



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 055

(11) (B1)

(51) Int. Cl. G 07 G 39/06

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 05 78
(21) PV 3107-78

(40) Zveřejněno 30 11 79
(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu PÁČ JIŘÍ ing. CSc., IVANOVICE U BRNA, SEDLÁŘ JIŘÍ ing. CSc.,
ŠVEJDOVÁ EMA RNDr., UHLÍŘ MILOŠ RNDr., BRNO, HOLČÍK JÁN ing. CSc.,
KARVAŠ MILAN ing. CSc., BRATISLAVA, ČOLLÁK MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE a
MAGURA MIROSLAV ing., POZDIŠOVCE

(54) Způsob alkylace hydroxyarenů nízkomolekulárními polymery nebo kopolymery odvozenými
od α -olefinů

Vynález zdokonaluje alkylaci hydroxyarenů nízkomolekulárními polymery nebo kopolymery odvozenými od alfa-olefinů. Produkt alkylace katalysované bělicí hlinkou napejenu polyfosforečnými kyselinami je žlutý až hnědý. Zbarvení produktu zabrání 1 až 30 hmotnostních % práškového kovu, hořčíku, hliníku nebo zinku, vztaheno na hmotnost použitého katalyzátoru. Práškový kov se přidává do reakční směsi před počátkem alkylace.

Vynález se týká alkylace hydroxyarenní oligomery α -olefinů, katalyzované bělicí hlinkou napejenu polyfosforečnými kyselinami.

Alkylace hydroxyarenní oligomery odvozenými od α -olefinů s 2 až 4 uhlíkovými atomy, katalyzovaná různými katalyzátory, zejména bělicí hlinkou napejenu pyrofosforečnou a tetrafosforečnou kyselinou, je popsána v ČSAO 174 677 a ČSAO 174 679.

Alkylací se získávají alkylsubstituované hydroxyareny s vysokou molekulovou hmotností, použitelné jako stabilizátory polymerů, zejména polyolefinů, nebo jako látky zlepšující vlastnosti motorových paliv a olejů.

V ČSAO 182 585 byl popsán příznivý kokatalytický vliv 5 - 15 hmotnostních % vody, obsažené v katalytickém systému, na výtěžnost alkylační reakce. Při tomto postupu získávané alkylevané hydroxyareny bývají však zbarveny malými množstvími sloučenin, vznikajících nežádoucími vedlejšími reakcemi oxidačně-kondenzačního typu, takže barva produktu je žlutá až hnědá. Toto zbarvení lze sice odstranit čištěním bělicí hlinkou, ale při skladování se barevný odstín produktu zčásti opět prohlubuje.

Nyní bylo nalezeno, že nevýhodu zmíněného postupu lze odstranit přidávkou práškovitých kovů II. a III. skupiny periodické soustavy k alkylační směsi.

Předmětem vynálezu je způsob alkylace hydroxyarenní nízkomolekulárními polymery a kopolymery odvozenými od α -olefinů s 2 až 4 uhlíkovými atomy a středním číselným polymeračním stupněm 5 - 50, katalyzované bělicí hlinkou napejenu polyfosforečnými kyselinami obecného vzorce $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$, kde průměrné n je 2 až 6, v množství 5 až 35 hmotnostních % na hmotnost bělicí hlínky, obsahující 5 až 15 hmotnostních % vody, vstaveno na hmotnost katalyzátoru, a 1 až 30 hmotnostních % práškového heřčíku, hliníku nebo zinku, vstaveno rovněž na hmotnost použitého katalyzátoru.

Práškové kovy se do systému dávají před počátkem alkylace. Optimální velikost kovových částic se pohybuje v rozmezí od 10 do 300 μm podle charakteru užitého kovu. Přídavek kovového prachu podstatně omezuje vznik vedlejších barevných produktů a připravené alkylevané hydroxyareny jsou proto jen zcela nepatrně zbarveny. Stupeň zbarvení se stanoví srovnáním s etalonem standardní stupnice podle Gardnera (ASTM D 154 - 47).

Podstatu vynálezu objasní následující příklady, které obsah vynálezu nijak neomezují. Všechny díly a procenta v následujících příkladech jsou hmotnostní, pokud není jinak uvedeno. Desítkové výsledky jsou shrnuty v tabulce I.

