



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 113

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 19 11 82  
(21) PV 8274-82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 232/08,  
C 08 F 212/08,  
C 08 F 4/14

(40) Zveřejněno 25 11 83  
(45) Vydáno 01 05 86

(75)  
Autor vynálezu

MIKULÁŠEK BOHUSLAV ing.,  
VEJMEJKOVÁ JIŘINA, VALAŠSKÉ MEZIRÍČÍ

(54)

Způsob výroby tvrdých indenových a styrenových pryskyřic

Vynález řeší způsob výroby tvrdých indenových a styrenových pryskyřic z frakcí, zejména koksochemického a pyrolyzního původu, obsahujících styren, inden a jejich homology, katalytickou polymerací.

Pryskyřice rozpustné v organických rozpouštědlech jsou důležitou surovinou v řadě průmyslových odvětví. Je to například průmysl papírenský a gumárenský, výroba gramofonových desek, obkládacích hmot, linoleí a podobně. Zdaleka největší spotřeba pryskyřic je však v lakařském průmyslu, zájem je však především o kvalitní světlé, tvrdé a dokonale rozpustné pryskyřice. Dosud se vyrábí především indenové pryskyřice, polymerace se provádí většinou diskontinuálně a jako katalyzátoru se používá kyseliny sírové. Nevýhodou je především to, že je možno vycházet jen ze suroviny obsahující toliko indenové složky. Při polymeraci frakcí, obsahujících vedle indenových složek i styrenové složky, vzniká při použití kyseliny sírové jako katalyzátoru pryskyřice tmavohnědé barvy s bodem měknutí 60 až 80 °C, která není vhodná pro lakařské účely. Z frakce, kde obsah styrenových složek a zejména styrenu a jeho monoalkylhomologů převládá nad obsahem složek indenových, vzniká při polymeraci kyselinou sírovou dokonce černá mazlavá hmota, nevhodná k jakémukoliv dalšímu použití. Výhodné zdroje surovin pro výrobu pryskyřic nabízí pyrolyzní zpracování benzinu, petroleje a plynového oleje. Odpadní kapalné produkty z těchto pochodů obsahují ve svých frakcích směsi nenasycených uhlovodíků, zejména styrenu, indenu a jejich homologů. Vzhledem k obsahu styrenových složek nelze většinou použít k polymeraci těchto frakcí kyseliny sírové. Známá je rovněž polymerace pomocí bezvodého chloridu hlinitého, pomocí tohoto katalyzátoru lze sice polymerovat i frakce obsahující směsi indenových a styrenových složek, vzniká však tmavá pryskyřice s omezenou rozpustností. Polymeraci navíc nelze uspořádat kontinuálně a mi-

moto značná hydroskopičnost práškového chloridu hlinitého způsobuje prudké snižování jeho polymerační aktivity. Je odzkoušeno rovněž použití eterického roztoku fluoridu boritého jako katalyzátoru pro naznačené polymerace. Vznikají kvalitní pryskyřice, náklady spojené s přípravou katalyzátoru, s likvidací odpadů, se zařízením pro tuto náročnou technologii jsou však natolik vysoké, že průmyslové využití prakticky nepřichází v úvahu.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby tvrdých indenových a styrenových pryskyřic podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se vychází z frakcí obsahujících 10 až 60 % hmotnosti, s výhodou 30 až 40 % hmotnosti indenových a styrenových polymerovatelných složek. K této frakci se přidá v množství 0,5 až 10 % hmotnosti, s výhodou v množství 1,5 až 3 % hmotnosti kapalného katalytického komplexu chloridu hlinitého, obsahujícího 5 až 90 % hmotnosti chloridu hlinitého, 10 až 95 % hmotnosti aromatického uhlovodíku a 0,1 až 10 % hmotnosti koncentrované kyseliny chlorovodíkové, a za stálého chlazení a homogenizace reakční směsi se po dobu 10 až 300 sekund, s výhodou po dobu 20 až 30 sekund provádí polymerace. Následuje neutralizace reakční směsi vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo vodným roztokem hydroxidu kovu alkalických zemin nebo vodným roztokem alkalického uhličitanu. Neutrální soli s vodnou vrstvou se odloučí a polymerát se propere 10 až 40 % hmotnosti vody, s výhodou 30 % hmotnosti vody. Po oddělení prací vody se vakuově oddestilují nezpolymerované složky.

Výhodou způsobu výroby indenových a styrenových pryskyřic podle vynálezu je především možnost zpracovat frakce s libovolným vzájemným poměrem indenových a styrenových složek bez jakýchkoliv úprav na kvalitní lakařské pryskyřice. Mezi tyto frakce patří zejména předkap z indenkumaronové frakce, předkap z těžkého benzolu a lehkého pyrolyzního oleje a také celá frakce pyrolyzního benzínu o destilačním rozmezí 140 až 210 °C. Pryskyřice vyrobené způsobem podle vynálezu mají světle načervenalou až světle hnědou barvu, bod měknutí 95 až 105 °C a jsou dobře rozpustné ve směsi xylen-lakařský benzin, jedná se tedy o pryskyřice se širokým využitím v lakařském průmyslu. Polymerační doba je přitom velmi krátká, takže jsou vytvořeny velmi dobré předpoklady pro kontinualizaci výrobního procesu. To přináší další výhody

v podobě snížení nároku na složitost a velikost výrobního zařízení a v neposlední řadě i na počet pracovníků.

Praktické provedení způsobu výroby tvrdých indenových a styrenových pryskyřic uvádějí následující příklady.

