



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225031

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/50

(22) Prihlásené 11 01 82
(21) (PV 207-82)

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

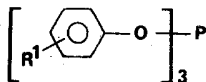
KARVAŠ MILAN ing. CSc., GÖGHOVÁ MARCELA RNDr. CSc.,
DURMIS JÚLIUS ing. CSc., ORLÍK IVO ing., MAŠEK JÁN ing.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy zmesných tris(alfa,alfa-dimetylbenzylfenyl)fosfitov

Vynález sa týka spôsobu prípravy zmesných tris(alfa,alfa-dimetylbenzylfenyl)fosfitov za použitia smôl, odpadávajúcich pri výrobe fenolu z kuménu, ako východiskovej suroviny.

Dosiaľ známa príprava tris substituovaných fenylfosfitov ako sú napríklad tris(nonyl-fenyl)fosfit, tris(alfa-fenyletylfenyl)fosfit alebo tris(terc.oktylfenyl)fosfit, spočíva v reakcii chloridu fosforitého s alkylovaným, príp. aralkylovaným fenolom. Pre reakciu potrebné substituované fenoly sa vyrábajú alkyláciou fenolu, napr. trimérom propylénu, styrénom prípadne diizobutylénom. Reakcia sama sa uskutočňuje v prítomnosti kvapalného alebo pevného katalyzátora, poprípade katalyzátora naneseného na pevnom nosiči, napríklad kyseliny o-fosforečnej na bieliacej hlinke ako je tomu v prípade fenolu substituovaného styrenom.

Popísané spôsoby prípravy tris substituovaných fenylfosfitov majú rad nevýhod. Je potrebná samostatná príprava alkylovaných fenolov, na ktorú sa spotrebovávajú fenol a príslušný olefin. Pre alkyláciu je potrebný katalyzátor. Ak sa použije kvapalný katalyzátor, treba ho z reakčnej zmesi vypierať, čo je spojené so vznikom odpadných fenolických vôd. Pevný katalyzátor je potrebné predom pripraviť a po reakcii odfiltrovať. Ďalšou operáciou navyše býva oddestilovanie zvyškov nezreagovaného fenolu. Tieto nevýhody v podstatnej miere odstraňuje podľa vynálezu spôsob prípravy tris(alfa,alfa-dimetylbenzylfenyl)fosfitov obecného vzorca I



(I)

kde R^1 znamená alfa, alfa-dimetylbenzyl, z chloridu fosforitého a alkarylphenolov. Spočíva v tom, že smola odpadajúca pri výrobe fenolu z kuménu sa rektifikuje za zníženého tlaku, na zmesnú frakciu obsahujúcu 50 až 99,8 % hmotnostných p-(alfa, alfa-dimetylbenzyl)fenolu, 0 až 30 % hmotnostných o-(alfa, alfa-dimetylbenzyl)fenolu, ako aj 0 až 20 % hmotnostných alkylaromátov o relatívnej molekulovej hmotnosti 236, alebo na jednotlivé zložky, ktoré sa zmiešajú na zmesnú frakciu v koncentračnom rozsahu uvedenom vyššie a táto sa nechá reagovať s chloridom fosforitým pri teplote 50 až 180 °C v atmosferických podmienkach popri prípade v inertnej atmosfére s výhodou v dusíkovej.

Zloženie jednotlivých frakcií možno voliť podľa intervalu teploty varu pri rôznej účinnosti rektifikačnej kolóny. Možno odobrať zvolenú zmesnú frakciu tak, ako je uvedené v príkladoch. Teplotný interval frakcie je závislý od zvoleného pomeru zložiek a použitého tlaku. Pri vysokej účinnosti rektifikačnej kolóny a vhodnom refluxnom pomere možno jednotlivé zložky, tvoriace zmesné frakcie priamo izolovať v čistom stave. Zmes o požadovanom zložení možno potom získať ich ľubovoľným zmiešaním. Po reakcii získaný fosfit možno upraviť, ak je to žiadúce, na zvolenú viskozitu prídavkom vhodnej inertnej kvapaliny, napríklad zmesi rafinovaných a nafténických uhľovodíkov (petropal). V prípade správneho obsahu alkylaromátov relatívnej molekulovej hmotnosti, ďalej RMH 236, ktoré sú zložkou v smole odpadajúcej pri výrobe fenolu z kuménu a sú to izoméry diméru kuménu, nie je potrebné na úpravu viskozity pridávať ďalšiu zložku.

Po rektifikácii smoly sa predné frakcie s destilačným zvyškom likvidujú spálením tak ako doteraz celá smola.

Spôsob podľa vynálezu má oproti doterajším známym spôsobom prípravy tris substituovaných fenylfosfitov mnohé výhody. Hlavná výhoda spočíva v tom, že ako východiskový materiál sa využíva odpadná smola, ktorá sa bežne spaľuje; nahradzujú sa cenné suroviny, aké predstavujú fenoly a olefiny. Eliminuje sa nutnosť predbežnej prípravy substituovaných fenolov. Namiesto alkylácie - reakcie fenolu s olefinom - je však potrebná rektifikácia smoly. Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je to, že netreba použiť katalyzátor; odpadá nutnosť ho osobitne pripraviť, ale hlavne ho po alkylácii odstraňovať ďalšími operáciami a proces nie je zatažený odpadnými vodami.

