



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

220277  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 57/02

(22) Prihlášené 23 09 81  
(21) [PV 7011-81]

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 15 02 86

(75)  
Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. CSc., ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., MIKULEC JOZEF  
ing. CSc., BRATISLAVA, KASZONYI ALEXANDER ing. CSc., TOMÁŠOV,  
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., REVÚS MILOŠ ing., BUČKO MILOŠ  
ing., BRATISLAVA

## (54) Ropná živica a spôsob jej výroby

1

Vynález spadá do odboru petrochemických výrob. Rieši výrobu ropnej živice, obsahujúcej 1 až 10 % hmotnosti produktov oligomerizácie a polymerizácie  $\alpha$ -olefinov s počtom 8 až 30 atómov uhlíka, a to z nenasýtenej pyrolýznej frakcie s teplotou varu 30 až 260 °C. Reakcia kyslo-katalyzovanej kopolymerizácie sa uskutočňuje v prítomnosti 0,5 až 5,0 % hmotnosti kvapalných oligomérov a polymérov  $\alpha$ -olefinov, ktoré v molekule obsahujú 8 až 30 atómov uhlíka.

2

Vynález sa týka ropnej živice a spôsobu jej výroby.

Ropná živica je druh syntetickej živice vzniknutej polymerizáciou olefinov, diolefinov, cyklických uhľovodíkov a ďalších látok, ktoré sa nachádzajú v destilačných podieloch pyrolýznych produktov. Tým, že sa vychádza zo zmesi uhľovodíkov, je ťažké získať materiál vysokej molekulovej hmotnosti a jednotnej kvality. Ropná živica je preto produkt, ktorý je zmesou molekúl s rôznou hmotnosťou.

Podľa typu východiskovej suroviny sa získajú živice alifatické, alicyklické, aromatické a alifaticko-aromatické. Ich vlastnosti sa môžu v určitých oblastiach ovplyvňovať zložením nástreku alebo úpravou finálnych produktov, napr. hydrogenáciou. Fyzikálne vlastnosti ropných živíc nie sú jednotné a závisia od rôznych faktorov ako druhu monomérov obsiahnutých v surovine použitej na výrobu, pomeru množstva jednotlivých živicičnatých zložiek, typu katalyzátora a od technologických podmienok.

Dôležitými vlastnosťami ropných živíc je ich teplota mäknutia, farba a stupeň nenasýtenia charakterizovaný brómových alebo jódovým číslom.

Ropné živice sa vyrábajú katalytickou alebo termickou polymerizáciou olefinov, diolefinov, cyklických uhľovodíkov a ďalších látok. Pri katalytickej polymerizácii sa obvykle používajú Friedel Craftsove katalyzátory, napr.  $AlCl_3$  a  $BF_3$  komplexy. Termickou polymerizáciou pripravené živice sú tmavšie a nemôžu byť použité pre určité smery. Pre každú oblasť sa vyžadujú živice s určitými vlastnosťami, čo sa dosahuje voľbou suroviny a technológiou ich výroby.

Tieto nedostatky sú odstránené u ropnej živice podľa vynálezu na báze polymérov olefinov, diolefinov, cyklických uhľovodíkov a ďalších látok, ktorej podstatou je, že v molekule obsahuje 1 až 10 % hmotnostných produktov oligomerizácie a polymerizácie olefinov s počtom 8 až 30 atómov uhlíka. Ropná živica podľa vynálezu sa vyrába kyslo-katalyzovanou kopolymerizáciou nenasýtených pyrolýznych frakcií uhľovodíkov s teplotou varu 30 až 260 °C, ktorej podstatou je, že reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti 0,5 až 5 % hmotnostných kvapalných oligomérov a polymérov  $\alpha$ -olefinov, ktoré v molekule obsahujú 8 až 30 atómov uhlíka.

Reakcia sa uskutočňuje kontinuálne alebo diskontinuálne pri teplotách 0 až 100 °C, obvykle 20 až 70 °C. Tým, že reakcia je exotermická, katalyzátor sa pridáva postupne a zároveň sa tak čiastočne reguluje aj teplotný režim reakcie. Katalyzátor, ktorým najčastejšie bývajú komplexy  $BF_3$  a  $AlCl_3$  s rozličnými aromátmi, halogenovanými zlúčeninami a inými látkami sa používa v koncentracii 0,5 až 5 % hmot., a to v závislosti od jeho aktivity. Olefinická surovina, ktorá sa používa pri výrobe ropných živíc, mô-

