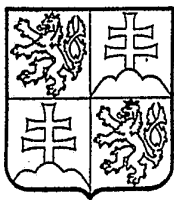


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 516

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 37/88,
C 07 C 39/16

(21) PV 8318-88.J

(22) Přihlášeno 15 12 88

(40) Zveřejněno 14 05 90

(45) Vydáno 29 10 91

(75) Autor vynálezu

WIESNER IVO ing.,
WIESNEROVÁ LUDMILA ing.,
UHLÍŘ MIROSLAV ing.,
BERÁNEK IVAN ing.,
BRUTHANS VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Termooxidačně stabilizovaný dian

(57)

Řešení se týká zvýšení termooxidační stability dianu, používaného zejména pro výrobu epoxidových pryskyřic a polykarbonátů. Technický problém je řešen stabilizací dianu přídavkem 0,01 až 1 hmot. % C₃ až C₁₀ esterů kyseliny fosforité nebo jejich směsí s epoxidovými sloučeninami v hmotnostním poměru 1 : 0,1 až 10.

Vynález se týká termooxidačně stabilizovaného dianu.

Dian je důležitou surovinou především pro přípravu epoxidových pryskyřic a polykarbonátů. Podmínkou získání vysoce kvalitních epoxidových pryskyřic a polykarbonátů je především vysoká kvalita dianu, především ve vysokém obsahu p, p'-izomerů a nízkém obsahu monofenolů. I vysoce čistý dian je relativně labilní sloučeninou, podléhající poměrně snadno působení tepla, kyslíku či stop kyselin. Schéma degradačních reakcí je velmi složité, přičemž se dian nejprve štěpí na izopropenylfenol, který přechází z části na izopropylfenol a zčásti na polymerní izopropenylfenoly. Tyto reakce provází vznik fenolu a chinonů. Uvedené látky jsou při výrobě kvalitních epoxidových pryskyřic a polykarbonátů nežádoucí a úsilovně se proto hledají cesty vedoucí ke zvýšení tepelné a oxidační stability dianu, zejména při teplotách nad teplotou tání. Podle stávajícího stavu techniky se dosahuje zvýšení termooxidační stability dianu přidávkem některých aditiv, jako je kyselina boritá, alkyltitanáty, ftalanhydrid, cínaté sole, epoxidovaný sojový olej a bis-/glycidyletero/dianu. Vůči účinkům stop kyselin je známo použití sekundárního fosforečnanu sodného, případně sec. a terc. fosforečnanů alkalických zemin. Uvedená aditiva, podle dosavadního stavu techniky, dovoluují podstatně omezit štěpení dianu účinkem tepla, kyslíku či stop kyselosti, ale degradační reakce nejsou v potřebné míře retardovány. V současné době není znám takový způsob termooxidační stabilizace dianu, který by v plné míře uspokojoval potřeby výroby kvalitních epoxidových pryskyřic a polykarbonátů.

Rozsáhlými a náročnými výzkumnými studiemi bylo nyní nalezeno, že lze dosáhnout požadované termooxidační stability dianu, obsahuje-li 0,01 až 1 % hmot. C_3 až C_{10} esterů kyseliny fosforité nebo směsi těchto esterů s epoxidovými sloučeninami v hmotnostním poměru ester kyseliny fosforité: epoxid = 1 : 0,1 až 10.

Z esterů kyseliny fosforité se s výhodou používají zejména tributylestery, tri-(2-ethylhexyl)ester nebo trifenylester. Z epoxidových sloučenin je vhodné používání epoxidové nízkomolekulární pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 500, glycideterů alkoholů, esterů epoxidovaných mastných kyselin, glycidylaminů, glycidylsulfidů, 1,2-epoxialkanů o počtu C_4 až C_{15} v řetězci a podobně. Experimentálně bylo zjištěno, že působení samotných epoxidů se neprojevuje výraznějším stabilizačním účinkem na dian, ale zřetelně zesiluje účinek esterů kyseliny fosforité.

