



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 145473

(51) Int. Cl.³ C 08 F 222/08, // D 21 H 3/38

(21) Patentsøknad nr. 760910
(22) Inngitt 16.03.76
(23) Løpedag 16.03.76

(41) Alment tilgjengelig fra 21.09.76
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.12.81
(30) Prioritet begjært 19.03.75, Bulgaria, nr. 29367

(54) Oppfinnelsens benevnelse Kopolymer av umettede aromatiske forbindelser.

(71)(73) Søker/Patenthaver KOLOPHONEN SAVOD "KRISTALL",
Velingrad,
Bulgaria.

(72) Oppfinner
IVAN STOJANOV SARBOV, Sofia,
STILIJAN PETKOV PENTSCHEV, Sofia,
LJUBOMIR ANTSCHEV FILIPOV, Sofia,
TRAJAN BORISSOV HRISTOV, Sofia,
VELISLAV HRISTOV VATOV, Velingrad,
GEORGI ANGELOV BELITSCHINOV, Velingrad,
alle: Bulgaria.
(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

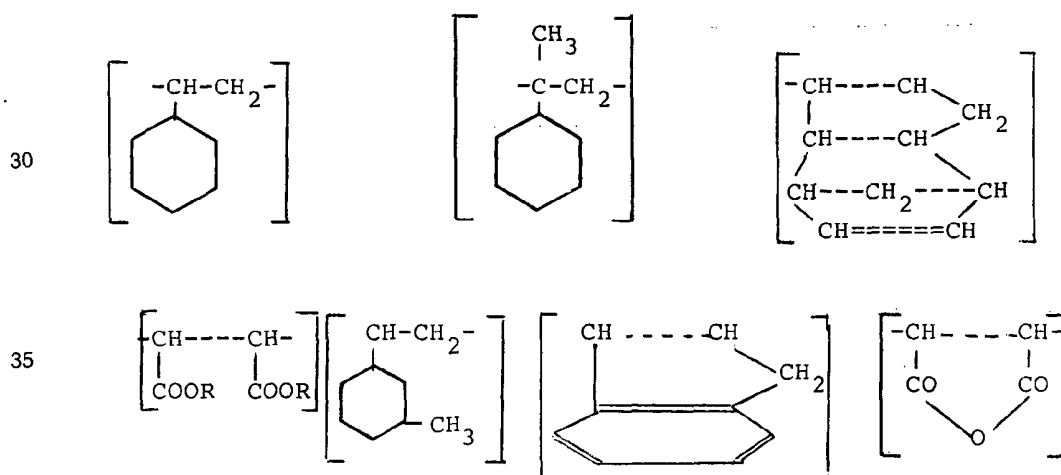
(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår en kopolymer av umettede aromatiske forbindelser, egnet for oppnåelse av et limstoff for papirindustrien.

Det er kjent fremgangsmåte for å oppnå modifiserte hydrokarbonharpikser som er godt egnet for fremstilling av limstoff for papirindustrien ved maleinisering av et hydrokarbonharpiks av den alifatisk-aromatiske type, hvilken harpiks oppnås ved kopolymerisering av olefiniske og vinylaromatiske hydrokarboner. På basis av det maleinisererte harpiks er det mulig å oppnå et vannoppløselig limstoff ved forsåpning kun med kaliumhydroksyd, men ikke med natriumhydroksyd. Limingsevnen for limstoffet ifølge Cob-metoden (ved 80°C og en mengde limstoff i forhold til massen på 1%) ligger innen området 31,8-33,1 sek.

Manglene ved de kjente fremgangsmåter er at det for oppnåelse av et godt maleinisert hydrokarbonharpiks som er godt egnet for vannoppløselig limstoff av høy kvalitet benyttes to fraksjoner: en olefinisk og en vinylaromatisk. Fremgangsmåten gjennomføres i to trinn og for fremstilling av et vannoppløselig limstoff kan kun det dyre kaliumhydroksyd benyttes.

