



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211482

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 30 B 29/56

- (22) Přihlášeno 05 09 78
(21) (PV 5743-78)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 05 09 77
(WP B 01 J/200 880)
Německá demokratická republika
(40) Zveřejněno 31 07 81
(45) Vydáno 15 04 84

(75)
Autor vynálezu

STEINBRUCH UTA, JENA (NDR)

(54) Způsob stabilizace neutrálních koncentrovaných vodných roztoků k pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu

1

Vynález se týká způsobu stabilizace nasycených neutrálních vodných roztoků k pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu.

Jakmile našly krystaly etyléndiamintartátu na základě svých dobrých piezoelektrických vlastností použití jako elektroakustické měniče v elektrotechnických stavebních prvcích, vzrostl jejich význam v důsledku využívání jejich optických vlastností jako analyzátorových krystalů pro rentgenové fluorescenční přístroje.

Způsob pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu z nasycených vodných roztoků je znám. K tomu potřebné roztoky se vyrábějí buď rozpuštěním obchodního, čistého, ještě překrystalovaného monohydrátu etyléndiamintartátu ve vodě, nebo reakcí čerstvě vyčištěného etyléndiaminu s kyselinou vinnou ve vodném roztoku v množství odpovídajícím stechiometrickému poměru, přičemž použitá množství jsou zvolena tak, aby odpovídala koncentraci nasyceného roztoku při předpokládané teplotě pěstování.

Takto vyrobené vodné roztoky etyléndiamintartátu je však možno uchovávat a používat k pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu pouze omezenou dobu. Již po krátké době se tyto roztoky zbarvují rozkladnými produkty do hněda a jejich viskozita a hustota rychle stoupá.

S tím je spojen rychlý pokles růstu krystalů až do úplného zastavení a zvýšený výskyt chyb ve stavbě krystalů, který vede k pnutí a výraznějšímu sklonu ke tvorbě trhlin v monokrystalech etyléndiamintartátu. Kromě toho dochází v těchto roztocích znečištěných rozkladnými produkty ve vzrůstající míře k vylučování polokrystalického materiálu v důsledku neřízeného růstu krystalů.

S ohledem na vznik rozkladných produktů se dosud předpokládalo, že se v roztocích ustavuje chemická rovnováha mezi etyléndiamintartátem a jeho oběma složkami, etyléndiaminem a kyselinou vinnou, která se působením světla a tepla, zvláště při teplotách nad 41 °C, v krátkém čase posouvá ve směru štěpení na jednotlivé složky, což vede k tvorbě pryskyřičných kondenzačních, popř. polymeračních produktů hnědé barvy. O složení těchto produktů není nic známo.

Rozklad lze příznivě ovlivnit také tím, že se hodnota pH roztoků etyléndiamintartátu ve vodě upraví na 5,9 (slabě kyselý) a že je nutno provádět pěstování při teplotách nad 40,6 °C tak, aby se získala jednoklonná modifikace, prostá krystalové vody, která má požadované optické a elektroakustické vlastnosti. Při teplotách pod 40,6 °C vzniká ortorhombický monohydrát etyléndiamintartátu, který má jen velmi nepatrné piezoelektrické účinky a nemá žádný technický význam (J. Franklin Inst., 250, str. 499 až 510, 1950).

Nechyběly pokusy zlepšit způsob pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu, kdy měl být především omezen nebo odstraněn rozklad roztoků při pěstování krystalů.

Jsou známy různé způsoby, které spočívají v posunu pH hodnoty roztoků pro pěstování krystalů do slabě alkalické oblasti (pH hodnota je 7 až 8) a udržování určité teplotní oblasti při růstu krystalů.

V roztoku pro pěstování krystalů se například nastaví pomocí přebytku etyléndiaminu hodnota pH 7,2 nebo přidavkem amoniaku hodnota pH 7,5 a pěstování se provádí za poklesu teploty z 50 °C až na 40,6 °C, popřípadě trvalým dosycováním takto stabilizovaného roztoku pro pěstování krystalů při konstantní teplotě mezi 50 a 40,6 °C (americký patentový spis č. 2 591 032).