Směsi obou skupin aditiv mají výrazně zesílený účinek prostý nežádoucích efektů, proto je lze považovat za synergistické směsi. Pokud je to žádoucí, lze podle potřeby účinek aditiv podpořit přidávkem látek neutralizujících stopy kyselin, zejména karbonáty, fosfáty a alkalickými solemi slabých organických kyselin, nebo látek s výraznou afinitou vůči kyslíku (trifenylfosfin), nebo zesílenými redukčními schopnostmi (aromatické sulfinany, hydroxymetansulfinan sodný, dialkylhydroxylamin a podobně).

Stabilizační účinek aditiv se sleduje jednak změnou světelné propustnosti 40%ního etanolického roztoku dianu při 360 nm, jednak stanovením obsahu volného fenolu a p-izopropylfenolu.

Výhodou termooxidačně stabilizovaného dianu podle vynálezu je, že se dosahuje dobré retardace degradačních reakcí a popřípadě výrazného synergismu stabilizačního účinku, přičemž přítomná aditiva nežádoucím způsobem neovlivňují technologii výroby a vlastnosti epoxidových pryskyřic.

Příklad

Dian byl připraven vakuovou destilací technického dianu o t. t. 154 až 155 °C a krystalizací z vroucího xylen-vodného systému (10 : 1). Podle analýzy kapalinovou chromatografií měl dian toto složení:

p, p' - izomér 99,95 %
 o, p' - izomér 0,04 %
 monofenoly 0,01 % (celkem)
 teplota tání 156,8 až 157,1 °C (korig.) Optická propustnost 87,8 %.

Postup zkoušky:

do kuželové zábrusové baňky objemu 250 ml bylo předloženo 100 g dianu a zvolené množství aditiva. Dian s aditivem byl pod vzdušnou atmosférou roztaven při 160 °C, promísen a vložen do horkovzdušného sterilizátoru temperovaného na teplotu 160 ± 0,5 °C, na dobu 24 hodin. Potom byl vzorek po temperaci hodnocen teplotou tání, kapalnou chromatografií a optickou propustností při 360 nm. Výsledky uvádí tabulka.

aditivum množství	vlastnosti temperovaného dianu			
	propustnost (%)	tepl. tání (°C)	obsah fenolu (%)	obsah p-isopropyl- fenolu (%)
0	65,3	153 - 5	3,4	1,8
triisobutylfosfit (1 h. d.)				
1,2-epoxyoktan (5 h. d.)				
tričenyfosfin (0,5 h.d.)				
0,03 % směsi na dian	85,6	156,6 až 156,9	0,05	0,01
TRIFENYLFOSFIT (1 h. d.)				
glycideter etylhexanolu (8 h. d.)				
diethylhydroxylamin (0,1 h. d.)				
0,95 % směsi na dian	78,9	156,7 až 156,9	0,04	stopy
triisopropylfosfit (1 h. d.)				
ep. pryskyřice M 342 (1 h. d.)				
0,15 % směsi na dian	87,8	156,7 až 157,1	stopy	0
tri-isooktylfosfit (1 h. d.)				
1,2-diglycidylanilin (0,1 h. d.)				
0,55 % směsi na dian	78,9	156,1 až 156,6	0,01	0,01
tributylfosfit				
0,15 % na dian	75,5	156,0 až 156,5	0,02	0,01
tributylfosfit (1 h. d.)				
1,2-epoxypentan (3 h. d.)				
0,15 % směsi na dian	86,7	156,7 až 156,9	stopy	0

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Termooxidačně stabilizovaný dian, vyznačený tím, že obsahuje 0,01 až 1 % hmot. C₃ až C₁₀ esterů kyseliny fosforité nebo směsi C₃ až C₁₀ esterů kyseliny fosforité s epoxidovými sloučeninami v hmotnostním poměru estery kyseliny fosforité: epoxidy = 1:0,1 až 10.