Gjenstanden for foreliggende oppfinnelse er en kopolymer av aromatiske forbindelser, og det vesentlige ved oppfinnelsen er at kopolymeren som oppnås fra umettede aromatiske forbindelser inneholder følgende statistisk fordelte periodiske grupper:



der R kan være hydrogen, natrium eller kalium. Den siste gruppen i kopolymeren kan være et hvilket som helst av følgende monomere molekyler: inden, m-vinyltoluen, alfa-metylstyren, styren, dicyklopentadien og maleinsyreanhydrid, og oppfinnelsen karakteriseres ved at kopolymeren er fremstilt ved kopolymerisering mellom en fraksjon (C_9^+ -fraksjon) inneholdende 2,8 til 3,7 vekt-% styren, 4,4 til 6,0 vekt-% alfa-metylstyren, 15,0 til 18,0 vekt-% vinyltoluen, 12,8 til 18,0 vekt-% inden, 4,2 til 5,3 vekt-% dicyklopentadien og som rest xylener, etyltoluen, pseudocumen, inden og andre stoffer og med et kokeområde fra 150-200°C med maleinsyreanhydrid ved atmosfærisk trykk og en temperatur av 40-100°C i nærvær av Lewis-syrer som katalysator.

De ovenfor angitte strukturegenskaper for kopolymeren er fastslått på basis av de utførte undersøkelser.

Ifølge gasskromatografisk analyse av den opprinnelige aromatiske fraksjon C_9^+ (150-200°C) og av de ikke-omsatte hydrokarboner etter separering av kopolymeren, er det foreslått at de basis-monomermolekyler som tar del i kopolymeriseringen er som følger: inden, m-vinyltoluen, alfa-metylstyren, styren, dicyklopentadien. På basis av molekylvekten bestemt ifølge den kryoskopiske metode og på basis av gasskromatografisk analyse av C_9^+ -fraksjonen (150-200°C) og de ikke-omsatte hydrokarboner er det fastslått at makromolekylene av kopolymeren inneholder fra 7-11 monomergrupper der de ovenfor angitte komponenter deltar i følgende antall: inden opptil 4, m-vinyltoluen opptil 3, dicyklopentadien, alfa-metylstyren og styren opptil 2.

På basis av infrarød spektroskopi av det sure harpiks er det fastslått at maleinsyreanhydridet deltar i makromolekylet og at dette anhydrid i 40-60% av makromolekyler foreligger med brutt ring og i 60-40% med en komplett ring.

På basis av infrarød spektroskopi, av bromtallet og av molekylvekten for kopolymeren er det fastslått at det har en umettet karakter. Dobbeltbindingene skyldes endegruppene og dicyklopentadienet.

En kopolymer av umettede aromatiske forbindelser, godt egnet for fremstilling av et limstoff med høy kvalitet for papirindustrien, kan oppnås ved kopolymerisering av C_9^+ -frak-

sjonen ($150-200^{\circ}\text{C}$) og maleinsyreanhydrid under atmosfærisk trykk og et temperaturområde innen $40-100^{\circ}\text{C}$ under anvendelse av en Lewis-syrekatalysator i en mengde på $0,3-3\%$ i forhold til C_9^+ -fraksjonen og et forhold mellom maleinsyreanhydrid og C_9^+ -fraksjonen på opptil 50% og en reaksjonstid på $1-3$ timer. De således oppnådde kopolymerer i de forskjellige forsøk representerer et termoplastisk harpiks av aromatisk type med følgende fysikalsk-kjemikalske egenskaper:

1. Molekylvekt fra $8 \cdot 10^2 - 12 \cdot 10^2$ ifølge den kryoskopiske metode.
2. Mykningstemperatur fra $70-100^{\circ}\text{C}$ (kule-ringmetoden).
3. Farge ifølge iodskalaen fra $100-636$.
4. Bromtall fra $25-35$.
5. Syretall, mg KOH/g, over 35 .
6. Tenningstemperatur over 230°C .

