RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 498 610**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) N° **81 01575**

(54) **Procédé d'obtention de résines polymères à base de pétrole.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 08 F 240/00, 238/02.**

(22) Date de dépôt..... 28 janvier 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 30-7-1982.

(71) Déposant : INSTITUT NEFTEKHIMICHESKIKH PROTSESSOV IMENI AKDADEMIKA Ju. G. MAMEDALIEVA AKADEMII NAUK AZERBAIDZHANSKOI SSR, résidant en URSS.

(72) Invention de : M. O. A. Sakhib, S. Aliev Vagab, I. O. G. Arif, T. A. Gadzhiev, G. S. Safiulin, E. F. Blits et E. P. Mavrin.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne la synthèse pétrochimique et, plus précisément, un procédé d'obtention de résines polymères à base de pétrole qui trouveront une large application dans les industries de la peinture et de vernis, des pneumatiques, d'articles en caoutchouc vulcanisé, dans l'industrie papetière et l'industrie de panneaux de copeaux de bois.

Les résines polymères à base de pétrole obtenues à partir de produits liquides de la pyrolyse de la matière première pétrolière sont des matériaux filmogènes efficaces pour des revêtements isolants et résistant à la corrosion. Elles remplacent avec succès les huiles végétales alimentaires utilisées dans l'industrie des peintures et de vernis. Ces résines, grâce à leur réactivité élevée, peuvent être employées avec succès dans des compositions thermoréactives polymères, en tant que liant dans la production de matières plastiques armées et chargées, et agents ramollissants des caoutchoucs.

Actuellement, on connaît des procédés d'obtention de résines à base de pétrole par polymérisation de fractions alcénique, arylalcénique, diénique, cyclodiénique de produits liquides résultant de la pyrolyse de la matière première hydrocarbonée, à des températures non supérieures à 900°C, de préférence à 700-830°C (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3362939, 1968 ; brevet Français n° 1536467, 1968 ; brevet Japonais n° 3173, 1971).

A une température non supérieure à 900°C, les produits liquides de pyrolyse soit ne contiennent pas d'hydrocarbures acétyléniques, soit ne les renferment qu'à raison de 0,2 % en masse. La polymérisation des fractions alcénique, arylalcénique, diénique, cyclodiénique renfermées dans les produits liquides de pyrolyse s'effectue à des températures élevées, en présence d'amorceurs radicalaires et de catalyseurs de Friedel et Crafts (cf. V.S. Aliev, N.B.

Altman "Les résines synthétiques à base de la matière première pétrolière", Edt. "Khimia", Moscou, 1965, p. 89).

Les résines obtenues à partir des fractions alcénique, arylalcénique, diénique, cyclodiénique des produits liquides de pyrolyse, indépendamment de la polymérisation, sont caractérisées par un lent séchage, une faible dureté, une fragilité, une adhérence insuffisamment élevée à différents supports. Afin d'améliorer le séchage des revêtements, on y ajoute, dans certains cas, des agents siccatifs onéreux (accélérateurs de séchage, à savoir des naphténates, les stéarates métalliques, dans d'autres cas, on leur fait subir un traitement supplémentaire, par exemple, on les compacte. Toutefois, pour un séchage complet dans les conditions ordinaires, on a besoin de 24 à 72 heures.

Les revêtements à base de résines obtenues à partir des fractions arylalcéniques, telles que les fractions styrénique (passant entre 130 et 160°C), styrène-indénique (passant entre 110 et 190°C), indénique (passant entre 160 et 190°C), sèchent plus vite (en 15-20 heures), toutefois ils ont une fragilité élevée. Ils ne sont pas élastiques et se détruisent sous une charge de choc minimale. Ils ne possèdent pas d'adhérence au métal, au bois, au verre, au béton. De ce fait, les résines arylalcéniques, avant l'emploi, sont généralement plastifiées avec les plastifiants onéreux (phtalate de dibutyle, caoutchouc chloré à la paraffine). Les résines arylalcènedièn ecyclodiéniques diffèrent des résines arylalcéniques par une meilleure adhérence à divers matériaux, par une élasticité, une résistance au choc. En même temps, les résines arylalcènedièn ecyclodiéniques sèchent lentement et exigent l'emploi d'accélérateurs de séchage. Les revêtements préparés à partir de ces résines possèdent une faible dureté. Ce fait est caractéristique pour les résines obtenues à partir de fractions oléfine-dièn ecyclodiéniques.

On connaît des procédés d'obtention de résines polymères à base de pétrole, par polymérisation catalytique de fractions des produits liquides de pyrolyse en présence

de chlorure d'aluminium, de trifluorure de bore, d'acide sulfurique et d'autres catalyseurs acides.

En effet, on connaît un procédé de production de résines hydrocarbonées "bétaprène" par oligomérisation de fractions insaturées en $C_5$ et en $C_8$-$C_{10}$ des produits de la pyrolyse, en présence de catalyseur, à savoir le trifluorure de bore (Documents de la conférence de coordination sur les questions du traitement complexe des produits liquides de la pyrolyse. VNIIoléfine, 12-14 Décembre 1977, Bakou).

Le processus comprend les stades suivants :

1. Isolement des fractions en $C_5$ et en $C_8$-$C_{10}$ dans les produits de la pyrolyse.

2. Elimination d'une partie de l'isoprène, du cyclopentadiène et du styrène soit par un traitement thermique, soit par une purification acide des fractions de départ.