Příklad 1

200 dílů polypropylenového oleje o střední molekulové hmotnosti 480 až 550 (stanovení kryoskopicky) bylo za teploty 60 °C přidáváno k míchanému restoku 50 dílů 2,6-xylenolu ve 200 dílech toluenu. K tomuto restoku byla nadávkována suspenze 10 dílů práškového hliníku (velikost částic cca 15 μm) v 50 dílech polypropylenového oleje a 44 dílů alkylačního katalyzátoru, složeného z 30 dílů bělicí hlínky a 10 dílů kyselin polyfosforečných s obsahem 81,5 % kysličníku fosforečného a 4 díly vody. Voda byla k bělicí hlínce, napejné polyfosforečnými kyselinami, přidána ve formě páry, přičemž množství přidané vody bylo sledováno podle přírůstku hmotnosti. Po dobu 7,5 hodiny byla reakční směs zahřívána na teplotu refluxu, katalyzátor spolu s práškovitým kovem odfiltrován, z filtrátu oddestilován toluen spolu s nezreagovaným 2,6-xylenolem.

Analýzou bylo zjištěno, že konečný produkt obsahuje 7,9 % 2,6-xylenolu vázaného, což při dané střední molekulové hmotnosti odpovídá cca 40 % obsahu alkylevaného produktu.

Stupeň zbarvení takto připraveného alkylevaného 2,6-xylenolu odpovídá etalonu č. 2 standardní srovnávací stupnice podle Gardnera, zatímco alkylace bez přidavku práškového kovu poskytla produkt, jehož zbarvení bylo shodné s etalonem č. 9.

Příklad 2

Do restoku 27 dílů čerstvě destilovaného o-krezolu, 125 dílů oligomeru propylenu (střední polymerační stupeň 16) a 112 dílů xylenolu bylo vneseno 24 dílů katalyzátoru (připraveného z 15 dílů bělicí hlínky, zvlhčené 1 dílem vody a v homogenizátoru impregnované 8 díly směsi polyfosforečných kyselin o obsahu 82 % kysličníku fosforečného) a 6 dílů práškovitého zinku (velikost částic 20 až 40 μm).

Reakční směs byla míchána a udržována 8 hodin při teplotě 140 °C; po odfiltrování katalyzátoru, oddestilování rozpouštědla a nezreagovaného o-krezolu byla získána světle žlutá, viskózní kapalina, obsahující 7,6 % o-krezolu, vázaného v produktu.

Stupeň zbarvení podle Gardnerovy stupnice 3.

Produkt připravený zcela shodným postupem, avšak bez přidavku kovu, vykazoval stupeň zbarvení 10.

Příklad 3

35 % roztok alkylovaného 2,6-xylenolu v oligomeru propylenu, charakterizovaný hodnotou dynamické viskozity při 20 °C, ($1,10^3$ mPa.s), měrnou hmotností ($0,86 \text{ g.cm}^{-3}$), teplotou tuhnutí (-14 ± 3 °C) a stupněm zbarvení podle Gardnera 2, byl získán následovně:

K alkylační směsi, složené z 38 kg 2,6-xylenolu, 125 kg oligomerů propylenu (střední polymerační stupeň 12), 112 kg xylenu a 24 kg katalyzátoru, upraveného přidavkem 900 ml vody, bylo přidáno 5 kg práškovitého hořčíku (velikost částic 200 μm). Po alkylaci (8 hodin, 135 - 138 °C) a odfiltrování práškovitého kovu a katalyzátoru bylo oddestilováno rozpouštědlo a nezareagovaný 2,6-xylenol za sníženého tlaku 1,6 kPa při teplotě 150 až 160 °C.

Při paralelní alkylaci bez použití práškovitého kovu byl získán produkt, jehož zbarvení bylo srovnatelné s etalonem č. 9 Gardnerovy standardní srovnávací stupnice barevnosti.

Tabulka 1: Vliv přidavku práškovitých kovů do alkylační směsi na snížení barevnosti výsledného alkylovaného hydroxyarenu

Alkylace podle příkladu 1	Druh kovu	Velikost částic	Hmotnost kovu na hmotnost katalyzátoru	Stupeň zbarvení produktu podle Gardnera
I.	Al	15 μm	22 %	2 °
	bez přidavku kovu			9 °
II.	Zn	20-40 μm	25 %	3 °
	bez přidavku kovu			10 °
III.	Mg	200 μm	20,8 %	2 °
	bez přidavku kovu			8 - 9 °

P ř e d m ě t v y n ě l e z u

Způsob alkylace hydroxyarenů nízkomolekulárními polymery nebo kopolymery odvozenými od α -olefinů s dvěma až čtyřmi uhlíkovými atomy a středním číselným polymeračním stupněm 10 až 20, katalyzované bělicí hlinkou napejenu polyfosforečnými kyselinami obecného vzorce $\text{H}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}$, kde průměrné n je 2 až 6 v množství 5 až 35 hmotnostních % na hmotnost bělicí hlínky s obsahem 5 až 15 hmotnostních % vody, vstákné na hmotnost katalyzátoru, vyznačený tím, že se do reakční směsi přidávají práškový hořčík, zinek anebo hliník v množství 1 až 30 hmotnostních %, vstákné rovněž na hmotnost katalyzátoru.