO 211 775 a 223 060 je zásahom, ktorý vylúči interakciu kyslíka). Využitím týchto vymenovaných opatrení, spolu s použitím čo najčistejších surovín (osvedčuje sa ich predčistenie bezprostredne pred alkyláciou, najmä v prípade fenolu a jeho derivátov) je obvykle postačujúce pre dosiahnutie vyhovujúcej farebnej čistoty produktu. Tento sa však počas ďalšieho skladovania, prepravy alebo spracovania často dodatočne sfarbuje účinkom oxidácie vzdušným kyslíkom, vplyvom zvýšenej teploty, alebo kontaktovaním s kovovým materiálom obalov.

Obvyklý postup prípravy fenolického antioxidantu opisujú Čs. AO 174 677, 174 678 a 174 679. Podľa týchto postupov sa alkyluje 2,6 - dimetylphenol (2,6 - xylenol) oligomérom propénu o priemernej molekulovej hmotnosti 380 kg/kmol za katalytického pôsobenia kyseliny polyfosforečnej nanesej na bieliacu hlinku. Reakcia prebieha v kvapalnej

fáze v rozpúšťadle, ktorým je technický xylén. Doba reakcie je 8 - 12 hodín. Po ukončení alkylácie, odfiltrovaní katalyzátora a oddestilovaní rozpúšťadla sa za vákua oddestilujú predné podiely obsahujúce nezreagovaný 2,6 - xyleneol. Podľa Čs. AO 211 775 sa alkylácia vedie bez použitia rozpúšťadla, v inertnej atmosfére. Po oddestilovaní nezreagovaného 2,6 - xyleneolu sa dodatočne rafinuje čerstvou bieliacou hlinkou, aby sa pripravil produkt bez väčšieho množstva farebných prímiesí.

Nedostatky doterajších postupov stabilizácie odstraňuje postup podľa vynálezu. Jeho predmetom je spôsob stabilizácie antioxidantov na báze alkylfenolov proti zafarbeniu vyznačujúci sa tým, že v procese prípravy antioxidantu sa na 1 hmotnostný diel východných surovín pridá 0,0005 až 0,05 hmotnostných dielov chloridu fosforitého a/alebo 0,0005 až 0,05 hmotnostných dielov fosfitu pripraveného z fenolu a/alebo jeho aryl- a alkylarylderivátov.

Vynález sa zakladá na zistení vhodnosti a účelnosti stabilizácie fenolických antioxidantov prídavkom chloridu fosforitého a/alebo priamo arylfosfátu prípadne alkylarylfosfátu. Uvedené prísady alebo ich kombinácie je možné pridávať do reakčnej zmesi počas prípravy antioxidantu s niektorou z reagujúcich látok alebo počas alkylácie, prípadne dodatočne po jej ukončení. Po pridaní stabilizujúcej prísady sa alkylačná zmes nechá ešte s výhodou určitý čas reagovať a v ďalšom sa spracuje známym postupom spočívajúcim v odfiltrovaní katalyzátora a oddestilovaní nezreagovaných alkylfenolov.

Hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu je účinná stabilizácia antioxidantu proti nežiadúcemu zafarbeniu ako pri jeho skladovaní.

Príklad 1

V zariadení na alkyláciu pozostávajúcom zo smaltovaného oceľového kotla objemu 4 000 litrov, opatreného miešadlom, duplikátorom pre chladenie a ohrev, spätným chladičom, odmerky na reakčné zložky o objeme 2 000 litrov a účinného filtra, zaradeného za reakčný kotol sa alkyluje 300 kg 2,6 - dimetylfenolu s 1 500 kg oligoméru propénu o priemernej molekulovej hmotnosti 380. Ako katalyzátor sa použije 145 kg (7,84 % hmot. na nasadzované suroviny) bieliacej hlinky. Za stáleho miešania a udržiavania ochrannej atmosféry prídávaním dusíka nad hladinu reakčnej zmesi sa nechá reagovať pri teplote 140 °C po dobu 12 hodín. Potom sa pridá 5,1 kg chloridu fosforitého a zmes sa ďalej udržiava za miešania pri nezmenenej teplote po dobu 2 hod. Chlorovodík uvoľnený reakciou PCl_3 s alkylfenolom odchádza z reakčného kotla cez spätný chladič do absorpčného zariadenia, kde sa pohlcuje vo vode alebo vo vodnom roztoku NaOH. Po ukončení poslednej operácie sa alkylát prefiltruje, čím sa z neho oddelí alkylačný katalyzátor. Alkylát obsahuje 8,1 % hmot. voľného, nezreagovaného 2,6 - xyleneolu, ktorý sa následne odstráni destiláciou za vákua 0,13 - 0,66 kPa, pri teplote 150 °C. Získa sa 1 530 kg antioxidantu, ktorý obsahuje 8,5 % hmot. viazaného 2,6 - xyleneolu a má farbu podľa Hazenovej stupnice 200. Skladovaním vzorky produktu na dennom svetle za prítomnosti vzdušného kyslíka pri teplote 25 °C nedôjde po dobu 30 dní k zhoršeniu zafarbenia.

