

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

85 275

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.06.73 (P. 163438)

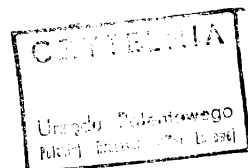
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.74

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1976

MKP C08g 33/00

Int. Cl.² C08G 59/02



Twórcy wynalazku: Tadeusz Wojnarowski, Łora Silin

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania amorficznych polimerów epichlorohydryny

Przedmiotem wynalazku jest bezeterowy sposób wytwarzania amorficznych polimerów epichlorohydryny posiadających szczególnie cenne własności jako kauczuki, w wyniku polimeryzacji epichlorohydryny wobec związków metaloorganicznych w środowisku rozpuszczalników organicznych.

Znane są sposoby wytwarzania polimerów epichlorohydryny przy stosowaniu związków metaloorganicznych jako katalizatorów. Polegają one na stosowaniu jako środowiska reakcji rozpuszczalników, przy czym jeden z rozpuszczalników jest eterem, zwykle etylowym, którego ilość zwykle wynosi około 80% całej ilości rozpuszczalnika. Stwarza to szczególne niebezpieczeństwo wybuchu i podnosi koszty aparaturowe. Ponadto taki sposób prowadzenia procesu daje niski stopień przereagowania na polimer o własnościach kauczuku. Ponadto prowadząc proces według znanych sposobów otrzymuje się zwykle jako produkt polimeryzacji mieszaninę polimerów amorficznych i krystalicznych przy czym udział frakcji krystalicznej osiąga często 30%. Krystaliczne polimery epichlorohydryny pozbawione są własności kauczuków i wyraźnie pogarszają własności wyrobów gumowych. Frakcja krystaliczna musi być usuwana z mieszaniny metodą ekstrakcji, co bardzo komplikuje proces wytwarzania i dodatkowo obniża wydajność procesu. Ponadto proces wytwarzania według znanych metod prowadzi się w okresie 20 godzin. Znany jest także sposób wytwarzania amorficznych, polimerów epichlorohydryny metodą wytrącalnikową, prowadzony w środowisku czterochloru węgla. Sposób ten wymaga jednak stosowania specjalnych maszyn do suszenia polimeru od czterochloru węgla, podczas gdy w większości metod otrzymywania kauczuków są one wytrącane wodą, lub parą wodną i suszone od wody.

Stwierdzono, że amorficzne polimery epichlorohydryny otrzymuje się z dużą wydajnością w ten sposób, że proces polimeryzacji prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych takich jak benzen, toluen, ksyleny, chlorobenzen, chloroform, chlorek metylenu, czterochloroetylen itp, lub w mieszaninie tych rozpuszczalników jeśli nie stosuje się eterów jako rozpuszczalników, lub składników rozpuszczalnika, stosując jako katalizator produkt reakcji trójizobutyloglinu z wodą, jeśli przed reakcją z wodą trójizobutyloglin podda się skompleksowaniu eterem,

Proces polimeryzacji prowadzi się w środowisku wymienionych rozpuszczalników w zakresie temperatur od -10°C do $+140^{\circ}\text{C}$, a najlepiej w temperaturze 60°C , przez dodanie do roztworu epichlorohydryny roztworu

katalizatora. Polimeryzacje można jednak prowadzić stosując dozowanie epichlorohydryny do roztworu katalizatora, lub dozując jednocześnie oba te roztwory. Czas polimeryzacji waha się w granicach od 20 minut do 5 godzin. Proces można prowadzić pod ciśnieniem zwykłym, lub podciśnieniem, lub przy nadciśnieniu, w sposób periodyczny lub ciągły, a zwłaszcza w sposób ciągły. Polimery otrzymuje się w postaci lepkich roztworów, z których wydzielane są w znany sposób, za pomocą pary wodnej lub wody, lub też przez wytrącanie polimeru za pomocą rozpuszczalników – wytrącalników polimeru. Takie prowadzenie procesu pozwala otrzymać amorficzne polimery epichlorohydryny bez konieczności usuwania frakcji krystalicznej. Stopień przereagowania wynosi od 70 do 100%.

Sposób wytwarzania polimerów epichlorohydryny według wynalazku ilustrują podane przykłady.

Przykłady 1–7. W reaktorze przedmuchanym suchym i odlenionym azotem umieszczono 700 ml rozpuszczalnika i 100 g epichlorohydryny. Po ogrzaniu do wymaganej temperatury wprowadzono jednorazowo lub w sposób ciągły roztwór katalizatora otrzymany w reakcji 5 g trójizobutyloglinu z 3,7 g eteru etylowego i 0,227 g wody. Po upływie 2 godzin otrzymany roztwór polimeru przemyto zakwaszoną wodą, a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego. Z tak otrzymanego roztworu polimeru wytrącono kauczuk przez wprowadzenie pary.

Polimer otrzymuje się w postaci skleionej skóry. Wyniki otrzymane w przykładach od 1 do 7 podano w tabeli.

Przykład	Rozpuszczalnik	Temperatura reakcji °C	Stopień konwersji %	Ciężar cząst. 10 ⁻⁶	Udział frakcji amorficznej %
1	benzen	30	98	1,6	100
2	tuluen	60	98	1,4	99
3	Cl-benzen	140	80	0,9	95
4	ksyleny	120	85	1,0	94
5	chloroform	30	75	0,4	90
6	chlorek metylenu	40	80	0,8	93
7	czterochloroetan	30	75	0,4	90

Przykłady 8–14. Reakcje prowadzono jak w przykładach 1–7 z tym, że katalizator otrzymano w reakcji 7 g trójizobutyloglinu 6 g dioksanu i 0,4 g wody. Wyniki polimeryzacji podano w tabeli.

Przykład	Rozpuszczalnik	Temperatury reakcji °C	Stopień konwersji %	Ciężar cząst. 10 ⁻⁶	Udział frakcji amorficznej %
8	benzen	30	95	1,5	99
9	toluen	30	94	1,4	97
10	Cl-benzen	140	75	1,4	98
11	ksyleny	120	90	0,9	98
12	chlorek metylenu	40	80	1,2	90
13	chloroform	30	80	0,7	90
14	czterochloroetan	39	75	0,6	96

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania amorficznych polimerów epichlorohydryny wobec katalizatora – związków metalo-organicznych w środowisku rozpuszczalników, organicznych, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację prowadzi się w benzenie, toluenie, ksylenach, chlorobenzenie, chloroformie, chlorku metylenu, lub w czterochloroetanie, a jako katalizator stosuje się produkt reakcji trójizobutyloglinu z wodą, z tym, że przed reakcją z wodą trójizobutyloglin poddaje się skompleksowaniu eterem etylowym, dioksanem, czterowodorofuranem, lub innym eterem.