3. Elimination de l'humidité et des composés acétyléniques.

4. Polymérisation de la matière première préalablement purifiée par le trifluorure de bore, en l'absence d'oxygène de l'air.

5. Décomposition et élimination du catalyseur.

6. Lavages à l'eau et à l'alcali du produit d'oligomérisation.

7. Isolement des résines hydrocarbonées à partir du produit d'oligomérisation par distillation des hydrocarbures non polymérisés.

Le processus est assez sensible aux hydrocarbures tels que l'isoprène, le cyclopentadiène, le styrène, le dicyclopentadiène, et pour cette raison, la teneur en ces hydrocarbures de la matière première est limitée. En outre, la matière première ne doit pas renfermer d'humidité, de composés acétyléniques. Tous les stades sont réalisés en discontinu. Le rendement en résines calculé par rapport aux hydrocarbures insaturés de la matière première ne dépasse pas 50 % en masse. Les résines obtenues sont utili-

sées à titre d'additifs aux huiles végétales polymérisées dans la production des peintures polymères à huile.

On connaît un procédé d'obtention de résines polymères à base du pétrole (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3334061) par polymérisation de la fraction passant entre 10 et 230°C des produits de la pyrolyse en présence de catalyseurs de Friedel et Crafts (chlorure d'aluminium, etc).

Le processus indiqué comprend également les stades de purification de la matière première, de décomposition et d'élimination du catalyseur, de lavage du produit d'oligomérisation. On attache une importance particulière à l'élimination du cyclopentadiène dont la présence dans la matière première à raison de 2 % conduit à l'obtention de polymères insolubles.

Le rendement en résines, calculé par rapport aux hydrocarbures insaturés de la matière première, ne dépasse pas 50 % en masse.

On connaît un procédé d'obtention de résines polymères à base de pétrole (brevet du Japon n° 45-50838, 1970) prévoyant à la différence des processus décrits ci-dessus, la présence dans la matière première de diènes et de cyclodiènes. Dans le processus indiqué, grâce à l'emploi en tant que catalyseur de 1 mole d'halogénure métallique et de 0,2 à 3 moles de composés organiques contenant de l'azote et de l'oxygène, on arrive à prévenir la formation des polymères "réticulés" insolubles et indésirables à partir des diènes et des cyclodiènes.

La matière première est constituée de fractions bouillant entre 20 et 280°C et contenant, comme indiqué ci-dessus, des diènes et des cyclodiènes. La polymérisation est réalisée à une température de 30 à 80°C pendant 5 à 15 heures. La quantité d'halogénure métallique est de 0,4 à 5 % en masse par rapport à la matière première. Après la polymérisation, le produit de polymérisation subit un traitement par un alcali et un lavage avec l'eau. On chasse ensuite par distillation à partir du produit de polymérisa-

tion les hydrocarbures non polymérisés, les oligomères volatils et on obtient des résines ayant un point de ramollissement de 40 à 72°C et une masse moléculaire de 900 à 1200. Le rendement en résines est de 45 à 55 % en masse, calculé par rapport aux hydrocarbures insaturés de la matière première.

Le procédé indiqué est caractérisé par une technologie compliquée, par la présence de déchets, une pollution des eaux résiduaires, par un rendement faible en produit visé.

En outre, les résines obtenues ont une insaturation limitée et, par conséquent, une faible vitesse de polymérisation tridimensionnelle oxydante dans les revêtements. Les revêtements constitués à partir de ces résines sèchent mal, ils ont des indices physico-mécaniques bas. De ce fait, on utilise ces résines à titre d'additifs aux huiles végétales polymérisées et à d'autres compositions polymères.

On connaît également un procédé d'obtention de résines polymères à base de pétrole par polymérisation amorcée de la fraction alcénylaromatique passant entre 110 et 190°C des produits liquides résultant de la pyrolyse de la matière première de pétrole à des températures de 700 à 830°C (certificat d'auteur de l'URSS n° 138377, 1960).

On obtient des résines à base de pétrole à partir de la fraction passant entre 110 et 190°C et contenant des arylalcènes (styrène et méthylstyrène : 25 à 36 % en masse, indène et méthylindène : 20 à 35 % en masse) et des hydrocarbures aromatiques en $C_8$ à $C_9$ : 30 à 39 % en masse. Les composés acétyléniques sont absents.

La polymérisation de la fraction passant entre 110 et 190°C s'effectue à une température de 80 à 140°C pendant 70 à 120 heures, en utilisant à titre d'amorceur 1,5 à 2 % en masse (calculé par rapport à la fraction passant entre 110 et 190°C) d'hydroperoxyde de cumène ou d'autres peroxydes organiques. Par distillation des hydrocarbures

