



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223412
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 09 06 81
[21] (PV 4306-81)

[51] Int. Cl.³
C 08 F 22/02
C 08 F 3/12

[40] Zveřejněno 29 10 82

[45] Vydáno 15 03 86

[75]

Autor vynálezu

ADÁMEK MILAN ing. CSc., PARDUBICE, EXNER RUDOLF, JAROMĚŘ

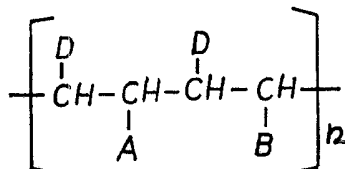
[54] Způsob výroby chemického prostředku pro kožedělný a keramický průmysl, pro geologický průzkum a stavebnictví

1

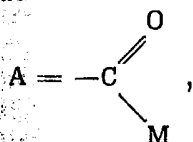
Vynález se týká výroby chemického prostředku, například pro kožedělný a keramický průmysl, na bázi nenasyčených alifatických kyselin hydrolýzou polymerních látek, který je popsán v čs. autorském osvědčení č. 208 566.

Některé pomocné chemické prostředky, užívané v kožedělném průmyslu, jsou založeny na polymerech nebo kopolymerech nenasyčených alifatických karboxylových kyselin, jako například kyseliny akrylové nebo metakrylové.

Příprava třísliwa podle čs. autorského osvědčení č. 208 566 spočívá v tom, že se substituovaný polybuten obecného vzorce,



kde



2

M = —OH, —OCH₃, —OC₂H₅,
B = —A, —C₆H₅, —OCOCH₃,
D = —H, —CH₃ a
n = 1 až 500,

hydrolyzuje hydroxidem alkalického kovu za teploty 20 až 100 °C, načež se pH vzniklého produktu upraví na hodnotu 2,5 až 7.

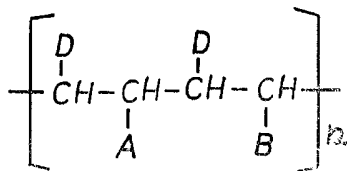
Nyní bylo zjištěno, že vlastností třísliwa vyrobeného podle čs. autorského osvědčení č. 208 566 je možno vhodně ovlivnit přítomností sulfitových výluhů v chemickém pomocném prostředku, které umožňují jeho širší využití, a to kromě v kožedělném průmyslu, jako třísliwa pro činění a plnění usní, tak také pomocného prostředku, například v geologickém průzkumu jako stabilizátoru proplachovacích suspenzí pro výplachy hlubinných vrtů, tak také jako prostředek s plastifikačním účinkem v keramickém průmyslu, pro betonové směsi a podobně.

Sulfitované výluhy jsou odpadní složkou při výrobě buničiny sulfitovým způsobem. Při tomto způsobu výroby buničiny přibližně 50 % dřevné hmoty přechází do sulfitového výluhu, což způsobuje značné ekologické problémy při jeho vypouštění do odpadu. Využití sulfitového výluhu jako samotného třísliwa i jako složky třísliwa je známá, avšak jeho účinnost je nepatrná. Vy-

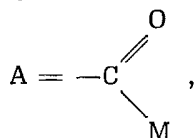
užití sulfitového výluhu podle vynálezu vhodně ovlivňuje vlastnosti akrylátu, z hlediska účinnosti působení na kvalitu usní a vyčerpání z lázně.

Významně ovlivňuje ekonomičnost celého postupu a v neposlední řadě umožňuje účelné využití sulfitových výluhů.

Způsob výroby syntetického třísliwa na bázi nenasycených alifatických kyselin hydrolýzou substituovaného polybutenu obecného vzorce



kde



M = —OH, —OCH₃, —OC₂H₅,

B = —A, —C₆H₅, —OCOCH₃,

D = —H, —CH₃ a

n = 1 až 500,

účinkem hydroxidů alkalického kovu za teploty 20 až 100 °C spočívá podle vynálezu v tom, že se hydrolýza provádí za přítomnosti sulfitovaných výluhů v hmotnostním množství sušiny 3 až 98 %, vztaženo na celkovou hmotnost sušiny substituovaného polybutenu a sulfitových výluhů. Sulfitové výluhy se hydrolýzují předběžně nebo současně se substituovaným polybutenem hydroxidem alkalického kovu. Sulfitové výluhy používané jako prostředí při hydrolýze je nutno alkalicky upravit, a to buď současně přebytkem alkálií během hydrolýzy substituovaného polybutenu nebo s výhodou předběžně před hydrolýzou.

Nositelům tříslivých vlastností sulfitového výluhu je kyselina ligninsulfonová. Vzniká sulfitaací ligninu ve dřevě. Sulfoskupinu této kyseliny je možno odstranit varem v alkalickém prostředí, přičemž dochází k náhradě za hydroxylovou skupinu. Alkalická hydrolýza má za následek i zvýšení fenolických —OH skupin, a to náhradou metoxylových.