Pokiaľ ide o ochrannú účinnosť pre kaučuky a ich vulkanizáty, produkt pripravený spôsobom podľa vynálezu je zrovnateľný s obdobnými, doposiaľ existujúcimi produktami ako sú napríklad tris(nonylfenyl)fosfit, tris(alfa-fenyletylfenyl)fosfit, popri prípade tris(terc.-oktylfenyl)fosfit.

Ďalej sa uvádzajú príklady možného praktického uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu.

P r í k l a d 1

Rektifikáciou odpadných smôl vznikajúcich pri výrobe fenolu z kuménu za podmienok 150 až 170 °C/1 064 Pa sa získa frakcia I. o zložení:

- 82 % 4-(alfa, alfa-dimetylbenzyl)fenolu
- 10 % alkylaromátov o RMH 236
- 8 % 2-(alfa, alfa-dimetylbenzyl)fenolu

K 55,5 g frakcie I. v 250 ml štvorhrdlej banke sa pridá 13,7 g chloridu fosforitého za stáleho miešania v dusíkovej atmosfére. Po 10 hodinách reakcie pri teplote 145 °C sa reakčná zmes prefúkava dusíkom ďalších 10 hodín. Po ochladení na 30 až 40 °C sa pridá 0,1 ml propylénnoxidu. Izuluje sa svetložltý kvapalný tris-(alfa, alfa-dimetylbenzyl)fenylfosfit s obsahom Cl = 0,06 % a obsahom P = 4,0 %.

Pr í k l a d 2

Rektifikáciou odpadných smôl vznikajúcich pri výrobe fenolu z kuménu za podmienok 160 až 185 °C/1 064 Pa sa izoluje frakcia o zložení:

99,8 % 4-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu
0,2 % 2-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu

Postupom uvedeným v príklade 1 sa pripraví zmesný tris-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenylfosfit ako viskózna svetložltá kvapalina s obsahom Cl = 0,09 %, obsah P = 4,4 %, ktorá sa ďalej môže podľa potreby riediť 5 až 10 %-ami alkylaromátov alebo leteckým petrolejom.

Pr í k l a d 3

Rektifikáciou odpadných smôl vznikajúcich pri výrobe fenolu z kuménu sa izolujú frakcie:

I. za podmienok 160 až 170 °C/931 Pa o zložení:

19,2 % alkylaromátov o RMH 236
8,6 % 2-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu
72,2 % 4-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu

II. za podmienok 170 až 190 °C/931 Pa o zložení:

97,5 % 4-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenol
1,7 % alkylaromátov o RMH 236
0,8 % 2-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenol

Obidve reakcie sa zmiešajú v pomere 1:1 a reakciou s PCl_3 rovnakým postupom ako aj uvedené v príklade 1 sa pripraví zmesný tris-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenylfosfit ako svetložltá kvapalina s obsahom Cl = 0,5 % a P = 4,1 %.

Pr í k l a d 4

Rektifikáciou odpadných smôl vznikajúcich pri výrobe fenolu z kuménu sa izolujú frakcie:

I. za podmienok 160 až 170 °C/931 Pa o zložení:

19,2 % alkylaromátov o RMH 236
8,6 % 2-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu
72,2 % 4-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu

II. za podmienok 170 až 190 °C/931 Pa o zložení:

97,5 % 4-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu
1,7 % alkylaromátov o RMH 236
0,8 % 2-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu

Obidve frakcie sa zmiešajú v pomere 1:1 a pridá sa chlorid fosforitý za stáleho miešania. Po 10 hodinách reakcie pri teplote 145 °C sa na banku napojí vákuum (2 300 Pa) na lepšie odstránenie chlorovodíka. Odsávanie chlorovodíka trvá 10 hodín. Po ochladení na 30 až 40 °C sa pridá 0,1 ml propylénoxidu. Izuluje sa žltý kvapalný tris-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenylfosfitu s obsahom Cl = 0,1 % a P = 4,2 %.

P r í k l a d 5

Zmes 4-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu s teplotou varu 175 °C/931 Pa, 2-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu s teplotou varu 151 °C/1 596 Pa s alkylaromátom s teplotou varu 170 °C/1 596 Pa izolovaných stĺpcovou chromatografiou a následnou destiláciou, zmiešaných v pomere 8:1:1, sa reaguje s chloridom fosforitým postupom uvedeným v príklade 1. Izoluje sa svetložltá kvapalina s obsahom Cl = 0,05 % a obsahom P = 4,0 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy zmesných tris(alfa,alfa-dimetylbenzylfenyl)fosfitov obecného vzorca I



kde R¹ znamená alfa,alfa-dimetylbenzyl, z chloridu fosforitého a aralkylfenolov vyznačujúcí sa tým, že smola odpadajúca pri výrobe fenolu z kuménu sa rektifikuje za zníženého tlaku, na zmesnú frakciu obsahujúcu 50 až 99,8 % hmotnostných p-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu, 0,0 až 30,0 % hmotnostných o-(alfa,alfa-dimetylbenzyl)fenolu ako aj 0,2 až 20,0 % hmotnostných alkylaromátov o relatívnej molekulovej hmotnosti 236, alebo na jednotlivé zložky, ktoré sa zmiešajú na zmesnú frakciu v koncentračnom rozsahu uvedenom vyššie a nechá sa reagovať s chloridom fosforitým pri teplote 50 až 180 °C v atmosferických podmienkach prípadne v inertnej atmosfére s výhodou v dusíkovej.