non polymérisés ou par précipitation dans l'heptane ou dans l'éther de pétrole on obtient, en calculant par rapport à la fraction bouillant à 110-190°C, 20 à 30 % en masse de résines à base de pétrole présentant des copolymères de 70 à 80 % en masse de styrène et de 20 à 30 % en masse de méthylstyrène et d'indène. Ces résines (masse moléculaire 15000-40000, point de ramollissement 130-140°C) ne renferment pas de liaisons éthyléniques réactives dans la macromolécule et, de ce fait, elles ne sont pas capables d'une polymérisation tridimensionnelle oxydante avec participation de l'oxygène de l'air. Après un chauffage prolongé à une température de 180 à 300°C dans l'air, ces résines restent thermoplastiques. Les résines indiquées sont caractérisées par leur fragilité, une mauvaise adhérence au métal, verre, bois, béton. Les revêtements constitués à partir de ces résines ne résistent pas au choc, ils ne sont pas élastiques. Ces résines sont solubles dans des solvants aromatiques toxiques. Elles sont faiblement compatibles ou complètement incompatibles avec les huiles végétales et n'entrent pas en réactions chimiques avec celles-ci. De cette façon, le procédé donné se caractérise par une polymérisation prolongée (70-120 heures) aboutissant à une augmentation de l'équipement nécessaire, par un faible rendement en résines à base de pétrole : 20 à 30 % en masse par rapport à la matière première (fraction bouillant à 110-190°C), ce qui est égal au plus à 50 % de la teneur en arylalcènes de la matière première ; par une mauvaise qualité des résines obtenues (absence de pouvoir de polymérisation oxydante, de compatibilité avec les huiles végétales, d'adhérence à divers supports, présence d'une fragilité élevée, etc).

On s'est proposé de mettre au point un tel procédé d'obtention de résines polymères à base de pétrole par sélection des produits liquides de la pyrolyse qualitativement nouveaux qui permettrait d'augmenter le rendement en produit visé avec une amélioration simultanée de ses propriétés physico-chimiques.

La solution consiste en un procédé d'obtention de résines polymères à base de pétrole par polymérisation radicalaire des produits liquides de la pyrolyse, dans lequel, suivant l'invention, on soumet à la polymérisation radicalaire les produits liquides de la pyrolyse contenant de 5 à 39 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène ou de leurs mélanges.

Dans le procédé proposé, grâce à la mise en oeuvre de produits liquides de la pyrolyse contenant 5 à 39 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène ou de leurs mélanges, on obtient une insaturation élevée des résines obtenues et leur réactivité élevée dans les conditions de polymérisation tridimensionnelle oxydante et de synthèse diénique est analogue à celle des huiles insaturées, ce qui assure l'obtention de revêtements de peinture et de vernis préparés à partir de ces composés ayant des propriétés physico-mécaniques améliorées.

Il est avantageux, afin d'améliorer la qualité des résines obtenues et d'élargir la base de la matière première, d'utiliser les produits d'une pyrolyse réalisée à une température de 1200 à 1600°C, contenant 7 à 39 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène, soit un mélange de produits de pyrolyse réalisée à une température de 1200 à 1600°C et à une température de 750 à 850°C contenant 5 à 22 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques, soit les produits de la pyrolyse réalisée à une température de 750 à 850°C en mélange avec des comonomères des dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène.

La mise en oeuvre de produits liquides de pyrolyse qui n'étaient pas auparavant utilisés et polluaient l'air, permet d'assurer une dépollution de l'environnement.

Il est préférable de réaliser la polymérisation à une température de 80 à 250°C, soit à la température de 140°C en un seul stade en présence d'un mélange d'amorceurs tels que l'hydroperoxyde de cumène ou le peroxyde de dit-butyle, soit à la température de 140°C en deux stades en présence d'amorceurs, par exemple d'un composé peroxyde organique ou

de l'acide dinitriloazobis-isobutyrique, soit en trois stades, on effectue alors la polymérisation à la température de 240°C et aux deux stades subséquents à la température de 140°C en présence d'amorceurs mentionnés avec isolement du produit visé après chaque stade.

La polymérisation réalisée en deux ou trois stades avec isolement des résines après chaque stade, le maintien du régime de température indiqué, l'emploi des amorceurs organiques radicalaires permettent d'obtenir des rendements élevés en résines et de conserver leur structure linéaire, ce qui est impossible dans les procédés connus.

Dans le procédé proposé sont absents les stades de purification de la matière première, d'élimination du catalyseur, la corrosion de l'équipement, les déchets et les eaux résiduaires polluées. Le rendement en résines polymères à base de pétrole est de 1,5 à 1,7 fois plus élevé et leur insaturation est de 1,3 à 2 fois plus forte par rapport aux procédés connus. Les résines sont caractérisées par une couleur claire et des propriétés physico-mécaniques améliorées dans les revêtements.

Le procédé proposé se réalise comme suit :

A partir des produits obtenus à la suite de la pyrolyse à haute température (1200-1600°C) de la matière première hydrocarbonée, par exemple, de la fraction pentane-hexane de pétrole, on isole par rectification les fractions en $C_5$ à point d'ébullition de 20 à 65°C, les fractions en $C_6$ et $C_7$ à point d'ébullition de 65 à 130°C et les fractions en $C_8$ et $C_9$ à point d'ébullition de 130 à 190°C.

