



УКРАЇНА

(19) UA 15512 C1

(51) C 08 F 240/00

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНОЇ СМОЛИ

1

(20)94322049, 14.06.93

(21)4760976/SU

(22)21.11.89 (24) 30.06.97

(46) 30.07.97. Бюл. № 3 • (56) 1. Далин М.А. Нефтехимические процессы и пути повышения их эффективности. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1981, с.44. 2. Авторское свидетельство СССР Ыё 138377, кл. 39с 25/01, 1959. (72) Братичак Михайло Миколайович, Мокрий Євген Миколайович, Березовська Наталія Іванівна, Будзан Борис Іванович, Хабер Микола Васильович, Білоус Олексій Іванович, Ковальчук Микола Григорович,

Процишин Ігор Томович, Рой Микола Сергійович, Бичков Віктор Анатолійович (73) Державний університет "Львівська політехніка" (UA), Калуський концерн "Хлорвініл" (UA)

(57) Способ получения нефтеполимерной смолы путем полимеризации продуктов пиролиза фракции с температурой кипения 110-190°C при нагревании в присутствии радикального инициатора, отличающийся тем, что в качестве инициатора используют 5-10% от массы исходной фракции 4,4'-азо-бис(2,3-элоксипропокси-/4-цианпентана/).

Винахід відноситься до методів одержання нафтополімерних смол радикальною полімеризацією ненасичених сполук, що містяться у продуктах піролізу вуглеводнів і використовуються як плівкоутворюючі в лакофарбовій промисловості.

Відомий метод одержання нафто* полімерної смоли ініційованою полімеризацією фракції Сд, що кипить в межах 28-200°C [1]. Процес ведуть при 200°C і тиску 6 М Па протягом 50 год в присутності 1-2 % гідропероксиду Ізопропілбензолу. Вихід смоли складає 10%.

Однак одержана за описаним вище методом смола є термопластичною, і тому не може використовуватись як плівкоутворювач.

Відомий спосіб отримання нафтополімерної смоли полімеризацією ненасичених сполук, що містяться в продуктах

піролізу вуглеводнів (фракція Сд) [2] з температурою кипіння 110-190°C. Процес ведуть при 80°C протягом 70-125 год в присутності 1,4 гідропероксиду Ізопропілбензолу. Вихід смоли в розрахунку на вихідну фракцію складає 28-36%.

В основу винаходу поставлене завдання вдосконалити спосіб одержання нафтополімерних смол шляхом підбору ініціатора радикальної полімеризації і визначення його кількості, що дозволило б отримувати нафтополімерні смоли з кінцевими епоксидними групами і за рахунок цього покращити фізико-механічні і хімічні властивості лакових покриттів на їх основі.

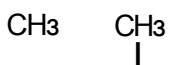
Поставлене завдання вирішується тим, що в способі одержання нафтополімерних смол шляхом полімеризації ненасичених сполук, які містяться в продуктах піролізу вуглеводнів з температурою кипіння 110—190°C (фракція Сз) в присутності

СП
Ю

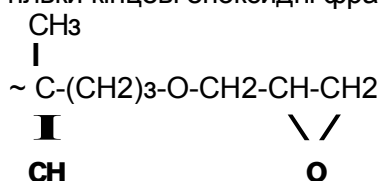
h

радикального Ініціатора при нагріванні, згідно винаходу як Ініціатор використовують 4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентан/} в кількості 5-10% від маси вихідної фракції.

В запропонованому методі, використовуючи як Ініціатор 4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентан/} формули



ми отримуємо реакційноздатну смолу, що містить тільки кінцеві епоксидні фрагменти



Отримані епоксидні нафтополімерні смоли, на відміну від відомих, у відсутності затверджувача при нагріванні не змінюють 10 своєї структури, а при температурі 80°C вступають в хімічний зв'язок з молекулами затверджувача, створюючи продукти трьохмірної будови.

4,4'-Азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентан/} є світло-жовтою в'язкою рідиною з $\rho^{20} = 1,4759$, $d_4^{20} = 1,0807$ г/см³, епоксидним числом 23,7 і вмістом загального азоту 15,5%. 4,4'-Азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентан/}. Продуктами 20 піролізу вуглеводнів (фракція Сз) слугувала розігнана при 110~190°C фракція відходів виробництва пропілену, який отримують шляхом піролізу дизельного палива.

