



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226 224

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 21 01 81

(21) PV 423-81

(51) Int. Cl.

D 21 H 3/40

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 01 02 86

(75)
Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. CSc.,
ILAVSKÝ JÁN doc.ing.CSc.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr.ing.CSc.,
MIKULEC JOZEF ing. CSc.,
RÉVUS MILOŠ ing.,
KOMOROVÁ KATARÍNA ing., BRATISLAVA

(54)

Papierenské glejídlo a spôsob jeho prípravy

Vynález sa týka papierenského glejidla a spôsobu jeho prípravy kopolymerizáciou nenasýtených uhľovodíkových frakcií s adičnými produktami maleinanhydridu.

Pre účely glejenia papieroviny sa okrem rôznych prírodných produktov aplikujú aj uhľovodíkové živice obvykle modifikované látkami zvyšujúcimi ich hydrofilnosť. Z týchto materiálov sa často používa asfalt, ktorého emulzie sa uplatňujú na glejenie lepeniek a vláknitých dosiek, pri ktorých neprekáža tmavá farba asfaltov. Sú známe postupy a metódy pre prípravu vysoko kvalitných glejačích produktov s vlastnosťami prírodných materiálov, ktoré sú použiteľné aj pre špeciálne papierenské výrobky. Vyrobajú sa z nenasýtených uhľovodíkov C_4 , C_5 , C_9 , avšak častejšie z frakcií uhľovodíkov, kopolymerizáciou, kopolymerizáciou a adičnými reakciami. Tým, že sú vyrobené zo zmesi látok, nemajú presne špecifikovanú štruktúru. Charakterizujú sa bodom mäknutia, počtom nenasýtených väzieb, farbou a pod. Vo všeobecnosti vysoký bod mäknutia znamená vysokú molekulovú hmotnosť, ale je to ovplyvnené aj obsahom indenu, pretože je možné bod mäknutia ovplyvniť aj množstvom indénu v zmesi. Vysoký obsah nenasýtených väzieb v pripravenom glejidle má za následok tmavšiu farbu. Často je to spôsobené cykloolénmi, ktoré je treba v surevine určenej pre prípravu glejidla kontrolovať. Okrem zloženia východiskovej olefinickej sureviny a technologických podmienok reakcie má na kvalitu produktu veľký vplyv katalyzátor. V mnohých prípadoch polymerizačné reakcie sú kationické. Ich reaktivita je ovplyvňovaná prítomnosťou polárnych látok, ktoré napríklad v prípade polymerizačných reakcií kvapalných olefinických frakcií uhľovodíkov s adičnými produktami maleinanhydridu sú vzhľadom ku katalyzátoru vo veľkom prebytku. Odráža sa to v ovplyvnení distribučnej krivky molekulových hmotností produktov, stabilite vodných emulzií a vlastnostiach glejidla.

Vynález popisuje papierenské glejídlo vo vode emulgovateľné, ktorého podstatou je, že pozostáva z 1 až 55 dielov produktu kopolymerizácie nenasýtených uhľovodíkových frakcií s rozsahom bodov varov od 25 do 280 °C a s obsahom 66 až 75 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov s adičnými produktami maleinanhydridu s diénmi do 100 dielov doplnených vodou. Pripravuje sa spôsobom podľa vynálezu kopolymerizáciou a jeho podstatou je, že uhľovodíkové frakcie vrúce v rozsahu bodov varu od 25 °C do 280 °C sa kopolymerizujú s produktami adície maleinanhydridu s diénmi a reakcia sa uskutočňuje za katalytického pôsobenia kyslých homogenných katalyzátorov typu Lewisových kyselín v prítomnosti alkenov, izoalkénov alebo ich zmesí s počtom 12 až 90 uhlíkov v molekule a ďalej sa produkt riedi vo vode tak, ako je uvedené.