Le rendement et la composition hydrocarbonée des fractions passant entre 20 et 65°C, 65 et 130°C, 130 et 190°C des produits de la pyrolyse à haute température (1200-1600°C) de la fraction pentane-hexane du pétrole sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

| Indices | Fraction (20-65°C) $C_5$ | Fraction (65-130°C) $C_6$-$C_7$ | Fraction (130-190°C) $C_8$-$C_9$ | Résidu polymère, plus de 190°C |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Rendement calculé sur les produits liquides de la pyrolyse, % en masse | 4,5-5,5 | 72-77,5 | 13-16 | 5-6,5 |
| Composition en hydrocarbures, % en masse : | | | | |
| vinylacétylène | 2,2 | | | |
| amylènes | 2,0-6,0 | | | |
| méthylvinylacétylène | 14,2-18,2 | | | |
| isoprène | 24,0-37,0 | | | |
| pipérylène | 20,1-17,1 | | | |
| cyclopentadiène | 18,4-15,0 | | | |
| diméthylvinylacétylène | 3,6-7,0 | 0,1-0,2 | | |
| éthylvinylacétylène | - | 0,3-0,5 | | |
| benzène | - | 84,2-87,5 | 0,6-1,1 | |
| toluène | - | 10,0-13,5 | 7,8-12,6 | |
| éthylbenzène | - | 0,2-0,7 | 0,6 | |
| méta-, paraxylènes | - | 1,0 | 1,4-2,2 | |
| orthoxylène | - | 0,2 | 0,9-1,3 | |
| styrène | - | traces | 39,6-40,6 | |
| phénylacétylène | - | traces | 32,2-38,9 | |
| α-méthylstyrène | | | | |
| dicyclopentadiène | - | - | 2,4-4,2 | |
| vinyltoluène | - | - | 0,8 | |
| indane | - | - | 0,2-0,4 | |
| indène | - | - | 3,5-4,8 | |
| hydrocarbures non identifiés | 1,5 | 0,2 | 1,0-1,3 | |
| dérivés de l'acétylène | 20,0-27,4 | - | 32-39 | |

On constate que les fractions (20-65°C) outre les diènes, le cyclopentadiène renferment 20-27 % en masse de vinyl-, méthylvinyl- et diméthylvinylacétylène, les fractions (130-190°C) outre le styrène, l'α-méthylstyrène, le vinyltoluène et l'indène contiennent 32-39 % de phénylacétylène. La fraction intermédiaire (65-130°C) est constituée de 84-97 % en masse de benzène et de 10-13,5 % en masse de toluène.

On soumet à une polymérisation amorcée ou thermique les fractions (20-65°C), les fractions (130-190°C) et les fractions (65-130°C) des produits de la pyrolyse à haute température (1200-1600°C) ainsi que leurs mélanges entre elles et avec des fractions insaturées (20-65°C ; 130-190°C; 20-190°C) des produits liquides résultant de la pyrolyse de la matière première hydrocarbonée en régime éthylénique à température moyenne (750-850°C). La matière première pour la polymérisation doit contenir 5 à 39 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène (le divinylacétylène, le phénylacétylène, etc).

Il est possible d'utiliser les produits de la pyrolyse réalisée à une température de 750-850°C en mélange avec des comonomères des dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène isolés à l'état pur.

La polymérisation des fractions (20-65°C, 130-190°C et 65-130°C) des produits de la pyrolyse à haute température ou de leurs mélanges avec les fractions (20-65°C, 130-190°C, 65-130°C) des produits résultant de la pyrolyse à température moyenne s'effectue thermiquement et/ou en présence de 0,5 à 5 % en poids d'amorceurs radicalaires à une température de 80 à 250°C, à une pression de 1 à 15 bars, pendant 15-30 heures dans un réacteur à colonne fonctionnant sous un régime de déplacement continu ou dans un réacteur à action périodique doté d'un dispositif de brassage.

Afin d'obtenir des rendements élevés en résines à base de pétrole, la polymérisation est effectuée en plusieurs stades avec isolement des résines après chaque stade.

Ainsi, les produits de la pyrolyse sont polymérisés en deux étapes : à la première étape, la polymérisation est réalisée en présence de 1,0 % en masse d'amorceur, notamment de peroxydes organiques, à la température de 140°C pendant 15 heures. Les hydrocarbures non polymérisés sont ensuite isolés par distillation sous vide et on les polymérise également à la température de 140°C pendant 15 heures en présence de 1,5 % de peroxyde organique, par rapport au poids des hydrocarbures non polymérisés à la première étape de la polymérisation.

Après distillation des hydrocarbures non polymérisés, on obtient à la seconde étape une quantité supplémentaire de résines. Par rapport à la quantité totale de résines obtenues, à la première étape, on obtient 80 % et à la seconde étape 20 %.

La polymérisation en trois étapes des fractions des produits de la pyrolyse est réalisée d'après le régime suivant.

La première étape (sans amorceur) s'effectue à la température de 240°C pendant 10 heures.

La deuxième étape s'effectue en présence de 0,5 % en masse de peroxyde de butyle tertiaire à la température de 140°C pendant 10 heures.

La troisième étape se réalise en présence de 0,5 % en masse de peroxyde de butyle tertiaire, à la température de 140°C pendant 10 heures.

Après chaque étape, on sépare les résines obtenues et on obtient au total 75 % en masse de résines calculés par rapport au mélange de départ.

L'isolement des résines à base de pétrole se fait par distillation sous vide des hydrocarbures non polymérisés ou à l'aide de vapeur d'eau surchauffée à une température de 160 à 250°C.

Le rendement en résines à base de pétrole, en fonction des conditions de polymérisation et de la composition de la matière première est de 15 à 85 % en masse, calculé sur la matière première. Point de ramollissement : 50 à

100°C, masse moléculaire 1000-5000, viscosité intrinsèque : 0,02 à 0,05.