Príklad 2

Do zariadenia podľa príkladu 1 sa dávkuje cez odmerku 300 kg 2,6 - xyleneolu. Obsah kotla sa vyhreje na 120 °C, uvedie sa do chodu miešadlo a cez odmerku sa pridá 5,1 kg chloridu fosforitého. Mieša sa pri teplote 120 °C po dobu 2 hod. a potom sa nadávkuje do kotla 1 500 kg oligoméru propénu o priemernej molekulovej hmotnosti 380. Pridá sa 145 kg bieliacej hlinky a zmes sa za stáleho miešania udržiava pri teplote 140 °C po dobu 12 hodín. Alkylát sa ďalej spracuje postupom uvedeným v príklade 1, t. j. oddestilovaním predných podielov obsahujúcich nezreagovaný 2,6 - xyleneol. Zafarbenie vyrobeného antioxidantu je 150 jednotiek Hazenovej stupnice, svetelnou expozíciou za prítomnosti

vzduchu nedochádza k zhoršeniu farby po dobu 30 dní.

Príklad 3

V zariadení podľa príkladu 1 sa alkyluje zmes 300 kg 2,6 - xylenolu s 1 500 kg oligoméru propénu o priemernej molekulovej hmotnosti 380 za katalytického pôsobenia 145 kg bieliacej hlinky. Teplota reakcie je 140 °C, doba reakcie 12 hodín, nad hladinu reakčnej zmesi sa privádza suchý dusík ako ochranný plyn.

Z alkylátu odoberie sa vzorka a stanoví sa zafarbenie podľa Hazenovej stupnice. Zafarbenie alkylátu je 250 jednotiek Hazena, vzorka počas stánia po dobu 24 hodín za pôsobenia vzdušného kyslíka a svetla (v sklenenej vzorkovnici) má po premeraní zafarbenia 500 ° Hazena, počas ďalších 48 hodín je zafarbenie touto metodikou nemerateľné. Porovnávacou metodikou bolo zistené, že stupeň zafarbenia je 8 ° Gardnera (jódovej stupnice), čo predstavuje cca 50 násobné zhoršenie vzhľadom k pôvodnému zafarbeniu.

Do pripraveného alkylátu sa v reakčnom kotli pridá pri teplote 120 °C za miešania 4,5 kg trifenyľfosfitu. Fosfit sa počas 1/2 hod. miešania rozptýli v kvapaline. Po od-filtrovaní katalyzátora sa za vákua oddestilujú predné podiely obsahujúce nezreagovaný 2,6 - xyleneol. Vyrobený produkt obsahuje 8,5 % hmot. viazaného 2,6 - xylenolu a má zafarbenie 200 ° Hazenovej stupnice. Toto zafarbenie je stále po dobu min. 30 dní, ak je vzorka vystavená účinku svetla a vzdušného kyslíka pri teplote 25 °C.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob stabilizácie antioxidantov na báze alkylfenolov proti zafarbeniu vyznačujúci sa tým, že v procese prípravy antioxidantu sa na 1 hmotnostný diel východzích surovín pridá 0,0005 až 0,05 hmotnostných dielov chloridu fosforitého a/alebo 0,0005 až 0,05 hmotnostných dielov fosfitu pripraveného z fenolu a/alebo jeho aryl- a alkylarylderivátov.