

Warszawa, 21 marca 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



W7c 3/10

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27929.

Kl. 12 o, 19/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt, n. M., Niemcy).

Sposób polimeryzacji olefinów.

Zgłoszono 30 października 1936 r.

Udzielono 23 stycznia 1939 r.

Pierwszeństwo: 6 listopada 1935 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że przy polimeryzacji olefinów można wpływać korzystnie na tworzenie się jednego składnika produktu polimeryzacji, o ile dba się o to, ażeby drugi składnik, którego tworzenie się nie jest pożądane, znajdował się podczas polimeryzacji w mieszaninie reakcyjnej w nadmiarze. Tak więc można w celu potęgowania tworzenia się jednego składnika stosować drugi składnik mieszaniny produktów spolimeryzowanych w nadmiarze od samego początku reakcji przed rozpoczęciem polimeryzacji, albo też składnik, którego tworzenie się ma być spotęgowane, usuwać z mieszaniny reakcyjnej sposobem ciągłym. Chcąc np. w mieszaninie produktów spolimeryzowanych powodować tworzenie się

składników w postaci produktów spolimeryzowanych o małym ciężarze cząsteczkowym, powstających przy polimeryzacji w sposób znany, można to osiągnąć w ten sposób, że składniki w postaci produktów spolimeryzowanych o dużym ciężarze cząsteczkowym stosuje się w nadmiarze już od początku polimeryzacji, albo też z mieszaniny reakcyjnej podczas polimeryzacji usuwa się w sposób ciągły za pomocą destylacji pożądane składniki w postaci spolimeryzowanych produktów o małym ciężarze cząsteczkowym.

Sposób według wynalazku niniejszego daje się stosować do polimeryzacji olefinów w obecności katalizatorów wszelkiego rodzaju. Szczególnie dobre rezultaty można

np. osiągnąć przy stosowaniu jako katalizatorów kwasu fosforowego, kwaśnych estrów kwasu fosforowego, np. zgodnie ze sposobem według patentu nr 24160, albo związków fluorku boru, zawierających dający się odszczepić atom wodoru, jak np. związków fluorku boru z wodą, z alkoholami i kwasami, np. dwuwodzianu fluorku boru, dwualkoholów fluorku boru z alkoholem metylowym i etylowym, związków fluorku boru z kwasem mrówkowym i octowym (porównać H. Meerwein, *Journal für praktische Chemie*, tom 141, stronica 123 i następujące, zeszyt 5 — 8), np. sposobem według patentu francuskiego nr 793 226, i wreszcie przy zastosowaniu związków fluorku boru z eterem, jak np. związków fluorku boru z eterem dwuetylowym (porównać H. Meerwein, *Journal für praktische Chemie* 1932, tom 134, stronica 66, zeszyt 1 — 3), np. sposobem według patentu francuskiego nr 801 883.

Z pośród olefinów nadających się do przeprowadzania sposobu według wynalazku mogą być wymienione np. etylen, propylen, α - butylen, β - butylen, izobutylen, butadien, amylen, nonylen, dodecylen, cykloheksen, metylocykloheksen. Nie jest rzeczą konieczną używanie tych olefinów w stanie czystym; mogą być one również stosowane w postaci mieszaniny ze sobą albo z innymi gazami, np. w postaci gazów surowych, w której otrzymuje się je przy uwodornianiu węgla albo przy krakowaniu.

Przykład I. Do mieszaniny, składającej się z 700 części wagowych kwasu fosforowego i 500 części wagowych frakcji izononyleny, wrzającej w 130 — 150°C, wprowadzano propylen gazowy w temperaturze 180°C i pod nadciśnieniem około 20 atmosfer, aż do utworzenia się 650 części wagowych produktu polimeryzacji. Produkt spolimeryzowany, otrzymywany w ten sposób, składa się z około 10% izononyleny i 90% izododecyleny.

Natomiast gdy przeprowadzi się poli-

meryzację propylenu w obecności kwasu fosforowego bez stosowania nadmiaru izononyleny, wówczas otrzymany produkt polimeryzacji składa się z 45% izononyleny i 55% izododecyleny.

Przykład II. Jeśli będzie się przeprowadzało polimeryzację propylenu w sposób opisany w przykładzie I z zastosowaniem nadmiaru izododecyleny zamiast izononyleny, wówczas otrzymuje się mieszaninę produktów spolimeryzowanych, składającą się z 70% izononyleny i 30% izododecyleny, podczas gdy, jak już zaznaczono w przykładzie I, przy przeprowadzaniu polimeryzacji propylenu bez nadmiaru izododecyleny otrzymywano produkt polimeryzacji, który zawierał 45% izononyleny i 55% izododecyleny.

Przykład III. Do mieszaniny, składającej się z 780 części wagowych stężonego kwasu fosforowego i 500 części wagowych trójizobutyleny (wrzącego w 70 — 100°C pod ciśnieniem 30 mm) wprowadzano izobutylen w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 2 atmosfer i mieszano tak długo, aż nastąpiło zwiększenie się ciężaru o 680 części wagowych. Świeżo utworzony produkt polimeryzacji składał się z 80% dwuizobutyleny i tylko z 20% trójizobutyleny, podczas gdy polimeryzacja butylenu bez stosowania od początku polimeryzacji nadmiaru jednego składnika mieszaniny produktów spolimeryzowanych doprowadza do produktu polimeryzacji, który zawiera 60% dwuizobutyleny i 40% trójizobutyleny.

Przykład IV. Gaz z pieca koksowego, wzbogacony olefinami i zawierający około 50% propylenu oraz 10% butylenu, wprowadza się do stężonego kwasu fosforowego w temperaturze 170°C pod nadciśnieniem 10 — 15 atmosfer. Polimeryzacja była prowadzona tak, ażeby wraz z odlocinami, uwolnionymi z olefinów, była odprowadzana z komory reakcyjnej również nisko wrząca część produktu spolimeryzowanego. W ten sposób otrzymano mieszaninę produktów

spolimeryzowanych, która w ilości 75% wrze w granicach temperatury 160°C i składa się ze spolimeryzowanych produktów propylenu i butylenu, pozostała zaś część — w ilości 25% — składa się z wysoko wrzącego produktu polimeryzacji.

Gdy natomiast nie odprowadzano w czasie reakcji z komory reakcyjnej nisko wrzącej części produktu polimeryzacji, wówczas otrzymywano produkt spolimeryzowany, który zawierał jedynie 15% nisko wrzącego produktu polimeryzacji, to znaczy wrzącego w temperaturze do 160°C, natomiast 85% wysoko wrzącego produktu polimeryzacji.

Przykład V. Jeśli przeprowadzi się polimeryzację propylenu w sposób, opisany w przykładzie I, w obecności dwuwodzianu fluorku boru zamiast kwasu fosforowego w temperaturze od 80° — 100°C i pod ciśnie-

niem 25 atmosfer, to otrzymuje się produkt polimeryzacji, który składa się z 12% izononyleny i z 88% izododecyleny.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób polimeryzacji olefinów w obecności katalizatorów, znamieny tym, że potęguje się tworzenie jednego składnika produktu polimeryzacji przez to, iż składnik produktu polimeryzacji, którego tworzenie się nie jest pożądane, stosuje się w mieszaninie reakcyjnej — podczas jej polimeryzacji — w nadmiarze.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.