Les dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène contenus dans les produits liquides de la pyrolyse utilisés dans le procédé de l'invention participent à la polymérisation en tant que comonomères modificateurs et régulateurs de la masse moléculaire.

Les régulateurs de masse moléculaire connus (dérivés halogénés hydrocarbonés, composés sulfuriques, etc) participent seulement à la réaction de transfert, à la réaction de rupture de chaîne et se trouvent invariablement aux extrémités de la chaîne polymère. A la différence de ces régulateurs, les dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène, tout en étant les comonomères, participent à la réaction de croissance de la chaîne et, en définitive, se trouvent non seulement aux extrémités de la chaîne, mais dans la chaîne polymère elle-même, en exerçant une influence modifiante sur les propriétés des résines.

La présence des dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène dans la matière première employée permet d'obtenir une classe principalement nouvelle de résines à base de pétrole contenant dans la chaîne polymère des systèmes conjugués de doubles liaisons hautement réactifs qui confèrent à la résine à base de pétrole une haute réactivité et assurent sa transformation en polymère tridimensionnel avec participation non seulement de la réaction de polymérisation oxydante, mais également de la réaction de synthèse diénique.

Les revêtements à base de résines possédant des systèmes conjugués de doubles liaisons dépassent sensiblement les revêtements obtenus à partir des résines à base de pétrole ordinaires, quant à la vitesse de polymérisation tridimensionnelle, les propriétés physico-mécaniques, la résistance à l'eau, aux acides, aux alcalis, aux intempéries et d'autres caractéristiques.

En outre, les nouvelles résines sont bien solubles dans le white spirit, ainsi que dans l'heptane, l'octane,

dans les hydrocarbures naphténiques. Le white spirit, comme solvant aliphatique faiblement toxique, ainsi que le solvant naphta sont largement utilisés dans l'industrie de peintures et de vernis.

La bonne solubilité des résines obtenues dans les solvants aliphatiques s'explique par leur composition chimique et constitution particulières, notamment par leur structure ramifiée et la présence de systèmes conjugués diéniques dans la molécule.

Les résines sont bien solubles dans un mélange de 80-90 % en masse de white spirit et de 10-20 % en masse de solvant naphta ou de xylène.

Les revêtements préparés à partir des solutions à 40 % de résines sont caractérisés par :

Séchage hors poussière de 1 à 2 heures, séchage complet : 7 à 8 heures, élasticité : 1 mm, dureté : 0,40 à 0,60, résistance au choc : 490 N.cm, adhérence par entaille en réseaux (à partir de 25 réseaux, 23-25 restent intacts), résistance à l'eau à 30°C plus de 10 jours, résistance aux acides dans une solution à 10 % de HCl plus de 5 heures, résistance aux alcalis dans une solution à 5 % de NaOH : plus de 24 heures.

Pour comparaison, on donnera ci-dessous (tableau II) les indices du rendement, des propriétés chimiques, physico-mécaniques des résines polymères à base de pétrole et de revêtements préparés à partir de ces résines selon le procédé de l'invention et du procédé connu (certificat d'auteur de l'URSS n° 138377).

TABLEAU II

| Indices | Procédé selon certificat d'auteur de l'URSS N° 138377 | Procédé proposé | |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Matière première | Fractions (110-190°C) du produit, de la pyrolyse de l'essence réalisée à 750-850°C | Fractions (130-190°C) du produit, de la pyrolyse de l'essence réalisée à 1200-1600°C | Mélange de 50 parties en poids de la fraction 130 à 190°C des produits de la pyrolyse réalisée à 1200-1600°C et de 50 parties en poids de fraction 130-190°C de la pyrolyse de l'essence réalisée à 750-850°C |
| Teneur en phénylacétylène de la matière première, % en masse | néant | 39 | 19,5 |
| Durée de la polymérisation, h | 70 | 30 | 30 |
| Rendement en résines à base du pétrole calculé par rapport à la matière première, % en masse après la polymérisation à un seul stade | 30 | 68,5 | 52,3 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| après la polymérisation à deux stades | 38,5 | 85,6 | 65,5 |
| Propriétés des résines : | | | |
| masse moléculaire | 20 à 25 mille | 2 à 3 mille | 4 à 5 mille |
| Point de ramollissement, °C | 130-140 | 75 | 80-90 |
| Couleur sur l'échelle iodométrique | 18-20 | 18-20 | 18-20 |
| Indice d'iode | 1-2 | 120 | 61 |
| Solubilité maximale dans un mélange de 80 % de white spirit et de 20 % de solvant naphta, % en masse | 40 | 60 | 55 |
| Propriétés des revêtements à base de solutions à 40 % de résines : | | | |
| séchage à 30°C | | | |
| hors poussière, h | 4-5 | 1,5 | 2 |
| séchage complet, h | 18-20 | 7 | 8 |
| dureté au pendule | se détruit à l'essai | 0,5 | 0,5 |
| Elasticité, mm | "--" | 1 | 3 |
| Résistance au choc, N.cm | moins de 49 | 490 | 295 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| Adhésion selon l'entaille aux réseaux (25 réseaux restent intacts) | détruit complètement | 25 | 20 |
| Résistance à l'eau à 30°C (temps de début du trouble) h | 16-20 | plus de 240 | plus de 240 |
| Résistance aux acides dans une solution à 10 % de HCl | se détruit | invariable | invariable |
| Teneur en gel-fraction après 1,0 h de chauffage en l'air à 200°C, % en masse | néant | 60 | 45 |

On constate que la présence dans la matière première de phénylacétylène conduit à l'obtention de résines réactives à faible masse moléculaire qui diffèrent des résines obtenues à partir de la fraction arylalcénylique par le procédé connu, par une masse moléculaire plus faible, un point de ramollissement plus bas et par une solubilité plus élevée. Grâce à une réactivité élevée des motifs de phénylacétylène dans la macromolécule, les résines indiquées sèchent plus vite et forment des revêtements à dureté, élasticité, résistance au choc et à adhérence au métal, verre, bois plus élevés, ils sont plus stables à l'eau et aux réactifs chimiques.