Potřebné množství pro alkalickou úpravu sulfitových výluhů bylo stanoveno potenciometrickou titrací, nadbytečně přidaný hydroxid alkalického kovu byl zpětně titrován kyselinou sírovou.

Alkalickou úpravou sulfitových výluhů je možno provést během hydrolýzy polymerní sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce, za příslušného zvýšení přídatku alkalického hydroxidu nebo jako prostředí použít předem alkalicky upravených sulfitových

výluhů. Bylo zjištěno, že dostatek alkálií potřebný pro úpravu sulfitových výluhů je nezbytný pro požadovaný průběh hydrolýzy. V opačném případě pH během reakce poklesne a reakce se zastaví. Během hydrolýzy dochází za vhodných reakčních podmínek k zabudování reaktivních skupin sulfitových výluhů do řetězce syntetického třísliwa na bázi nenasycených kyselin. Vznik reakčního produktu se projevuje silným vzestupem viskozity.

Uvedený způsob výroby objasňují následující příklady.

Příklad 1

Do 2,5 l sulfonační baňky bylo předloženo 1000 g sulfitových výluhů (50 % sušiny) a za míchání v nich rozpuštěno 47 g NaOH. Při 50 °C bylo k reakční směsi pomalu přidáno 40 g kopolymeru kyseliny akrylové s metylmetakrylátem a 7,2 g NaOH. Potom byla teplota zvýšena na 90 °C. Reakce byla ukončena, když se odebraný vzorek rozpouštěl ve studené vodě. Hodnota pH reakčního produktu byla upravena kyselinou mravenčí na 5,7.

Výtěžek: 2000 g (sušina 44,9 %).

Příklad 2

Do 2,5 l sulfonační baňky bylo předloženo 93 g NaOH a 1288 g sulfitových výluhů. Za míchání byla teplota zvýšena na 90 °C a reakční směs hydrolýzována 3 hodiny.

Pak byla reakční směs ochlazená na 60 °C a postupně přidáno 200 g (40 % sušiny) kopolymeru akrylanu etylnatého s vinylacetátem. Teplota byla zvýšena na 95 °C a za míchání reakční směs hydrolýzována 8 hodin.

Po ochlazení bylo pH reakční směsi upraveno kyselinou šťavelovou na pH 6,2.

Výtěžek: 1578 g (sušina 43 %).

Příklad 3

Do 2,5 l sulfonační baňky bylo v 770 g (50 % sušiny) sulfitových výluhů rozpuštěno 32,9 g NaOH a při teplotě 50 °C přidáno po částech za míchání 600 g kopolymeru kyseliny akrylové a metylmetakrylátu, 188,42 gramu NaOH. Teplota byla zvýšena na 80 °C a za míchání reakce probíhala 15 hodin.

pH reakční směsi bylo upraveno po ochlazení na 6,25.

Výtěžek: 1550 g.

Příklad 4

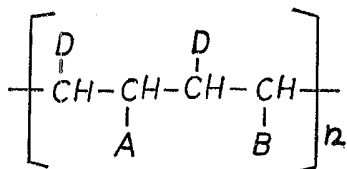
Do sulfonační baňky bylo předloženo 600 gramů disperze kopolymeru kyseliny akrylové a akrylanu etylnatého (40 %) a 97,7 g NaOH a 50 g (50 % sušiny) sulfitových výluhů. Reakční směs byla zahřívána za mí-

chání na teplotu 40 °C po dobu 30 hodin, až se odebraný vzorek rozpouští ve vodě.

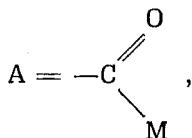
Po ochlazení bylo upraveno pH kyselinou šťavelovou na 5,3.
Výtěžek: 760 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby chemického prostředku pro kožedělný a keramický průmysl, pro geologický průzkum a stavebnictví, na bázi nenasycených kyselin, hydrolýzou substituo-
vaného polybutenu obecného vzorce



kde



příčemž

M = —OH, —OCH₃, —OC₂H₅,

B = —A, —C₆H₅, —OCOCH₃,

D = —H, —CH₃ a

n = 1 až 500,

účinkem hydroxidu alkalického kovu za teploty 20 až 100 °C, vyznačující se tím, že se hydrolýza provádí v přítomnosti sulfitových výluhů v hmotnostním množství sušiny 3 až 98 %, vztaženo na celkovou hmotnost sušiny substituo-
vaného polybutenu a sulfitových výluhů.

2. Způsob výroby podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použije sulfitových výluhů hydrolyzovaných předběžně hydroxidem alkalického kovu.