De oppnådde kopolymerer forsåpes med natrium- eller kaliumhydroksyd uavhengig eller i nærvær av kolofen og i hvert tilfelle oppnås det vannoppløselige limstoffer med en limings-evne, bestemt i henhold til Cob-metoden ved 80°C og i en mengde på 1% i forhold til massen, innen området $30-33$ sek.

Den anvendte C_9^+ -fraksjon ($150-200^{\circ}\text{C}$) for kopolymeriseringen med maleinsyreanhydrid har som nevnt følgende kjemisk-fysikalske egenskaper:

1. Tetthet fra $0,874-0,937 \text{ g/cm}^3$.
2. Molekylvekt fra $121-138$.
3. Bromtall fra $82-120$.
4. Gasskromatografisk analyse:
 - styren fra $2,8-3,7\%$.
 - alfa-metylstyren fra $4,4-6\%$.
 - vinyltoluener fra $15-18\%$.
 - inden fra $12-18\%$.
 - dicyklopentadien fra $4,2-5,3\%$.

Resten består av xylener, etyltoluener, pseudocumen, inden og andre uidentifiserte forbindelser.

Fordelene ved det oppnådde kopolymer er at det er av den aromatiske type (kun C_9^+ -fraksjonen benyttes) med meget gode limingsegenskaper. Hva angår fremstillingen utelukkes det et trinn sammenlignet med andre kjente metoder og ved fremstil-

145473

4

lingen kan det også benyttes natriumhydroksyd, noe som er mere tilgjengelig enn kaliumhydroksyd. Dette kopolymer erstatter på likeverdig måte det over hele verden sjeldne og dyre naturlige kolofen (naturharpiks) ved fremstilling av limingsmidler
5 for papirindustrien.

De følgende eksempler skal mer i detalj belyse foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1

300 g av C_9^+ -fraksjonen og 60 g maleinsyreanhydrid
10 tilsettes til en 1-liters trehalskolbe utstyrt med et røreverk, et termometer og en volumetrisk sylinder. Kopolymeriseringen gjennomføres med 50 g kompleks katalysator (med et $AlCl_3$ -innhold på 2,5 g) ved en temperatur på $60^\circ C$ i 1 time. Katalysatorkomplekset fremstillet fra aluminiumklorid og et aromatisk oppløsningsmiddel under tilsetning av en på forhånd bestemt mengde
15 vann. Katalysatoren dekomponeres ved hjelp av 100 g vann og det dannes to sjikt, et lavere vannsjikt og et øvre harpikssjikt. Fra harpikssjiktet oppnås etter fordamping av ikke-omsatte hydrokarboner det maleiniserde hydrokarbonharpiks hvis karakteristiske egenskaper er vist i tabell 1.
20

Eksempel 2

Som i eksempel 1, men ved en temperatur på $50^\circ C$ i 2 timer.

Eksempel 3

25 Som i eksempel 1, men ved bruk av 100 g maleinsyreanhydrid og en katalysator av borfluorid i 3 timer.

Eksempel 4

Som i eksempel 1, men under anvendelse av 80 g maleinsyreanhydrid og 6,0 g katalysatorkompleks med et $AlCl_3$ -
30 innhold på 3 g i 2 timer.

Eksempel 5

Som i eksempel 1, men ved bruk av katalysator av titantetraklorid ved en temperatur på $45^\circ C$ uten anvendelse av kolofen ved forsåpningen.

35 Eksempel 6

Som i eksempel 1, men under anvendelse av 4,5 g av katalysatorkomplekset med et $AlCl_3$ -innhold på 2,25 g ved en temperatur på $65^\circ C$ i 3 timer.