Un avantage important du procédé revendiqué est un

rendement plus élevé en résines à base de pétrole.

De cette façon, le procédé proposé permet d'augmenter le rendement, d'élever sensiblement la réactivité et d'améliorer les propriétés physico-mécaniques et chimiques des résines obtenues et des revêtements préparés avec elles.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation concrète du procédé proposé.

EXEMPLE 1.

990 g de la fraction passant entre 130 et 190°C (contenant 30 % en masse de phénylacétylène) des produits de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane de l'essence et 10 g d'hydroperoxyde de cumène sont polymérisés à la température de 140°C pendant 15 heures dans un réacteur, en l'absence d'oxygène. On chasse ensuite par distillation sous vide les hydrocarbures non polymérisés, à une pression résiduaire de 0,5 à 1 mm de Hg et à une température de 30 à 120°C dans un autre réacteur dans lequel on introduit 5 g d'hydroperoxyde de cumène.

Le mélange du deuxième réacteur est polymérisé également à la température de 140°C, pendant 15 heures, et après distillation sous vide des hydrocarbures non polymérisés dans les conditions indiquées ci-dessus, on obtient au total 850 g (685 g au premier réacteur et 165 g au deuxième réacteur) de résines à base du pétrole (environ 85 % en masse calculé sur la matière première) ayant un point de ramollissement de 70°C, une masse moléculaire 2000, un indice d'iode 127. Les propriétés des revêtements obtenus à partir de solutions à 40 % de ces résines dans un mélange de 80 % de white spirit et de 20 % de solvant naphta sont les suivantes :

Séchage hors poussière : 1,5 h, séchage complet : 7 h, dureté : 0,5, élasticité : 1 mm, résistance au choc : 490 N.cm, adhérence : 25, résistance à l'eau : plus de 240 heures sans modification, résistance aux acides (solu-

tion à 10 % de HCl) : 5 heures sans changement, résistance aux alcalis (solution à 5 % de NaOH) : 24 heures invariable.

EXEMPLE 2.

Un mélange constitué de 495 g de la fraction 130 à 190°C du produit de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane et de 495 g de la fraction 130 à 190°C du produit de la pyrolyse à température moyenne (le mélange contient 19,5 % en masse de phénylacétylène) et de 10 g d'hydroperoxyde de cumène subit la polymérisation à deux étapes dans les conditions décrites à l'exemple 1, et on obtient 650 g (65 % calculé sur la matière première) de résines à base de pétrole ayant un point de ramollissement de 100°C, une masse moléculaire 5000, un indice d'iode 65.

Les propriétés des revêtements préparés à partir d'une solution à 40 % de résine dans un mélange de 80 % en masse de white spirit et de 20 % en masse de solvant naphta sont les suivantes :

Séchage hors poussière : 1,5 h, séchage total : 8h, dureté : 0,5, élasticité : 3 mm, résistance au choc : 295 N.cm, adhérence : 20 g, résistance à l'eau : 24 h sans changement, résistance aux acides (solution à 10 % de HCl): 5 h sans changement, tenue aux alcalis (solution à 5 % de NaOH) : 24 h sans changement.

EXEMPLE 3.

Un mélange de 740 g de la fraction 130 à 190°C et de 250 g de la fraction 20 à 65°C (contenant 36 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène, 29,2 % en masse de phénylacétylène, 0,7 % en masse de vinylacétylène, 1,8 % en masse de méthylvinylacétylène, 4,3 % en masse de diméthylvinylacétylène) du produit de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane de l'essence et de 10 g d'amorceur, à savoir de peroxyde de dit- butyle, est polymérisé dans un réacteur dynamique à colonne travaillant sous un régime d'écoulement, à la température de 140°C, le temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur étant de 24 heures. Après élimination des hydro-

carbures non polymérisés dans un évaporateur à pellicule liquide, fonctionnant en continu à une pression résiduelle de 5 à 10 mm de Hg et à une température de 30 à 100°C, on obtient 665 g (66,5 % en masse calculé sur la matière première) de résines ayant un point de ramollissement de 71°C, une masse moléculaire de 3500, un indice d'iode environ 342.

Les propriétés des revêtements obtenus comme décrit dans les exemples 1, 2, sont les suivantes :

Séchage hors poussière : 2 h, séchage total : 8 h, dureté : 0,4, résistance au choc : 415 N.cm, adhérence : 20, élasticité : 1 mm, résistance à l'eau, aux acides et aux alcalis comme dans les exemples 1, 2.

EXEMPLE 4.

