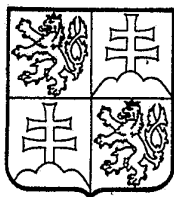


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 378

(11)

(13) B1

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

(21) PV 4692-88.N
(22) Přihlášeno 30 06 88

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 27 01 92

(75) Autor vynálezu

VOGEL TOMÁŠ ing.,
KROUPA JIŘÍ dipl. tech., ÚSTÍ NAD LABEM,
KIRSCHDORF EMIL ing., DĚČÍN,
WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob rafinace technického dianu

(57) Řešení spadá do oblasti úpravy kvality surovin pro pryskyřice a polymery. Je řešen technický problém ekonomické a účinné rafinace technického dianu. Podstatou řešení je působení 0,5 až 10 % vodného roztoku NaOH či KOH při 30 až 120 °C na dian v množství 0,01 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na 1 mol dianu a krystalizací při 1 až 40 °C. Proces se alternativně uskutečňuje v přítomnosti NaHSO₃, Na₂SO₃, Na₂S₂O₄, cínatých solí nebo práchového cínu, zinku či hliníku.

Vynález se týká způsobu rafinace technického dianu krystalizací ze zředěných roztoků alkalických hydroxidů.

Pro výrobu kvalitních epoxidových pryskyřic, polykarbonátů a dalších typů syntetických hmot, je nezbytné použití vysoce kvalitního dianu. Žádoucí je zbavit dian především látek způsobujících nežádoucí zbarvení výsledného výrobku, dále monofunkčních fenolů a izomérních dianů. Známý stav techniky popisuje řadu postupů vedoucích k cíli, ale známé postupy jsou obvykle energeticky nebo časově náročné, provází je nutnost manipulace s velkými objemy rozpouštědel, nutnost řešení likvidace odpadů a řada dalších problémů. V současné době není znám jednoduchý a nenáročný postup vedoucí k žádanému cíli.

Uvedené nevýhody byly odstraněny podle vynálezu tak, že lze uskutečnit poměrně jednoduchými postupy rafinaci technického dianu na požadovaný stupeň čistoty, působí-li se na dian při 30 až 120 °C 0,5 až 10 % vodnými roztoky NaOH nebo KOH v množství 0,01 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na 1 mol dianu, získaný roztok se podle potřeby odbarví aktivním uhlím nebo odbarvovací hlinkou, filtruje se a čirý filtrát se podrobí krystalizaci při 1 až 40 °C, vyloučené krystaly dianu se zbaví ulpělého matečného louhu promytím 0,05 až 1,0 % vodným roztokem NaOH nebo KOH, nebo vodou, nebo kombinací obou způsobů, potom se suší. Rafinaci podle vynálezu lze alternativně uskutečnit i v přítomnosti 0,05 až 1,0 % NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, cínatých solí, nebo prachového cínu, zinku nebo hliníku, nebo jejich směsí, přičemž množství těchto látek je vztaženo na navážku dianu. Podstatou působení těchto látek je jednak odčerpání vzduchu rozpuštěného ve vodě nebo vodných roztocích, jednak redukce barevných nečistot na leukosloučeniny, které nejsou na závadu. Případná aplikace aktivního uhlí nebo odbarvovacích aktivních hlinek, jako jsou aktivované bentonity, valchařské hlinky, fulerské a další hlinky, sleduje odstranění barevných nečistot lipofilního charakteru, málo citlivých k vlivu redukčních látek. Způsobem podle vynálezu se dosahuje výtěžek 30 až 95 % vysoce kvalitního dianu s obsahem monofenolů pod 1 %. Zbytek představuje cennou surovinu použitelnou při výrobě technických epoxidových nebo speciálních pryskyřic. Výhodou způsobu podle vynálezu je poměrně malé množství odpadních vod jen málo znečištěných organickými látkami.