Eksempel 7

Prøver av hver harpiks, oppnådd ifølge de ovenfor angitte eksempler, forsåpes med 45% natriumhydroksyd eller 45% kaliumhydroksyd. Limingsevnen for det oppnådde limstoff undersøkes ifølge Cob-metoden ved 80°C under en limstoffmengde i forhold til massen på 1%. De oppnådde resultater er angitt i tabell 2.

TABELL 1

Eks. nr.	Egenskaper	Enhet	Eksempler					
			1	2	3	4	5	6
1.	Molekylvekt		950	900	1040	1100	950	980
2.	Syretall	mg KOH/g	35,7	76,5	90,6	90,6	38,5	63,6
3.	Bromtall	g Br/100	30,0	28,0	30,0	32,0	26,0	30,0
4.	Mykningstemperatur (kule-ring-metoden)	°C	80	75	82	85	76	78
5.	Farge ifølge iodskalaen		250	300	200	200	300	400
6.	Tenningstemperatur	°C	230	235	240	240	230	235

TABELL 2

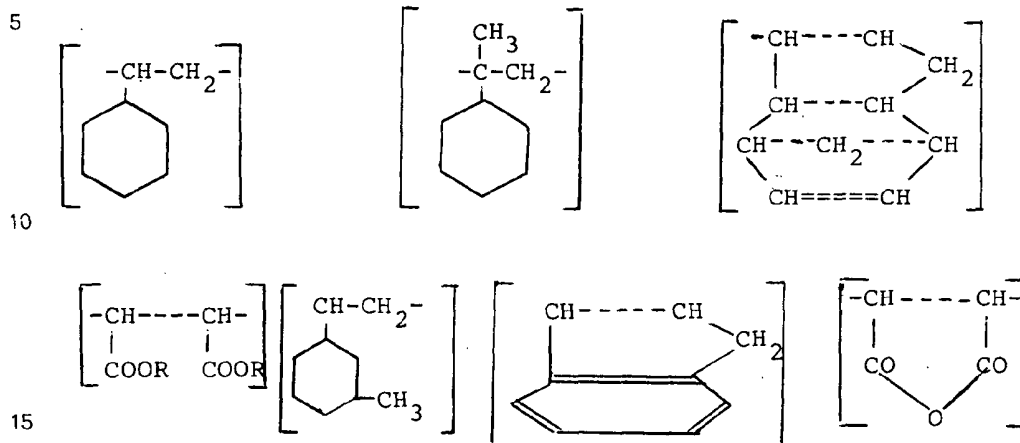
Harpiks oppnådd ifølge eksempel nr.	Limingsevne ifølge Cob-metoden ved 80°C og en mengde på 1% limstoff i forhold til massen (sek.)	
	Liming med natriumhydroksyd	Liming med kaliumhydroksyd
1	32,5	32,0
2	31,0	30,5
3	30,5	30,0
4	30,0	30,0
5	32,0	31,0
6	31,5	31,5

145473

6

P a t e n t k r a v

Kopolymer av umettede aromatiske forbindelser med følgende statistisk fordelte grupper:



der R kan være hydrogen, kalium eller natrium med endegrupper av rester av inden, m-vinyltoluen, alfa-metylstyren, dicyklopentadien, styren og maleinsyreanhydrid og med en kryoskopisk målt molekylvekt fra $8 \cdot 10^2$ - $12 \cdot 10^2$, fortrinnsvis for anvendelse som limingsmiddel i papirindustrien, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fremstilt ved kopolymerisering mellom en fraksjon inneholdende 2,8-3,7 vekt-% styren, 4,4-6,0 vekt-% alfa-metylstyren, 15,0-18,0 vekt-% vinyltoluen, 12,8-18,0 vekt-% inden, 4,2-5,3 vekt-% dicyklopentadien og som rest xylene, etyltoluen, pseudocumen, inden og andre stoffer, med maleinsyreanhydrid ved atmosfærisk trykk og en temperatur innen området $40-100^{\circ}\text{C}$ i nærvær av en Lewis-syrekatalysator.

30

35