Un mélange de 130 g de la fraction 130 à 190°C du produit de la pyrolyse à haute température de l'essence et de 870 g de la fraction 20 à 190°C du produit de la pyrolyse à température moyenne des gaz (le mélange contient 5 % en masse de phénylacétylène) subit une polymérisation à la température de 250°C, à la pression de 15 bars pendant 15 h, dans un réacteur fonctionnant en discontinu. Après la distillation sous vide des hydrocarbures non polymérisés, on obtient 295 g (29,5 % en masse calculé par rapport à la matière première) de résines ayant un point de ramollissement de 75°C, une masse moléculaire de 2500, un indice d'iode de 177.

Les propriétés des revêtements préparés à partir d'une solution à 40 % de résines dans le white spirit sont les suivantes :

Séchage hors poussière : 2 h, séchage complet : 8 h, élasticité : 1 mm, dureté : 0,4, résistance au choc : 390 N.cm, résistance à l'eau : 240 h sans modification, résistance aux acides (solution à 10 % de HCl) : 5 h sans modification, résistance aux alcalis (solution à 5 % de NaOH) : 24 h sans changement, adhérence : 25.

EXEMPLE 5.

Un mélange de 33 g de la fraction 20 à 65°C et de 97 g de la fraction 130 à 190°C des produits de la pyrolyse

à haute température de la fraction d'essence et de 870 g de la fraction 20 à 190°C du produit de la pyrolyse à moyenne température de l'essence (le mélange renferme 4,7 % en masse de phénylacétylène, 1,3 % en masse de méthylvinyl-, et diméthylvinylacétylène) est polymérisé à la température de 180°C pendant 15 heures dans un réacteur dynamique. On chasse ensuite par distillation les hydrocarbures non polymérisés dans un évaporateur à pellicule liquide, à l'aide de vapeur d'eau surchauffée. Les vapeurs des hydrocarbures sont condensées, séparées de l'eau, mélangées avec 50 g de perbenzoate de butyle et soumises à une seconde polymérisation à la température de 160°C pendant 15 heures. Après élimination des hydrocarbures non polymérisés dans l'évaporateur à pellicule liquide, on obtient au total 250 g (150 g à la première étape et 100 g à la seconde étape, 25 % en masse calculé par rapport à la matière première) de résines ayant un point de ramollissement de 50°C, une masse moléculaire de 2000, un indice d'iode 135.

Les propriétés des revêtements préparés à partir d'une solution à 40 % de résines dans le white spirit sont les suivantes :

Séchage hors poussière : 2 h, séchage total : 8 h, dureté : 0,4, élasticité : 1 mm, résistance au choc : 490 N.cm, adhérence : 25, résistance à l'eau : 240 h sans modification, résistance aux acides (solution à 10 % de HCl): 5 h sans changement, résistance aux alcalis (solution à 5 % de NaOH) : 24 h sans changement.

EXEMPLE 6.

Un mélange de 150 g de la fraction 20 à 65°C et de 350 g de la fraction 130 à 190°C de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane, de 100 g de la fraction 20 à 65°C et de 380 g de la fraction 130 à 190°C de la pyrolyse à température moyenne de l'essence (le mélange renferme 22 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène ; 16,8 % en masse de phénylacétylène, 3,8 % en masse de méthylvinylacétylène et 1,4 % en masse de dimé-

thylvinylacétylène) est polymérisé dans un réacteur en présence de 20 g d'acide dinitrilazo-bis-isobutyrique, à la température de 80°C pendant 10 heures. Le contenu du réacteur est ensuite refroidi et on introduit dans le réacteur 30 g de peroxyde de dit-butyle et on polymérise le mélange à la température de 160°C durant 10 heures. Après élimination par distillation sous vide des hydrocarbures non polymérisés, on obtient 575 g (environ 57 % en masse calculé sur la matière première) de résines ayant un point de ramollissement de 55°C, une masse moléculaire de 1200, un indice d'iode 145. Les propriétés des revêtements obtenus à partir d'une solution à 40 % de résines dans le white spirit sont identiques à celles des revêtements décrits dans l'exemple 5.

EXEMPLE 7.

Un mélange de 300 g de vinylacétylène, de 680 g de la fraction 130 à 190°C du produit de la pyrolyse à température moyenne des gaz est polymérisé en présence de 10 g d'hydroperoxyde de cumène et de 10 g de peroxyde de dit-butyle à la température de 140°C pendant 30 heures dans un réacteur dynamique. Après élimination par distillation des hydrocarbures non polymérisés, on obtient 650 g de résine ayant un point de ramollissement de 85°C, une masse moléculaire de 3800, un indice d'iode de 450.

Les propriétés des revêtements préparés à partir d'une solution à 40 % de résines dans le white spirit sont les suivantes :

Séchage hors poussière : 1,5 h, séchage complet : 7 h, dureté : 0,6, élasticité : 3 mm, résistance au choc : 415 N.cm, adhérence : 23, résistance à l'eau : 240 h sans modification, tenue aux acides (dans une solution à 10 % de HCl) : 24 h sans modification, tenue aux alcalis (dans une solution à 5 % de NaOH) : 24 h sans modification.

EXEMPLE 8.