Приклад 1. В скляну ампулу 25 поміщують 250 г фракції Сз, 12,5 г 4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентану/} (5 мас.% від фракції Сз). Ампулу вакуумують, азотують, запаюють і при 80°C витримують в термостаті протягом 70 годин. Вміст ампули виливають в петролейний ефір і після трьохкратного переосадження отримують 68,5 г (вихід 27,4%) смоли, розчинної в бензолі, толуолі, уайт-спириті і інших органічних розчинниках. Для смоли знайдено: молекулярна маса - 600, епоксидне число - 7,9, йодне число - 61,5 г Іг/100 г продукту.

Приклад 2. Процес здійснюють аналогічно прикладу 1 за винятком того, що для полімеризації використовують 25 г (10 мас.% від фракції Сз) 4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентану/}. Отримують 77,5 г (вихід 31%) смоли з молекулярною масою 510, епоксидним числом 8,8% і йодним числом 60,44 г Іг/100 г продукту.

Приклад 3. Процес здійснюють аналогічно прикладу 1 за винятком того, що для полімеризації використовують 18,75 г

4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентану/} (7,5 мас.% від фракції Сз). Отримують 72,8 г (вихід 29,1 %) смоли з молекулярною масою 560, епоксидним числом 8,5% і йодним числом 60 г Іг/100 г продукту.

Приклад 4. Процес здійснюють аналогічно прикладу 1 за винятком того, що для полімеризації використовують 10 г 4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентану/} (4 мас.% від фракції Сз). Отримують 49 г (вихід 19,6%) смоли з молекулярною масою 680, епоксидним числом 4,8% і йодним числом - 47,6 г Іг/100 г продукту.

Приклад 5. Процес здійснюють аналогічно прикладу 1 за винятком того, що для полімеризації використовують 27,5 г 4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентану/} (11 мас.% від фракції Сз). Отримують 78,2 г (вихід 31,2%) смоли з молекулярною масою 500, епоксидним числом 8,9 і йодним числом 60,3 г Іг/100 г продукту.

Приклад 6. Процес здійснюють аналогічно прикладу 1 за виключенням того, що для полімеризації використовують 3,5 г 4,4'-азо-біс-{/2,3-епоксипропокс/-/4-ціанпентану/} (1,4 мас.% від фракції Сз). Отримують 40,6 г (вихід 16,2%) смоли з молекулярною масою 810, температурою розм'ягчення 89,6°C, колірністю 17 мг Іг/100 мл, епоксидним числом 1,9% і йодним числом 38,4 г Іг/100 г продукту.

Приклад 7. Представляє процес одержання нафтополімерної смоли з використанням гідропероксиду Ізопропілбензолу в кількості 7,5% від маси вихідної фракції Сз.

Приклад 8. Процес ведуть аналогічно прикладу 1 за винятком того, що для полімеризації використовують 18,75 г гідропероксиду Ізопропілбензолу (7,5 мас.% від фракції Сз). Отримують 97,25 г (вихід 38,9%) смоли, розчинної в бензолі, уайт-спириті, толуолі та інших органічних розчинниках. Для смоли знайдено: молекулярна маса 490, температура розм'ягшення 48,5°C, колір 42 мг Іг/100 мл і йодне число 74,3 г Іг/100 г продукту.

Отримані нафтополімерні смоли використовують для одержання плівок. Затверджувачем служить поліетиленполіамін в кількості 10 мас.%. Суміш готують шляхом перемішування при кімнатній температурі смоли з затверджувачем. Отвердження проводять у дві стадії. Спочатку при кімнатній температурі протягом 24 год, а потім при 80°C протягом 2 год.

Характеристики отриманих плівок приведені в таблиці.

Результати, приведені в таблиці, підтверджують, що запропонований метод в порівнянні з прототипом дозволяє отримувати нафтополімерні смоли та лакові покриття на їх основі, що характеризуються покращеними хімічними та фізико-механічними показниками.

Нафто- полімерна смола	Ступінь затвер- діння, %	Твердість, відн. од.	Міцність		Хімічна стійкість, доби		
			при згині, по ШГ, мм	при ударі по У-ІА, Дж	H ₂ O	5%-ний р-н NaOH	5%-ний р-н NaCl
По при- кладу 1	0,83	0,80	10	5	> 10	>10	>10
По при- кладу 2	0,86	0,87	10	5	> 10	> 10	>10
По при- кладу 3	0,85	0,84	10	5	>10	>10	>10
Відома*	Не витримує випробувань: липка, розчинна в органічних розчинниках						

* - Відома нафтополімерна смола мала наступну характеристику: молекулярна маса 416, температура розм'ягчення 486°C, йодне число 50,2 г І₂/100 г продукту

Упорядник М. Братичак

Техред М.Моргентал

Коректор Л. Пилипенко

Замовлення 4187

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