Dále je již známo dosahovat zvýšení pH hodnoty namísto přebytku amoniaku nebo etyléndiaminu použitím silných alkálií, jako hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného. Již vzniklé rozkladné produkty je třeba odstranit dodatečným použitím aktivního uhlí a následující filtrací (anglický patentový spis 756 041).

Kromě toho je známo zlepšení způsobu pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu tím, že z roztoku k pěstování krystalů s přidavkem hydroxidu sodného nebo draselného a vyčištěného aktivním uhlím se nejprve izoluje monohydrát etyléndiamintartátu a z toho se připraví čerstvý roztok. Další vývoj tohoto známého postupu spočívá v tom, že navíc se kromě aktivního uhlí jako absorpční prostředek k odstranění rozkladných produktů použije iontoměničová pryskyřice při pH hodnotě 7 až 8 (francouzský dodatek patentu 64 711 k francouzskému patentu 935 743).

Všechny známé postupy však mají podstatnou nevýhodu v tom, že tvorba rozkladných produktů je odstraněna jen neúplně nebo na krátkou dobu. To má za následek, že roztoky k pěstování krystalů je možno použít jen jednou nebo pro opakované použití pouze za vysokých nákladů na čištění.

V praxi se ukázalo, že se vzrůstající dobou pěstování roste i počet chyb ve stavbě krystalů, čímž je ovlivněna kvalita pěstovaných krystalů, která není konstantní v průběhu procesu růstu, trvajícím průměrně tři měsíce.

Kromě toho se proces pěstování i přes snižování míry rozkladu značně prodlužuje v důsledku dlouhé doby růstu. Konečně podstatný nedostatek známých postupů spočívá v tom, že stoupající množství silných alkálií a iontoměničových pryskyřic nutných v sousvislosti se vzrůstající dobou pěstování ke stabilizaci, popř. čištění roztoků vede nekontrolovatelným způsobem k neřízenému růstu krystalů.

Cílem vynálezu je odstranit nedostatky známých postupů a účinně zabránit polymeraci a tvorbě pryskyřic.

Účel vynálezu spočívá v odstranění příčiny rozkladu a vzniku pryskyřičných produktů. Na rozdíl od dosud známých postupů, kdy se postupující rozklad pouze omezoval nebo zpomaloval stabilizací roztoku k pěstování s pomocí posunu chemické rovnováhy, popř. hodnoty pH, spočívá účel vynálezu obzvláště v tom, odstranit již zpočátku příčiny vzniku rozkladných a polymeračních produktů, aniž by došlo k ovlivnění procesu pěstování a homogenity vypěstovaných krystalů.

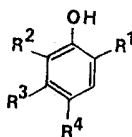
Zatímco se doposud všeobecně předpokládalo, že rozklad roztoků pro pěstování krystalů etyléndiamintartátu spočívá v kondenzační reakci rozkladných produktů etyléndiamintartátů; příznivě ovlivněné teplem a světlem, bylo v rámci postupu podle vynálezu spektrochemickými vyšetřeními roztoků a rozkladných produktů zjištěno, že příčinou nestability roztoků etyléndiamintartátu k pěstování krystalů je radikálová polymerace, vyvolávaná kyslíkem.

K přerušení, popřípadě zamezení radikálově probíhajících reakcí jsou používány deriváty fenolu se sterickými zábranami ve stavbě molekuly.

Překvapivé je však zjištění, že je tyto látky možno použít bez negativních vlivů na proces pěstování krystalů také při výrobě monokrystalů etyléndiamintartátu jako inhibitory polymerace.

Kromě toho nebyl v průběhu procesu pěstování krystalu zaznamenán případ, kdy by inhibitor v nejmenším množství byl zabudován do krystalů.