Un mélange de 250 g de la fraction 20 à 65°C et de 750 g de la fraction 130 à 190°C du produit de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane de l'es-

sence (le mélange contient 36 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène, mélange analogue à celui décrit dans l'exemple 3) est polymérisé à la température de 140°C pendant 10 heures, on sépare les hydrocarbures non polymérisés, on brasse avec 5 g de peroxyde de dit-butyle et on poursuit la polymérisation à cette température pendant encore 10 heures. On sépare à nouveau les hydrocarbures non polymérisés, on mélange avec 5 g de peroxyde de dit-butyle et on polymérise, à la température de 160°C pendant 10 heures. Après élimination par distillation des hydrocarbures non polymérisés, on obtient 850 g (85 % en masse calculé par rapport à la matière première) de résines ayant un point de ramollissement de 70°C, une masse moléculaire de 3000, un indice d'iode 300. Les propriétés des revêtements sont identiques à celles données dans l'exemple 3.

EXEMPLE 9.

Le mélange de 980 g de la fraction 20 à 190°C (le mélange renferme 6,1 % en masse de phénylacétylène et 1,2 % en masse de méthylvinyl-,diméthylvinylacétylène) du produit de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane du pétrole et de 20 g d'hydroperoxyde de cumène est polymérisé dans un réacteur, à la température de 140°C, pendant 30 heures, et on obtient 150 g (15 % en masse calculé sur la matière première) de résines ayant un point de ramollissement de 50°C, une masse moléculaire de 1000, un indice d'iode de 305.

Les propriétés des revêtements sont identiques à celles données dans les exemples 3 et 8.

EXEMPLE 10.

990 g de la fraction 130 à 190°C (contenant 39 % en masse de phénylacétylène) de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane de l'essence et 10 g d'acide dinitrilazo-isobutyrique sont polymérisés à la température de 80°C pendant 15 heures dans un réacteur en absence d'oxygène. Les hydrocarbures non polymérisés sont chassés sous vide à une pression résiduelle de 0,5 à 1 mm

de Hg et à une température de 30 à 120°C dans un deuxième réacteur dans lequel on admet également 5 g d'acide dinitrilazo-isobutyrique et on poursuit la polymérisation à la température de 80°C pendant 15 heures.

Après distillation sous vide des hydrocarbures non polymérisés dans les conditions indiquées ci-dessus, on obtient seulement 800 g de résines à base de pétrole (650 g au premier réacteur et 150 g au deuxième réacteur ; 80 % en masse calculé sur la matière première) ayant un point de ramollissement de 75°C, une masse moléculaire de 2500, un indice d'iode 120. Les propriétés des revêtements préparés à partir d'une solution à 40 % de résines dans un mélange de 80 % en masse de white spirit et de 20 % en masse de solvant naphta sont les suivantes :

Séchage hors poussière : 1,5 h, séchage complet : 7 h, dureté : 0,5, élasticité : 1 mm, résistance au choc : 490 N.cm, adhérence : 25, résistance à l'eau : 240 h sans changement. Les revêtements sont stables à l'action des acides et des alcalis.

EXEMPLE 11.

Un mélange de 250 g de la fraction 20 à 65°C et de 750 g de la fraction 130 à 190°C du produit de la pyrolyse à haute température de la fraction pentane-hexane de l'essence (le mélange contient 36 % en masse de dérivés aryl-, alcényliques de l'acétylène et dont la composition est analogue à celle de l'exemple 3) est polymérisé à la température de 240°C pendant 5 heures, les hydrocarbures non polymérisés sont mélangés avec 5 g d'hydroperoxyde de cumène et sont polymérisés à la température de 140°C pendant 10 heures, on sépare de nouveau les hydrocarbures non polymérisés, on les brasse avec 5 g d'hydroperoxyde de cumène et on polymérise à la température de 140°C pendant 10 heures. Après élimination par distillation des hydrocarbures non polymérisés, on obtient au total 856 g (85,6 % en masse calculé sur la matière première) de résines ayant un point de ramollissement de 67°C, une masse moléculaire de 2300, un indice d'iode 312.

Les propriétés des revêtements sont identiques à celles données dans l'exemple 3.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention de résines polymères à base de pétrole par polymérisation radicalaire de produits liquides de pyrolyse, caractérisé en ce qu'on soumet à la polymérisation radicalaire des produits liquides de pyrolyse contenant 5 à 39 % en masse de dérivés aryl-,alcényliques de l'acétylène ou leurs mélanges.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise les produits d'une pyrolyse réalisée à une température de 1200 à 1600°C contenant de 7 à 39 % en masse de dérivés aryl-,alcényliques de l'acétylène.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de produits d'une pyrolyse réalisée à une température de 1200 à 1600°C et à une température de 750 à 850°C contenant de 5 à 22 % en masse de dérivés aryl-,alcényliques de l'acétylène.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise les produits d'une pyrolyse réalisée à une température de 750 à 850°C en mélange avec des comonomères des dérivés aryl-,alcényliques de l'acétylène.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation à une température de 80 à 250°C.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation à la température de 140°C, en un seul stade, en présence d'un mélange d'amorceurs radicalaires.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange d'hydroperoxyde de cumène et de peroxyde de dit-butyle.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on réalise la polymérisation à la température de 140°C, en deux stades, en présence d'amorceurs, avec isolement du produit visé après chaque stade.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation

sation en trois stades, on réalise alors la polymérisation au premier stade à la température de 240°C, et aux deux stades suivants en présence d'amorceurs, avec isolement du produit visé après chaque stade.

10. Procédé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on utilise comme amorceurs des composés peroxydes organiques.

11. Procédé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on utilise comme amorceur l'acide dinitrilazo-isobutyrique.