Kopolymerizačná reakcia, ktorá sa môže uskutočňovať kontinuálne alebo diskontinuálne sa vedie pri teplotách od -10 °C do 100 °C, s výhodou pri 20-70 °C a to v závislosti od reaktivity použitých alkenických surovín a katalyzátora. Katalyzátor, ktorým bývajú Lewisove kyseliny, napr. chloridy, bromidy alebo fluridy, hliníka, titánu, železa, bóru a iných kovov aktivované vhodnými promotormi sa v dôsledku exotermičnosti reakcie do reakčného systému pridáva postupne po dávkach prípadne kontinuálne, pričom jeho množstvo je okrem reakčných podmienok závislé aj od jeho aktivity. Ako alkenické suroviny je možné použiť frakcie alebo destilačné rezy vrúce v rozsahu teplôt od 25 °C do 280 °C s obsahom arómatov 66 až 75 % hmotnostných, vznikajúce pri pyrolýze uhľovodíkov, benzínu, petroleja, plynového oleja alebo iných ropných frakcií, pričom z hľadiska získavania vhodných finálnych produktov je potrebné v surovine kontrolovať obsah aromatických zložiek a diénov. Ako komonoméry, ktoré poskytujú konečnej živici hydrofilné vlastnosti sa používajú adičné produkty maleinanhydridu s diénmi napr. butadiénom, izoprénom, cyklopentadiénom. Tieto sa pridávajú k alkanickej surovine vo forme práškov, granúl alebo ako roztoky v uhľovodíkoch. V prípade, olefinická surovina používaná na polymerizáciu obsahuje diény, je možné prídavkom anhydridu maleinového v neprítomnosti katalyzátora pripraviť adičné produkty, ktoré sa po pridaní polymerizačného katalyzátora do systému a upravení technologických a reakčných podmienok kopolymerizujú s nenasýtenými uhľovodíkmi. Pre dosiahnutie požadovaných vlastností výsledných produktov do reakčného systému sa pridávajú al-

postupne po dávkach prípadne kontinuálne, pričom jeho množstvo je okrem reakčných podmienok závislé aj od jeho aktivity. Ako alkenické suroviny je možné použiť frakcie alebo destilačné rezy vrúce v rozsahu teplôt od 25°C do 280°C, vznikajúce pri pyrolýze uhľovodíkov, benzínu, petroleja, plynového oleja alebo iných ropných frakcií, pričom z hľadiska získavania vhodných finálnych produktov je účelné v surovine kontrolovať obsah aromatických zložiek a diénov. Ako komonoméry, ktoré poskytujú konečnej živici hydrofilné vlastnosti sa používajú adičné produkty maleinanhydridu s diénmi napr. butadiénom, izoprénom, cyklopentadiénom. Tieto sa pridávajú k alkenickej surovine vo forme práškov, granúl alebo ako roztoky v uhľovodíkoch. V prípade, že olefinická surovina používaná na polymerizáciu obsahuje diény, je možné prídavkom anhydridu maleinového v neprítomnosti katalyzátora pripraviť adičné produkty, ktoré sa po pridaní polymerizačného katalyzátora do systému a upravení technologických a reakčných podmienok kopolymerizujú s nenasýtenými uhľovodíkmi. Pre dosiahnutie požadovaných vlastností výsledných produktov do reakčného systému sa pridávajú alkény, izoalkény alebo ich zmesi, ktoré obsahujú 12 až 90 atómov uhlíka v reťazci. Ich množstvo je závislé od ich zloženia, ako aj zloženia suroviny a pohybuje sa od 1 do 20 % hm. počítané na reakčnú zmes. Prítomnosť alkénov alebo izoalkénov v reakčnej zmesi zlepšuje vlastnosti kopolyméru, ktorý vo forme vodnej emulzie sa aplikuje pre glejenie papiera.

