



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231920

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 07 12 82
(21) (PV 8827-82)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 132/08
C 08 F 244/00

(44) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

MIKULÁŠEK BOHUSLAV ing., VEJMEKOVÁ JIŘINA, VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ

(54) Způsob výroby světých indenových, metylindenových a inden-
kumaronových pryskyřic

Způsob výroby světých indenových, metylindenových a indenkumaronových pryskyřic z frakcí pyrolyzního oleje nebo z jejich směsí s indenkumaronovou frakcí katalytickou polymerací za přítomnosti kyseliny sírové, jehož podstatou je, že se k surovině obsahující 15 až 80 % hmot. polymerovatelných látek přidá jako roztok v alkoholu s 1 až 2 atomy uhlíku kyselina maleinová nebo maleinanhydrid v množství 0,01 až 10 % hmot. vztaženo na surovinu a dále 0,2 až 5 % hmot. koncentrované kyseliny sírové. Po dobu 5 až 30 sekund se provádí polymerace, načež se reakční směs zneutrálizuje do slabě alkalické reakce, oddělí se roztok solí, polymerát se promyje vodou a vakuovou destilací se z něj odstraní ne polymerované složky.

Vynález řeší způsob výroby světlých indenových, metylindenových a indenkumaronových pryskyřic z frakcí pyrolyzního oleje nebo z jejich směsí s indenkumaronovou frakcí katalytickou polymerací za přítomnosti kyseliny sírové.

Světlé indenové, metylindenové a indenkumaronové pryskyřice jsou velmi žádanou surovinou pro výrobu kvalitních laků. Jednou z možných surovin pro výrobu těchto pryskyřic je lehký pyrolyzní olej, odpadající z pyrolýzy benzinu, petroleje a plynového oleje. Lehký pyrolyzní olej obsahuje ve své předkapové frakci směs nenasyčených látek, zejména inden styren a jejich homology. Polymerací této frakce dosavadním postupem za přítomnosti kyseliny sírové vzniká tmavá pryskyřice s bodem měknutí 63 až 75 °C. Pokud se pro polymeraci stejným postupem vezme zúžená frakce, tj. tak zvaná metylindenová frakce s destilačním rozmezím 195 až 205 °C, vzniká pryskyřice hnědá s bodem měknutí kolem 80 °C, která však stále neodpovídá požadavkům kladeným na lékařské pryskyřice. Literatura popisuje způsob výroby kvalitních světlých pryskyřic pomocí katalyzátoru na bázi sloučenin fluoridu boritého (US patent 2 565 222). Jsou to komplexní sloučeniny tvořené fluoridem boritým s étery, alkoholy a organickými kyselinami. Nevýhodou je nedostupnost naznačených katalyzátorů a v nemenší míře jejich velmi náročná likvidace nebo regenerace po polymeraci, což neúnosně zvyšuje náklady a neúměrně komplikuje vlastní technologický proces.

Naznačené nevýhody odstraňuje způsob výroby světlých indenových, metylindenových a indenkumaronových pryskyřic podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se k surovině, obsahující 15 až 80 % hmotnostních polymerovatelných látek, s výhodou 40 až 50 % hmotnostních polymerovatelných látek, přidá jako roztok v alkoholu s 1 až 2 atomy uhlíku kyselina maleinová nebo maleinanhydrid v množství 0,01 až 10 % hmotnostních, s výhodou v množství 0,5 až 1 % hmotnostní vztaženo na surovinu a dále 0,2 až 5 % hmotnostních koncentrované kyseliny sírové, s výhodou 1,0 až 1,7 % hmotnostních koncentrované kyseliny sírové.

Po dobu 5 až 30 sekund se za stálého chlazení a míchání reakční směsi provádí polymerace, načež se vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo vodným roztokem hydroxidu kovu alkalických zemin nebo vodným roztokem alkalického uhličitanu zneutralizuje reakční směs do alkalické reakce, s výhodou do pH 8,5 až 9,5. Vodná vrstva obsahující soli se oddělí a reakční směs se znovu promyje vodou. Nakonec se vakuově oddestilují nezpolymerované podíly za případného použití stripovací páry.