Výše uváděné nedostatky jsou odstraněny způsobem podle vynálezu pro stabilizaci neutrálních koncentrovaných vodných roztoků pro pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu, jehož podstata spočívá v tom, že se ke stabilizaci roztoku pro pěstování monokrystalů přidává derivát fenolu, stericky bráněného ve své stavbě molekuly, obecného vzorce



ve kterém značí

- R^1 sek. propylovou skupinu, terc. butylovou skupinu nebo terc. amylovou skupinu,
- R^2 vodíkový atom, terc. butylovou skupinu nebo terc. amylovou skupinu,
- R^3 vodíkový atom nebo metylovou skupinu a
- R^4 vodíkový atom, alkylovou skupinu s jedním až třemi uhlíkovými atomy, skupinu R^1 , cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo atom halogenu,

příčemž platí, že když R^2 a R^4 jsou atomy vodíku, potom R^3 značí metylovou skupinu, v koncentraci v rozmezí 0,05 až 0,1 % ve formě 1% alkoholického roztoku, příčemž uváděná procenta jsou hmotnostní.

Jako zvláště výhodné deriváty fenolu se osvědčily thymol (R^1 = sek. propylová skupina, R^3 = metylová skupina a R^2 a R^4 = vodíkový atom) a 2,6-di-terc. butyl-4-methyl-, -4-ethyl-, -4-propyl-, -4-sek. propyl-, -4-terc. butyl-, -4-terc. amyl-, -4-cyklohexyl-, -4-halogen-, -4-fenylfenol, jakož i analogické 2,6-di-terc. amyl-deriváty.

Tím odpadají dosavadní nákladné postupy čištění výchozích látek a roztoků k pěstování krystalů. Pěstování krystalů etyléndiamintartátu je podstatně ekonomičtější, neboť je možné vícenásobně opětovně použít roztoku k pěstování krystalů bez čištění i přes dlouhou dobu pěstování až několika měsíců.

Zároveň se odstraňují nepravidelnosti v růstu krystalů, zaviněné pryskyřičnými rozkladnými produkty. Kvalita krystalů etyléndiamintartátu je během celého procesu pěstování trvale dokonalá.

Vynález bude dále objasněn příklady provedení. Všechny jmenované deriváty fenolu je možno použít stejným způsobem k pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu.

P ř í k l a d 1

Vodný roztok etyléndiamintartátu, potřebný k pěstování, se vyrobí reakcí obchodního etyléndiaminmonohydrátu s kyselinou vinnou.

Použitá množství se vypočítají tak, že vznikne roztok k pěstování nasycený při teplotě 50 °C. K 0,64 kg etyléndiamintartátu se přidá roztok 1,215 kg kyseliny vinné v 0,85 kg vody tak, aby teplota roztoku přitom nepřestoupila 50 °C.

Vzniknou tak 2 l roztoku etyléndiamintartátu, nasyceného při teplotě 50 °C, jehož hodnota pH se okamžitě nastaví pomocí amoniaku na hodnotu 7. Tato hodnota pH je pro chování při růstu krystalů a pro homogenitu (odolnost vůči tvorbě prasklin a trhlin) nejpříznivější. Nakonec se přidá roztok 0,1 g thymolu, ve formě 1% alkoholického roztoku. Po oddělení případné usazeniny, pocházející z použitých výchozích látek, filtrací, je možno tento roztok etyléndiamintartátu použít jako roztok k pěstování krystalů.

Další pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu se provádí způsobem známým pro pěstování krystalů z roztoků, například odpařovací metodou v teplotní oblasti mezi 50 a 41 °C.

P ř í k l a d 2

Nasycený vodný roztok při 50 °C, potřebný pro pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu, se vyrobí způsobem popsáním v příkladu 1.

Ke 2 l tohoto roztoku se přidá 0,15 g 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenolu nebo stejná množství 2,6-di-terc.butyl-4-ethylfenolu, 2,6-di-terc.butyl-4-propylfenolu, 2,6-di-terc.-butyl-4-sek.propylfenolu, 2,4,6-tri-terc.butylfenolu nebo 2,6-di-terc.butyl-4-terc.amylfenolu ve formě 1% alkoholického roztoku (jde o procenta hmotnostní).