Příklad 1

Do baňky se předložilo 20 ml 5 % vodného roztoku NaOH a za míchání se přidalo 160 g technického dianu (složení: 91,5 % p,p'-izoméru, 4,5 % o,p'-izoméru, 0,54 % BPX, 0,59 % krezolového dianu a 2,87 % monofenolů) o teplotě tání 153,2 až 154,8 °C (mikroskopicky) a propustnosti 40 % etanolickeho roztoku při 360 nm 42,8 %. Směs se vyhřála na 95 °C a za míchání se k homogennímu roztoku přidal 1,5 g aktivní hlinky NZ1 (aktivovaný bentonit v H-formě). Po 10 minutovém míchání se směs filtrovala a čirý filtrát se ochladil na 20 až 21 °C a při této teplotě se míchal 120 minut, potom se matečný loup oddělil odsátím na fritovém filtru. Vlhký vyloučený krystalický dian se dvakrát promyl destilovanou vodou obsahující 0,08 % siřičitanu sodného. Výtěžek byl 100 g rafinovaného dianu (složení: 98,1 % p,p'-izoméru, 1,8 % o,p'-izoméru, 0,1 % monofenolů) o teplotě tání 156,7 až 156,9 °C (mikroskopicky) a optické propustnosti 40 % etanolickeho roztoku při 360 nm 88,9 %. Rafinační zbytek má teplotu tání 152,9 až 154,0 °C a je použitelný pro výrobu technických pryskyřic aplikovatelných ve stavebnictví.

Příklad 2

Do autoklávu se předložilo 500 g 0,5% roztoku KOH, obsahujícího 0,15 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, a 228 g technického dianu (složení: 85,6 % p,p'-izomeru, 8,1 % o,p'-izomeru, 1,8 % krezolového dianu, 4,5 % monofenolů) o teplotě tání 153,8 až 154,6 °C (mikroskopicky) a optické propustnosti 40 % etanolickeho roztoku 28,8 % při 360 nm. Směs se vyhřála na 118 °C a za tlaku filtrovala. Filtrát se ochladil na 38 °C a nechal se v klidu krystalovat. Vyloučený dian se zbavil matečného louhu odstředěním, promyl se 100 g 0,05 % roztoku KOH a následně dvakrát stejným objemem destilované vody obsahující 0,08 % cínatanu sodného. Získalo se 160 g dianu (složení: 96,8 % p,p'-izomeru, 2,3 % o,p'-izomeru a 0,9 % monofenolů) o bodu tání 156,7 až 156,8 °C (mikroskopicky) a optickou propustností 92,1 % při 360 nm (40 % etanolickeho roztok). Rafinační zbytek má bod tání 149,8 až 152,7 °C a poskytuje kvalitní technické pryskyřice použitelné pro výrobu plastbetonových směsí.

Příklad 3

Do baňky se předložilo 200 g 10% vodného roztoku NaOH a 228 g technického dianu (složení: 88,1 % p,p'-izomeru, 6,8 % o,p'-izomeru, 0,8 % krezolového dianu, 0,8 % BPX a 3,5 % monofenolů) o teplotě tání 153,8 až 154,2 °C (mikroskopicky) a optické propustnosti 40 % etanolickeho roztoku při 360 nm 62,1 %. Směs se vyhřála na 35 až 36 °C a za míchání se přidalo 2,3 g NaHSO_3 . Směs se míchala 120 minut, načež se ochladila solankou na 1 až 2 °C a filtrací se odstranil matečný louh. Dian se dvakrát promyl 150 g destilované vody obsahující 0,05 % NaHSO_3 a sušil. Získalo se 218 g rafinovaného dianu (složení: 89,9 % p,p'-izomeru, 8,4 % o,p'-izomeru, 0,1 % BPX, 0,2 % krezolového dianu a 0,9 % monofenolů) o teplotě tání 156,7 až 156,9 °C (mikroskopicky) a optické rozpustnosti 40 % etanolickeho roztoku při 360 nm 92,8 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob rafinace technického dianu krystalizací, vyznačující se tím, že při 30 až 120 °C se na dian působí 0,5 až 10 % vodnými roztoky NaOH či KOH v množství 0,01 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na 1 mol dianu, získaný roztok se podle potřeby odbarví aktivním uhlím nebo odbarvovací hlinkou, filtruje se a čirý filtrát se podrobí krystalizaci ochlazením na 1 až 40 °C, vyloučené krystaly dianu se zbaví ulpělého matečného louhu promytím 0,05 až 1,0 % vodným roztokem NaOH nebo KOH, nebo vodou, nebo kombinací obou způsobů, potom se suší.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že rafinace se provádí v přítomnosti 0,05 až 1,0 % NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, cínatých solí, nebo prachového cínu, zinku nebo hliníku, nebo jejich směsí, vztaženo na dian.