



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21. X. 1963 (P 102 784)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20 KWIET 1965

67, 1/28
Kl. 39 ~~C, 25, 01~~

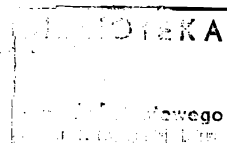
MKP C 08 f 1/28

UKD

Współtwórcy wynalazku: Teresa Lepich, Kazimierz Frączek, Zygmunt Lisicki, Jerzy Polaczek

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia (Polska)

Sposób polimeryzacji związków nienasyconych w roztworze przy użyciu kompleksów chlorku glinu jako katalizatora



1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji związków nienasyconych w roztworze przy użyciu jako katalizatora trójskładnikowego kompleksu: chlorek glinu — rozpuszczalnik organiczny — woda.

Dotychczasowe sposoby jonowej polimeryzacji związków nienasyconych polegają na mieszanii roztworu tych związków na przykład frakcji kumaronowo-indenowej ze stałym, bezwodnym chlorkiem glinu, lub jego zawiesiną w rozpuszczalniku organicznym przy użyciu aparatu typu mieszalnika, a następnie na ekstrakcyjnym usunięciu katalizatora zawieszonego w mieszaninie po reakcyjnej.

Rozwiązania te posiadają cały szereg technologicznych ograniczeń takich jak: szybka dezaktywacja katalizatora w czasie magazynowania, trudność dokładnego dozowania uniemożliwiająca prowadzenie procesu w sposób ciągły, przebieg procesu w układzie niejednorodnym i związana z tym mała szybkość reakcji, duże zużycie katalizatora oraz konieczność intensywnego mieszania układu w czasie reakcji.

Stosowane dotychczas kompleksy chlorku glinu takie jak: chlorek glinu — węglowodory aromatyczne — chlorowódor czy chlorek glinu — węglowodory aromatyczne — fenol, charakteryzują się małą zawartością chlorku glinu i posiadają niską aktywność, wykluczającą możliwość efektywnego stosowania ich w opisywanych procesach.

2

Stwierdzono, że dodatek małych ilości 0,01—1,0% molowych wody w postaci pary wodnej powoduje znaczne zwiększenie się rozpuszczalności chlorku glinu w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza takich jak węglowodory aromatyczne i wytworzenie ciekłego, trójskładnikowego kompleksu: chlorek glinu — rozpuszczalnik organiczny — woda, rozpuszczalnego w nadmiarze rozpuszczalnika. Kompleks ten charakteryzuje się wysoką aktywnością i jest zdolny do katalizowania reakcji polimeryzacji.

Katalizator polimeryzacji według wynalazku sporządza się w ten sposób, że do zawiesiny chlorku glinu w rozpuszczalniku organicznym stosowanym w postaci czystej lub w postaci mieszanin sztucznych i naturalnych zwłaszcza takich jak węglowodory aromatyczne na przykład benzen, toluen, solwentnafta, przygotowanej w znany sposób dodaje się 0,01—1,0%-molowych wody w postaci pary wodnej i uzyskuje jednorodny roztwór kompleksu: chlorek glinu — rozpuszczalnik organiczny — woda, w nadmiarze stosowanego rozpuszczalnika.

Proces ten prowadzi się w temperaturze pokojowej i w jego wyniku otrzymuje się roztwory o zawartości do 50% aktywnego chlorku glinu w postaci kompleksu. Roztwory te przechowywane przez okres 3 miesięcy w zamkniętych naczyniach nie tracą swej polimeryzacyjnej aktywności.

Proces polimeryzacji według wynalazku prowa-

dzi się w reaktorze przepływowym, do którego doprowadza się współprądowo roztwór jednego lub kilku monomerów na przykład frakcji kumaronowo - indenowej oraz roztwór kompleksu. Reakcja szczególnie łatwo zachodzi w obecności aktywatorów, zwłaszcza gazowego chlorowodoru, lub innych związków wydzielających chlorowodór, doprowadzanych do reaktora w ilości około 0,1—1 mola na mol chlorku glinu w katalizatorze. Proces może być też prowadzony periodycznie.

Po zakończeniu reakcji z polimeryzatu usuwa się katalizator najlepiej, na drodze sączenia przez warstwę ziemi odbarwiającej niekwaszonej, nie zawierającej związków żelaza i zawierającej nie więcej, niż 20% wody. Zużyty kompleks można też usuwać na drodze ekstrakcji roztworem węglanu sodu lub neutralizacji strąceniowej gazowym amoniakiem.

Przykład: Do 350 g frakcji kumaronowo-indenowej o temperaturze wrzenia w granicach 157—196°C i zawartości składników żywiotwórczych 37% wprowadza się w temperaturze pokojowej 3,8 g roztworu kompleksu otrzymanego przez rozpuszczenie 1,7 g chlorku glinowego w 2,1 g toluenu przy użyciu 0,025 g wody w postaci pary wodnej i miesza się przy ciągłym doprowadzaniu suchego chlorowodoru przez 10 minut. W czasie reakcji mieszanina staje się jednorodna i zabarwia się na kolor ciemnopomarańczowy, a jej temperatura wzrasta do 82°C. Po zakończeniu reakcji

produkt przesącza się przez ziemię odbarwiającą niekwaszoną o składzie: SiO_2 — 84,38%, Al_2O_3 — 11,16%, CaO — 0,40%, MgO — 0,55% i po odpedzeniu z parą wodną rozpuszczalnika uzyskuje się żywicę kumaronowo-indenową o temperaturze mięknięcia 173°C według Kramer-Sarnowa, jasności 601 według skali dwuchromianowej i zawartości popiołu 0,08% z wydajnością 82% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji związków nienasyconych w roztworze przy użyciu kompleksów chlorku glinu, jako katalizatora, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się ciekły kompleks chlorek glinu — rozpuszczalnik organiczny — woda, otrzymywany przez działanie pary wodnej na zawiesinę bezwodnego chlorku glinu w rozpuszczalnikach organicznych, ewentualnie z dodatkiem aktywatorów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako aktywator polimeryzacji stosuje się gazy chlorowodór, lub związki wydzielające chlorowodór.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodory w postaci czystej lub w postaci mieszanin sztucznych i naturalnych.