Polymeraci podle vynálezu je vhodné provádět do 48 hodin od destilační přípravy suroviny a současně se doporučuje, aby tato surovina neobsahovala více než 5 % hmotnostních styrenu a jeho monoalkylhomologů, 3 % hmotnostní naftalenu a 0,5 % hmotnostních fenolů a organických zásad. V případě vyšších koncentrací polymerovatelných složek v surovině je vhodné přidávat destilát z vakuové destilace reakční směsi z polymerace k polymerační surovině, s výhodou v množství 20 až 30 % hmotnostních.

Způsobem podle vynálezu lze připravit světlé indenové, metylindenové a indenkumaronové pryskyřice pro široké využití v lékařském průmyslu. Vynálezem navržené substance jsou lehce dostupné a cenově výhodné, technologický postup je jednoduchý a dá se s výhodou upravit pro kontinuální provoz. Tím vznikají další výhody v podobě snížení nákladů na výrobní zařízení, energie a pracovní obsluhu.

Praktické provedení způsobu výroby světlých indenových, metylindenových a indenkumaronových pryskyřic podle vynálezu vyplývá z následujících příkladů:

Příklad 1

Do baňky se předloží 100 g metylindenové frakce charakterizované následujícími údaji:

destilační rozmezí	195 až 205 °C
obsah naftalenů	2,8 % hmotnostních
obsah fenolů a zásad	0,3 % hmotnostních
obsah polymerovatelných složek	38 % hmotnostních
z toho:	
styren a jeho monoalkylhomology	3,2 % hmotnostních
dimethylstyreny	11,4 % hmotnostních
inden a metylindeny	23,4 % hmotnostních

K surovině byl přidán 1 ml nasyceného roztoku kyseliny maleinové v metylalkoholu a dále se stálého míchání a chlazení 1 ml kyseliny sírové 94 %. Po 20 sekundách byla provedena neutralizace přidáním 10 % vodného roztoku hydroxidu sodného až do pH 9,0. Zneutralizovaná směs byla přelita do třepací baňky a po odsazení solné vrstvy a jejím odpuštění byl polymerát proprán 30 ml vody. Po odsazení a odpuštění vody byl polymerát přelit do destilační baňky a vakuově byly oddestilovány nezpolymerované podíly při tlaku 1,33 kPa a teplotě olejové lázně do 210 °C. Po skončení destilace byl zbylý podíl pryskyřice z baňky vyliť a provedeno analytické hodnocení. Vyrobená pryskyřice vykazovala následující hodnoty:

bod měknutí metodou KK (ČSN 60 6070)	68 °C
barva podle jodové stupnice (ČSN 67 3011)	6 (světle žlutá)
obsah popela (ČSN 67 3011)	0,14 % hmotnostních
číslo kyselosti (PND 36 010 64)	0,15 mg KOH/g
zkouška nálevem (xylen-lakový benzín) (PND 36 010 65)	čirá, dobře rozpustná
výtěžek	35 % hmotnostních

Příklad 2

Metylindenová frakce byla smíchána s indenkumaronovou frakcí v poměru 1:1. Do baňky bylo předloženo 100 g této suroviny charakterizované následujícími údaji:

destilační rozmezí	160 až 205 °C
obsah naftalenu	2,9 % hmotnostních
obsah fenolů a zásad	0,4 % hmotnostních
obsah polymerovatelných složek	33,5 % hmotnostních
z toho:	
styren a jeho monoalkylhomology	4,1 % hmotnostních
dimethylstyreny	11,6 % hmotnostních
inden a metylindeny	17,8 % hmotnostních