#### Příklad 1

Do skleněné polymerační baňky se předloží 100 g předkapu z lehkého pyrolyzního oleje charakterizovaného následujícími údaji:

|                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| destilační rozmezí             | 190 - 205 °C     |
| obsah polymerovatelných složek | 39,5 % hmotnosti |
| z toho inden a jeho homology   | 21,5 % hmotnosti |
| styren a jeho homology         | 18,0 % hmotnosti |

Za stálého míchání a chlazení byly do předložené suroviny přidány 2 g kapalného katalytického komplexu chloridu hlinitého /roztok bezvodého chloridu hlinitého v aromatickém uhlovodíku s přídavkem HCl/. Po 20 sekundách byla provedena neutralizace 10 % roztokem NaOH do pH 7,5. Neutrální soli s vodným podílem byly po odsazení odloučeny a polymerát byl proprán 30 % hmotnosti vody za účelem odstranění zbytků solí. Po oddělení vody byl polymerát přelit do destilační baňky. Vlastní destilace byla provedena vakuově při tlaku 1,35 kPa do teploty olejové lázně 200 °C. Zbylá pryskyřice byla vylita z destilační baňky a po ztuhnutí bylo provedeno analytické zhodnocení. Vyrobená pryskyřice vykazovala následující hodnoty:

|                                                |                       |
|------------------------------------------------|-----------------------|
| bod měknutí metodou KK                         | 105 °C                |
| barva                                          | světle načervenalá    |
| číslo kyselosti                                | 0,16 mg KOH/g         |
| obsah popela                                   | 0,20 % hmotnosti      |
| zkouška nálevem ve směsi xylen-lakařský benzin | čirá, dobře rozpustná |
| výtěžek                                        | 36 % hmotnosti        |

#### Příklad 2

Jako suroviny bylo použito směsi styrenových podílů z indenkumaronové frakce a z frakce těžkého benzolu, charakterizované následujícími údaji:

|                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| destilační rozmezí             | 140 - 190 °C     |
| obsah polymerovatelných složek | 39,2 % hmotnosti |
| z toho inden a jeho homology   | 12,6 % hmotnosti |
| styren a jeho homology         | 26,6 % hmotnosti |

Do skleněné baňky bylo předloženo 100 g této suroviny a za stálého míchání a chlazení polymerováno s 2,5 g kapalného katalytického komplexu chloridu hlinitého. Po 20 sekundách byla provedena neutralizace 10 % roztokem  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$  do pH 7,5 a odstředěním byla oddělena suspenze solí od polymerátu. Dále bylo přidáno 30 ml vody, po důkladném protřepání byla odsazena vodní vrstva a polymerát byl přelit do destilační baňky. Vakuová destilace byla provedena za podmínek podle příkladu 1. Vyrobená pryskyřice vykazovala následující hodnoty:

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| bod měknutí metodou KK | 102 °C                |
| barva                  | světle načervenalá    |
| číslo kyselosti        | 0,10 mg KOH/g         |
| obsah popela           | 0,15 % hmotnosti      |
| zkouška nálevem        | čirá, dobře rozpustná |
| výtěžek                | 38 %                  |

### Příklad 3

Jako suroviny k polymeraci byl použit pyrolyzní benzin charakterizovaný těmito údaji:

|                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| destilační rozmezí             | 140 - 210 °C     |
| obsah polymerovatelných složek | 38,4 % hmotnosti |
| z toho inden a jeho homology   | 10,1 % hmotnosti |
| styren a jeho homology         | 28,3 % hmotnosti |

Surovina byla kontinuálně polymerována v trubici opatřené míchadlem. Jako katalyzátor byl dávkován kapalný katalytický komplex chloridu hlinitého v množství 2 % hmotnosti na použitou surovinu. Doba zdržení v trubici, která byla ve spodní části zahnutá a ukončena přepadem, byla 30 sekund. Neutralizace byla prováděna dávkováním 10 % roztoku uhličitanu sodného za stálého míchání do pH 7,5. Zneutralizovaná směs odtékala přepadem a byla napouštěna do kyvet odstředivky k oddělení suspenze solí od polymerátu. Polymerát byl dále důkladně protřepán s přidavkem 30 % hmotnosti vody. Po oddělení vody byl polymerát vakuově destilován způsobem podle příkladu 1. Vyrobená pryskyřice vykazovala následující hodnoty:

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| bod měknutí metodou KK | 103 °C                |
| barva                  | světle načervenalá    |
| číslo kyselosti        | 0,15 mg KOH/g         |
| obsah popela           | 0,18 % hmotnosti      |
| zkouška nálevem        | čirá, dobře rozpustná |
| výtěžek                | 34 % hmotnosti        |

Způsob výroby tvrdých indenových a styrenových pryskyřic z frakcí, zejména koksochemického a pyrolyzního původu, obsahujících styren, inden a jejich homology v libovolném poměru, katalytickou polymerací, vyznačující se tím, že se k frakci o obsahu 10 až 60 % hmotnosti polymerovatelných složek, s výhodou 30 až 40 % hmotnosti polymerovatelných složek přidá v množství 0,5 až 10 % hmotnosti, s výhodou v množství 1,5 až 3,0 % hmotnosti kapalný katalytický komplex chloridu hlinitého, obsahující 5 až 90 % hmotnosti chloridu hlinitého, 10 až 95 % hmotnosti aromatického uhlovodíku a 0,1 až 10 % hmotnosti koncentrované kyseliny chlorovodíkové, a za stálého chlazení a homogenizace směsi se po dobu 10 až 300 sekund, s výhodou po dobu 20 až 30 sekund provádí polymerace, načež se reakční směs zneutralizuje vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu anebo vodným roztokem hydroxidu kovu alkalických zemin anebo vodným roztokem alkalického uhličitanu, odloučí se neutrální soli, polymerát se propere 10 až 40 % hmotnosti vody, s výhodou 30 % hmotnosti vody a po jejím oddělení se vakuově oddestilují nezpolymerované složky.