



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

220254
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 J 3/14

(22) Prihlášené 14 07 81
(21) {PV 5378-81}

(40) Zverejnené 26 03 82

(45) Vydané 15 02 86

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob výroby papierenského glejidla

1

2

Vynález spadá do odboru papierenskej technológie.

Rieši spôsob výroby papierenského glejidla vyznačený tým, že nenasýtené pyrolyzne frakcie a rezy v rozsahu b. v. od 25 °C do 280 °C sa kopolymerizujú s maleinanhydridom za katalytického účinku Lewisových kyselín v kyselinách v prítomnosti alkénov, izoalkénov alebo ich zmesí, ktoré v reťazci obsahujú viac ako 12 uhlíkových atómov a ďalej sa kopolyméry emulgujú vo vode v množstve, aby výsledné glejidlá obsahovali 1 až 60 % hmotnosti kopolyméru.

Postupovať sa môže aj tak, že alkény, izoalkény alebo ich zmesi sa pridávajú postupne počas reakcie.

Vynález sa týka spôsobu výroby papierenského glejidla.

Bežne používané glejidlá ako kolofónia, tálová živica, škrob, živočíšny glej a ďalšie látky na báze prírodných zdrojov sa stále rozširujú o rôzne syntetické produkty, vyhovujúce potrebám papierenského priemyslu. V tomto smere sa aplikovali niektoré ropné produkty a z nich syntetizované prípravky.

Typickými sú nízko- i vysokomolekulové polyméry a kopolyméry nenasýtených uhľovodíkov a nenasýtených kyselín ako maleinovej, fumárovej, akrylovej, metakrylovej, resp. ich anhydridov, esterov alebo iných derivátov. V závislosti od typu a molekulyvej štruktúry monomérov polymerizáciou a kopolymerizáciou sa získajú glejidlá rôzneho štruktúrne typového zloženia. Kým napríklad v prípade monoclefinov z C₉ frakcie dochádza k jednoduchej vinylovej polymerizácii, u frakcií, obsahujúcich aj určité množstvá konjugovaných diénov, okrem lineárnej polymerizácie prebieha aj cyklizácia. Priebeh cyklizačných reakcií je okrem zloženia suroviny ovplyvňovaný aj katalytickým systémom, ktorý býva radikálový alebo iónový. Kombináciou zloženia katalyzátora sa mení nielen distribúcia molekulyvých hmotností produktov, ale sa získavajú látky s rozdielnou štruktúrou reťazcov a naviazania palárnych karboxylových skupín. Hydrofilnosť je dôležitá pre dosiahnutie glejiacich vlastností a dobrej stability vodnej emulzie, vo forme ktorej sa glejidlo priemyselne aplikuje.

Tieto vlastnosti sú dosiahnuté pri spôsobe výroby papierenského glejidla podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že nenasýtené pyrolýzne frakcie a rezy v rozsahu bodov varu od 25 °C do 280 °C sa kopolymerizujú s maleinanhydridom za katalického účinku Lewisových kyselín v prítomnosti alkénov, izoalkénov alebo ich zmesí, ktoré v reťazi obsahujú viacej ako 12 uhlíkových atómov. Postupovať sa môže aj tým spôsobom, že alkény, izoalkény alebo ich zmesi sa pridávajú postupne počas reakcie. Nakoniec sa pripravené kopolyméry emulgujú vo vode v takom množstve, aby výsledná emulzia glejidla obsahovala 1 až 60 % hmotnostných kopolyméru. Pre prípravu hydrofilných kopolymérnych produktov je možné použiť frakcie a rezy v rozsahu b. v. od 25 °C do 280 °C vznikajúce pri pyrolýze benzínov, petroleja, plynového oleja a iných uhľovodíkových nástrekov. Obsah jednotlivých zložiek v pyrolýznych produktoch výrazne ovplyvňuje vlastnosti finálneho produktu a preto kvalitné a účinné glejidlá sa získavajú z destilačne upravených pyrolýznych frakcií alebo ich kombinácií. Vhodné sú frakcie C₅, C₉, prípadne široká frakcia pyrolýzneho benzínu, kombinácie týchto frakcií a pod. Dôležité je, aby neobsahovali vodu a katalytické jedy, ktoré znižujú aktivitu katalyzátora. Ako katalyzátory je mož-

né použiť Lewisove kyseliny, napríklad komplexné zlúčeniny BF₃, AlCl₃, AlBr₃, TiCl₄, SnCl₄ a podobne.

Pozitívny vplyv alkénov, pridávaných do reakčného systému, sa výrazne neprejavuje na zmene reaktivity, ale v ovplyvnení vlastností glejidla a jeho ľahšej emulgovateľnosti vo vode, pričom sa zvyšuje aj stabilita emulzií. Výhodné je použiť kvapalné nízkomolekulové polyméry etylénu, propylénu, buténu alebo ich zmesí, ktoré v reťazci obsahujú 12 až 70 uhlíkových atómov a priemerne 1 až 1,5 dvojitej väzby. Polymerizácia sa uskutočňuje pri teplotách od -10 °C do 100 °C, obvykle pri 20 až 70 °C. Pracuje sa beztlakove, prípadne len pri takých tlakoch, aby sa zachovala kvapalná fáza. Katalyzátor sa pridáva postupne alebo v určitých časových intervaloch. Množstvo katalyzátora je závislé od jeho aktivity a spôsobu prípravy a pohybuje sa od 0,1 do 8 % hmot. počítané na reakčnú zmes. Na dosiahnutie dobrej konverzie olefinov reakcia prebieha 1 až 10 hod., s výhodou 2 až 6 hodín. Proces polymerizácie sa môže uskutočniť kontinuálne alebo diskontinuálne. Produkty kopolymerizácie olefinických uhľovodíkov s maleinanhydridom po odsránení nezreagovaných uhľovodíkov a katalyzátora sú dobre emulgovateľné vo vode, ľahko sa dajú pripraviť stabilné emulzie vo forme ktorých sa aplikujú ako papierenské glejidlá.