že byť široká frakcia nenasýtených pyrolýznych uhľovodíkov vrúca v rozmedzí teplôt 30 až 260 °C, avšak z hľadiska získania kvalitnejších živíc sa používajú užšie destilačné rezy alebo ich kombinácie. Prídavkom nízkomolekulových polymérov  $\alpha$ -olefinov k východiskovej pyrolýznej surovine sa regulujú finálne vlastnosti živice. Najčastejšie sa používajú kvapalné oligoméry a polyméry etylénu, propylénu a buténov, obsahujúce 8 až 30 atómov uhlíka v molekule, a to v množstve 0,5 až 5 % hmot. vzťahované na nástrek. V priebehu reakcie, ktorá trvá 1 až 8 hodín sa v prítomnosti kyslých katalyzátorov tieto látky kopolymerizujú s ostatnými olefinmi alebo diolefinmi, prípadne čiastočne alkylujú aromatické systémy. Po skončení reakcie sa katalyzátor deaktivuje napr. vodou, amoniakom a pod., a po jeho odstránení z produktov adsorpčne alebo vymývaním sa nezreagované uhľovodíky prípadne použité rozpúšťadlá oddestilujú a tým získa ropná živica. Pre mnohé aplikácie ju možno použiť priamo alebo ešte podrobiť následnej rafinácii prípadne modifikácii.

Výhodou postupu podľa vynálezu je to, že vznikajú ropné živice svetlej farby s bodom mäknutia, stavenom krúžku a guličkou podľa ČSN 65 7060, 60 až 130 °C.

Postup prípravy ropných živíc je zrejmý z nasledovných príkladov.

#### Príklad 1

Do 50 l miešaného reaktora opatreného ohrevom, chladiacim hadom a spätným chladičom sa pridalo 35 l nenasýtenej frakcie z pyrolýzy benzínov so začiatkom destilácie 66 °C, koncom destilácie 239 °C, hustotou 0,866 kg dm<sup>-3</sup> a diénovým číslom 17,6 mgJ<sub>2</sub>/100 ml a 3,1 kg oligomérov propylénu, v ktorom je zabudovaných 5,2 % hmotnostných oligoméru polypropylénu, vrúcich v rozmedzí teplôt 135 až 240 °C. Za miešania sa v priebehu 1,5 hodiny pridalo 500 ml kvapalného katalytického komplexu obsahujúceho 36 % hmot.  $AlCl_3$ .

Reakčná zmes sa udržiavala na teplote 20 ± 3 °C. Po 6 hodinách sa reakcia zastavila prídavkom 5 l vody, po oddelení vodnej vrstvy sa zmes ešte premývala 2 × 10 l vody a nezreagované uhľovodíky oddestilovali. Reakciou vzniklo 11,1 kg živice s brómovým číslom 29, bodom mäknutia 87 °C (ČSN 65 7060), strednou molekulovou hmotnosťou 760 a číslom kyslosti pod 0,1 mg KOH/g živice.

#### Príklad 2

Postup a podmienky boli ako v príklade 1, ale miesto oligomérov propylénu sa použilo 1,2 kg oligomérov buténov vrúcich v rozmedzí teplôt 160 až 180 °C. Po 4 hod. reakcie pri teplote 65 ± 5 °C vzniklo 8,2 kg

živice s bodom mäknutia 71 °C a brómovým číslom 17.

### Príklad 3

Do reaktora sa pridalo 40 l nenasýtenej frakcie z pyrolýzy benzínov. vrúcej v rozmedzí teplôt 140 až 205 °C a 0,7 kg zmesi oligomérov a polymérov etylénu so strednou molekulovou hmotnosťou 310. Ako katalyzátor sa použilo 700 ml kvapalného kom-

plexu obsahujúceho 42 % hmot.  $\text{AlCl}_3$ . Po 2 hodinách reakcie pri teplote  $35 \pm 3^\circ\text{C}$  vzniklo 17,7 kg ropnej živice s bodom mäknutia 105 °C, brómovým číslom 23, priemernou molekulovou hmotnosťou 940 a číslom kyslosti menej ako 0,05 mg KOH/g.

Hlavné použitie ropných živíc je pri výrobe gumy, náterových hmôt, papierenských glejidiel, atramentov a v priemysle plastických látok.

### PREDMET VYNÁLEZU

1. Ropná živica na báze polymérov olefinov, diolefinov, cyklických uhľovodíkov a ďalších látok, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 1 až 10 % hmot. produktov oligomerizácie a polymerizácie  $\alpha$ -olefinov s počtom 8 až 30 atómov uhlíka.

2. Spôsob výroby živice podľa bodu 1 kyslo-katalyzovanou kopolymerizáciou nenasý-

tených pyrolýzných frakcií uhľovodíkov vrúcich v rozsahu teplôt varu 30 až 260 °C, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti 0,5 až 5,0 % hmotnosti kvapalných oligomérov a polymérov  $\alpha$ -olefinov, ktoré v molekule obsahujú 8 až 30 atómov uhlíka.