Príklad 1

228 224

Do 2 l miešaného reaktora sa navážilo 1400 g pyrolýzneho benzínu so začiatkom destilácie 63°C a koncom destilácie 239°C, diénovým číslom 17,6, ku ktorému sa za miešania pridalo 60 g tetrahydroftalanhydridu a 30 g frakcie oligomérov propylénu priemernej molekulovej hmotnosti 182. Po vyhriatí reakčnej zmesi na 60°C sa v 15 minútových intervaloch pridalo 17 ml katalyzátora-bórtri fluoréterátu. Po dvoch hodinách pridávania katalyzátora sa reakčná zmes pri uvedenej teplote miešala ešte ďalšie 3 hodiny. Po tejto dobe sa prídavkom vody reakcia zastavila a po odstránení katalyzátora nezreagované uhľovodíky oddelili destiláciou. Získalo sa 456 g produktu. Časť z neho sa previedla na vodnú emulziu, čím sa získal roztok glejidla s účinnosťou 21,3 g.m⁻² podľa metódy Cobb₆₀.

Príklad 2

Do miešaného reaktora sa navážilo 800 g pyrolýzneho benzínu zloženia ako v príklade 1; 300 g frakcie C₅-uhľovodíkov obsahujúcej 22,1 % hm. cyklopentadiénu a 29,7 % hm. izoprénu, 35 g polyizobutylénového oleja priemernej molekulovej hmotnosti 269 a 30 g práškoveho maleinanhydridu. Celá zmes sa miešala pri teplote 8°C 1 hodinu, pričom prebiehala adícia maleinanhydridu s diénmi. Po tejto dobe sa začal do systému pridávať katalyzátor v 20 minútových intervaloch. V priebehu 3 hodín sa pridalo celkove 50 ml katalyzátora

obsahujúceho 31,3 % hm. AlCl_3 v zmesi polyalkylbenzénov s chlóralkánmi. Exotermičnosťou reakcie a postupným ohrievaním reakčnej zmesi cirkuláciou vody cez plášť reaktora sa teplota zvýšila na 65°C a pri tejto teplote udržiavala až do ukončenia pokusu. Po 6-tich hodinách sa reakcia prídavkom vody zastavila a po oddelení katalyzátora a oddestilovaní nezreagovaných podielov sa získalo 255 g kopolyméru, ktorý vo forme vodnej emulzie vykazoval glejaciú účinnosť $26,2 \text{ g. m}^{-2}$ podľa Cobb₆₀.

Príklad 3

Postupovalo sa ako v príklade 1, ale ako adičný produkt sa použilo 40 g endometyléntetrahydroftalanhydridu a ako katalyzátor komplex AlCl_3 s etylchloridom v toluéne o koncentrácii 530 mg AlCl_3 v 1 ml roztoku. Po 3 hodinách reakciou vzniklo 381 g kopolyméru s glejacou účinnosťou $28,1 \text{ g.m}^{-2}$ hodnotené metódou Cobb₆₀.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

228 224

1. Papierenské glejídlo vo vode emulgovateľné, vyznačené tým, že pozostáva z 1 až 55 dielov produktu kopolymerizácie nenasýtených uhľovodíkových frakcií vrúcich v rozsahu bodov varu 25 až 280 °C s obsahom 66 až 75 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov s adičnými produktami maleinanhydridu s diénmi do 100 dielov doplnených vodou.
2. Spôsob prípravy papierenského glejídla podľa bodu 1 kopolymerizáciou, vyznačený tým, že kopolymerizácia nenasýtenej uhľovodíkovej frakcie vrúcej v rozsahu bodu 25 až 280 °C s obsahom 66 až 75 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov s adičnými produktami maleinanhydridu s diénmi sa uskutočňuje za katalytického pôsobenia kyslých homogenných katalyzátorov typu Lewisových kyselín v prítomnosti alkénov, izoalkénov alebo ich zmesí s počtom 12 až 90 uhlíkov v molekule a vzniknutý produkt sa zriedi vo vode.