K surovině byl přidán 1 ml nasyceného roztoku kyseliny maleinové v metylalkoholu a dále se stálého chlazení a míchání 1 ml kyseliny sírové 94 %. Po 20 sekundách byla provedena neutralizace 10 % roztokem hydroxidu vápenatého do pH 9,0. Další postup praní a oddělení nezpolymerovaných podílů vakuovou destilací byl proveden stejně jako u příkladu 1, vyrobená pryskyřice vykazovala následující hodnoty:

bod měknutí metodou KK	83 °C
barva podle jodové stupnice	8 (světle žlutá)
obsah popela	0,15 % hmotnostních
číslo kyselosti	0,10 mg KOH/g
zkouška nálevem (xylen-lakový benzín)	čirá, dobře rozpustná
výtěžek	30 % hmotnostních

Příklad 3

Metylindenová frakce byla smíchána s 30 % hmotnosti destilátu z předchozích polymerací, čímž byla získána surovina charakterizovaná následujícími údaji:

destilační rozmezí	180 až 208 °C
obsah naftalenu	2,8 % hmotnostních
obsah fenolů a zásad	0,3 % hmotnostních
obsah polymerovatelných složek	28,5 % hmotnostních
z toho:	
styren a jeho monoalkylhomology	1,8 % hmotnostních
dimethylstyren	8,1 % hmotnostních
inden a metylinden	18,6 % hmotnostních

Po přidání nasyceného roztoku kyseliny maleinové v metylalkoholu v množství 0,7 % hmotnostních byla takto připravená surovina kontinuálně polymerována v trubici opatřené chlazením a míchadlem za současného dávkování kyseliny sírové 94 % v množství 1 % hmotnosti na dávkovanou surovinu. Doba zdržení v trubici byla 20 sekund, v další fázi byla reakční směs neutralizována 10% roztokem uhličitanu sodného do pH 9,0. Polymerát byl napouštěn do kyvet odšťědivky k oddělení roztoku soli. Poté bylo přidáno 30 % hmotnosti vody, která po protřepání byla rovněž oddělena odšťědivkou. Vakuovou destilací provedenou podle příkladu 1 byla získána pryskyřice, která vykazovala následující hodnoty:

bod měknutí metodou KK	70 °C
barva podle jodové stupnice	8 (světle žlutá)
obsah popela	0,15 % hmotnostních
číslo kyselosti	0,20 mg KOH/g
zkouška nálevem (xylen-lakový benzin)	čirá, dobře rozpustná
výtěžnost	26 % hmotnostních

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby světlých indenových, metylindenových a indenkumaronových pryskyřic z frakcí pyrolyzního oleje nebo z jejich směsí s indenkumaronovou frakcí katalytickou polymerací za přítomnosti kyseliny sírové, vyznačující se tím, že se k surovině obsahující 15 až 80 % hmot. polymerovatelných látek, s výhodou k surovině obsahující 40 až 50 % hmot. polymerovatelných látek přidá jako roztok v alkoholu s 1 až 2 atomy uhlíku kyselina maleinová a/nebo maleinsanhydrid v množství 0,01 až 10 % hmot. s výhodou v množství 0,5 až 1 % hmot. vztaženo na surovinu a dále 0,2 až 5 % hmot. koncentrované kyseliny sírové, s výhodou 0,1 až 1,7 % hmot. koncentrované kyseliny sírové a v době 5 až 30 sekund se za stálého chlazení a míchání reakční směsi provede polymerace, načež se vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu a/nebo vodným roztokem hydroxidu kovu alkalických zemin a/nebo vodným roztokem alkalického uhličitanu zneutralizuje reakční směs do alkalické reakce, s výhodou do pH 8,5 až 9,5, po odstranění roztoku soli se provede promytí vodou a po oddělení vodné vrstvy se vakuově oddestilují nepolymerované podíly.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že surovina pro polymeraci obsahuje nejvýše 5 % hmot. styrenu a jeho monoalkylhomologů, 3 % hmot. naftalenu a 0,5 % hmot. fenol a organických zásad.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se polymerace provede do 48 hodin od destilační přípravy suroviny.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se při vakuovém oddestilování nezpolymerovatelných podílů použije stripovací páry.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se k surovině přidá destilát z vakuové destilace polymerační směsi, s výhodou v množství 20 až 30 % hmot.