Predmet vynálezu je ilustrovaný na príkladoch prevedenia.

Príklad 1

Do 2 l miešaného reaktora sa navážilo 1350 g pyrolýzneho benzínu s hustotou 0,859 kg . m⁻³, dienovým číslom 20,1, začiatkom destilácie 218 °C, ku ktorému sa pridalo 35 g maleinanhydridu a 50 g oligomérov etylénu, vrúcich v rozmedzí bodu varu 210 až 240 °C. Po rozpustení maleinanhydridu a vyhriatí reakčnej zmesi na teplotu 58 st. Celsia sa do reaktora pridával ako katalyzátor bórtrifluoroéterát takou rýchlosťou, aby sa celkové množstvo 13 ml pridalo v priebehu 2 hodín. Po 3 hodinách sa reakcia prídavkom vody zastavila a po odstránení katalyzátora sa nezreagované uhľovodíky oddestilovali. Získalo sa 417 g kopolyméru, z ktorého sa po prevedení na vodnú emulziu získal glejaci roztok s účinnosťou 19,8 g . m⁻² podľa metódy Cobbso.

Príklad 2

Zmes zložená z 1250 g pyrolýzneho benzínu, rovnakého zloženia ako v príklade 1, a 150 g frakcie oligomérov propylénu hustoty 0,77 kg . m⁻³, priemernej molekulyvej hmotnosti 182 a brómového čísla 77 sa kopolymerizovalo s 25 g maleinanhydridu pri teplote 60 °C 5 hodín. Katalyzátor, ktorým

bol komplex AlCl_3 s etylchloridom v rozpúšťadle toluéne o koncentrácii 530 mg AlCl_3 v 1 ml roztoku sa pridával v 20 min. intervaloch v priebehu prvých troch hodín. Na reakciu sa použilo 20 ml katalyzátora. Reakciou vzniklo 368 g kopolyméru s glejacou účinnosťou $23,9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ podľa Cobb₆₀.

Príklad 3

Postup a reakčné podmienky boli rovnaké ako v príklade 2, ale reakcia sa uskutočnila v neprítomnosti izoalkénov. Po 6-ich hodinách vzniklo 346 g produktu, ktorý vo forme vodného roztoku mal glejáciu účinnosť len $68 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ podľa Cobb₆₀ a veľmi nízku stabilitu emulzie.

Príklad 4

970 g frakcie pyrolýzneho benzínu vrúcej v rozsahu bodov varu 89°C až 237°C sa zmiešalo s 300 g C₅ frakcie obsahujúcej 22,1 % hmot. cyklopentadiénu a 35 g polypropylénového oleja priemernej molekulovej hmotnosti 360. Pri teplote 20°C sa k zmesi pridalo 45 g maleinanhydridu a po

jeho rozpustení sa v 15 minútových intervaloch pridával po dávkách katalyzátor obsahujúci 31,3 % hmot. AlCl_3 v zmesi polyalkylbenzénov a chlóralkánov. Celkové množstvo 45 ml sa pridalo v priebehu 3 hodín. Potom sa teplota reakčnej zmesi zvýšila na 68°C a pri tejto teplote nechala miešať ďalšie 4 hodiny. Po spracovaní sa získalo 297 g kopolyméru dobre emulgovateľného vo vode. Jeho glejacia účinnosť metódou Cobb₆₀ bola $26,1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.

Príklad 5

Do 50 l reaktora sa nadávkovalo 30 pyrolýznej frakcie s diénovým číslom 19,52, hustotou $0,847 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, so začiatkom destilácie 63°C a koncom destilácie 239°C a 5 l polypropylénového oleja, vrúceho v rozsahu teplôt od 165 do 290°C . Za miešania sa pridalo 875 g maleinanhydridu a celá zmes sa vyhriala na 55°C . V priebehu 2 hodín sa po dávkach pridalo 500 ml katalyzátora rovnakého ako v príklade 2. Po šiestich hodinách sa reakcia zastavila a zmes spracovala prv popísaným postupom. Získalo sa 10,5 kilogramov tuhého produktu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy papierenského glejidla vyznačený tým, že nenasýtené pyrolýzne frakcie a rezy v rozsahu t. v. od 25°C do 280°C sa kopolymerizujú s maleinanhydridom za katalytického účinku Lewisových kyselín v prítomnosti alkénov, izoalkénov alebo ich zmesí, ktoré v reťazci obsahujú

viacej ako 12 uhlíkových atómov a ďalej sa kopolyméry emulgujú vo vode v množstve, aby výsledná emulzia glejidla obsahovala 1 až 60 % hmotnosti kopolyméru.

2. Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačený tým, že alkény, izoalkény alebo ich zmesi sa pridávajú postupne počas reakcie.