Po oddělení eventuálních nepatrných nečistot je takto připravený roztok etyléndiamintartátu použitelný pro pěstování monokrystalů způsobem popsáním v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

2 l roztoku etyléndiamintartátu, nasyceného ve vodě při 50 °C a připraveného způsobem popsáním v příkladu 1, se smísí s 0,15 g 2,6-di-terc.butyl-4-fenylfenolu, 2,6-di-terc.butyl-4-chlorfenolu nebo 2,6-di-terc.butyl-4-bromfenolu ve formě 1% alkoholického roztoku.

Další zpracování takto stabilizovaného roztoku pro pěstování etyléndiamintartátových monokrystalů se provádí stejně, jako je popsáno v příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Ke 2 l vodného roztoku etyléndiamintartátu, nasyceného při teplotě 50 °C, připraveného podle příkladu 1, se ke stabilizaci přidá 0,2 g 2,6-di-terc.amyl-4-ethylfenolu, 2,6-di-terc.-

amyl-4-ethylfenolu, 2,6-di-terc.amyl-4-propylfenolu, 2,6-di-terc.amyl-4-sek.propylfenolu, 2,6-di-terc.amyl-4-terc.butylfenolu nebo 2,4,6-tri-amylfenolu ve formě 1% alkoholického roztoku (jde o % hmotnostní). Takto stabilizované roztoky se dále používají způsobem popsaným v příkladu 1.

P ř í k l a d 5

2 l vodného roztoku etyléndiamintartátu, nasyceného při teplotě 50 °C, připraveného podle příkladu 1, se stabilizují přidávkou 0,15 g 2,6-di-terc.amyl-4-cyklohexylfenolu, 2,6-di-terc.amyl-4-fenylfenolu, 2,6-di-terc.amyl-4-chlorfenolu nebo 2,6-di-terc.amyl-4-bromfenolu ve formě 1% alkoholického roztoku a dále se tento roztok použije k pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu způsobem popsaným v příkladu 1.

Při použití stabilizace podle vynálezu se vyloučí nepříznivá tvorba hydrátů a rozklad etyléndiamintartátu.

Rozbory plynovou chromatografií ukázaly, že účinnost přísady, například thymolu, jako stericky bráněného derivátu fenolu, zůstává plně zachována nejméně po dobu 3 měsíců, to znamená, že během celé doby trvání procesu pěstování monokrystalu etyléndiamintartátu z roztoku není prokazatelná žádná polymerační reakce.

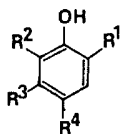
Nedochází k ovlivnění růstu krystalů a ovlivnění funkční způsobilosti stavebních prvků z nich zhotovených.

Po ukončeném procesu pěstování je možno zbylý roztok etyléndiamintartátu po novém přidání stericky bráněného derivátu fenolu v alkoholickém roztoku ve výše uvedené koncentraci znovu použít pro dva až tři další procesy pěstování bez dalšího čištění a zpracovávání.

Dosavadní ohrožování zdraví pracovníků, k němuž docházelo v důsledku nákladných pracovních postupů při čištění a zpracování etyléndiaminu, je tímto značně sníženo.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob stabilizace neutrálních koncentrovaných vodných roztoků k pěstování monokrystalů etyléndiamintartátu, vyznačený tím, že se k roztoku přidává derivát fenolu stericky ve své molekule bráněný, obecného vzorce



ve kterém značí

- R¹ sek.propylovou skupinu, terc.butylovou skupinu nebo terc.amylovou skupinu,
 - R² vodíkový atom, terc.butylovou skupinu nebo terc.amylovou skupinu,
 - R³ vodíkový atom nebo metylovou skupinu a
 - R⁴ vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 3 uhlíkovými atomy, skupinu R¹, cyklohexylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo atom halogenu,
- příčemž platí, že když R² a R⁴ je vodíkový atom, potom R³ značí metylovou skupinu, v koncentraci v rozmezí 0,05 až 0,1 ‰ ve formě 1% alkoholického roztoku, příčemž uváděná procenta jsou hmotnostní.