

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# O P I S P A T E N T O W Y

# 102360

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26.06.76 (P. 190753)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 20.08.1979

CZYLLNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.<sup>2</sup> C08F 10/10

**Twórcy wynalazku:** Lidia Kubiczek, Tadeusz Zowade, Jerzy Czerny,  
Józef Wróbel, Jerzy Jasienkiewicz

**Uprawniony z patentu:** Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

## Sposób wytwarzania poliizobutyleny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliizobutyleny o masie cząsteczkowej 300–30.000 przez polimeryzację izobutyleny prowadzoną w obecności związków halogeno-gli-no-organicznych.

Znane są katalizatory polimeryzacji izobutyleny o przemysłowym zastosowaniu takie jak:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  oraz  $\text{AlCl}_3$ . Stosowany powszechnie  $\text{AlCl}_3$  jest trudno rozpuszczalny w środowisku polimeryzacji — rozpuszczalnikach węglowodorowych takich jak  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  lub  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  i całkowicie nierozpuszczalny w węglowodorach alifatycznych takich jak heksan i węglowodory  $\text{C}_4$ , co niezwykle utrudnia operacje dozowania i prowadzenia procesu.

Znane z literatury naukowej i patentowej homogenne — rozpuszczalne w węglowodorach inicjatory polimeryzacji izobutyleny takie jak  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  i inne związki gli-noorganiczne są 3 do 4-krotnie droższe od stosowanego powszechnie chlorku glinu.

Z opisu patentowego W. Brytanii nr 867636 znany jest sposób polimeryzacji węglowodorów nienasyconych zawierających 4 lub więcej atomów węgla w łańcuchu.

Proces prowadzi się w obecności układu katalitycznego utworzonego z trójetyloglinu i chlorku cy-nawego.

Polimeryzacja izobutyleny prowadzona w obecności dwuetylochloroglinu w rozpuszczalnikach wę-

2

glowodorowych podana jest również w opisie patentowym W. Brytanii nr 908334.

Według opisu patentowego włoskiego nr 631931 polimeryzację izobutyleny prowadzi się w obecności kompleksu katalitycznego utworzonego ze związku alkiloglinowego i wody, przy stosunku molowym wody do związku alkiloglinowego wynoszącym 0,005–0, 5÷1 i czasie reakcji powyżej 4 godzin.

W procesie wytwarzania poliizobutyleny o wysokiej masie cząsteczkowej jako katalizatory stosuje się kwasy Lewisa takie jak  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  i  $\text{TiCl}_4$ . Proces prowadzi się w temperaturze  $-30$  do  $-180^\circ\text{C}$  przy czasach reakcji rzędu kilku sekund do kilku minut. Metoda taka znana jest z opisu patentowego RFN 1067595. Znacznie korzystniejsze warunki podaje opis patentowy PRL 58490. Według tej metody produkt o masie cząsteczkowej 5000 do 50.000 otrzymuje się przez polimeryzację izobutyleny prowadzoną w temperaturze 0 do  $+50^\circ\text{C}$  w obecności kompleksu katalitycznego, utworzonego ze związku chlorowcoalkiloglinowego i wody w rozpuszczalnikach alifatycznych lub aromatycznych, przy stosunku molowym  $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-n}\text{Cl}_n$  wynoszącym 1-6:1.

Z opisu patentowego PRL 83929 znany jest sposób wytwarzania poliizobutyleny wyskocząsteczkowego, w którym polimeryzację izobutyleny prowadzi się w rozpuszczalniku węglowodorowym, najlepiej alifatycznym lub w mieszaninie węglowodo-

rów otrzymanych podczas krakingu benzyny, zawierających średnio 4 atomy węgla w cząsteczce. Reakcję prowadzi się w temperaturze  $-50^{\circ}$  do  $-10^{\circ}\text{C}$  w obecności układu katalitycznego utworzonego ze związku chlorowcoalkiloglinowego, wody, alkoholu i ketonu, w którym stosunki molowe  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-nCl}_n : \text{H}_2\text{O} : \text{ROH} : \text{R}_1\text{COR}_2$  wynoszą: 1:0,5 — 1:0,05 — 0,1:0,06 — 0,1.

Według metody znanej z opisu patentowego PRL 83460 poliizobutylen o ciężarze drobinowym 300—5000 otrzymuje się prowadząc polimeryzację izobutyleny w środowisku dimeru olefinowego, korzystnie dimeru izobutyleny w rozpuszczalniku węglowodorowym aromatycznym lub alifatycznym z dodatkiem 5—70% objętościowych dimeru olefinowego w stosunku do mieszaniny reakcyjnej zawierającej 20—40% objętościowych izobutyleny. Proces prowadzi się w temperaturze  $+10$  do  $+50^{\circ}\text{C}$  w obecności układu katalitycznego utworzonego z dwuetylochloroglinu i wody.

Według opisu patentowego PRL 74181 w procesie polimeryzacji olefin stosuje się układy katalityczne zawierające pochodną chlorowcową metalu przejściowego oraz alkoholany w roli czynników regulujących ciężar drobinowy polimerów. Najbardziej skuteczne są w tym przypadku alkoholany wanadu i tytanu o rodnikach zawierających od 1 do 20 atomów węgla, na przykład  $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$  lub  $\text{Ti}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_4$ , które pozwalają otrzymać produkty o wysokim ciężarze właściwym i stosunkowo niskim ciężarze drobinowym.

Polimeryzację  $\alpha$ -alkenów znaną z opisu patentowego PRL nr 75195 prowadzi się wobec układu katalitycznego utworzonego ze związków tytanu i związków glikoorganicznych oraz aktywatorów, pochodnych związków metali grup Ib, IIb i IIIb. W procesie stosuje się katalizator o ogólnym wzorze  $\text{TiCl}_3(\text{AlR}_n\text{X}_{3-n})\text{X}(\text{C})_y$  w którym R jest rodnikiem węglowodorowym zawierającym 1—18 atomów węgla.

Proces polimeryzacji monomerów alkenowych znany jest z opisu patentowego PRL nr 71758, w wyniku reakcji otrzymuje się produkty o ciężarze drobinowym polimerów powyżej 10.000. Proces prowadzi się wobec wysokoaktywnych katalizatorów umożliwiających uzyskanie krótkich czasów reakcji w granicy poniżej 5 minut. W procesie stosuje się układy katalityczne wytworzone z halogenku tytanu ze związkiem o ogólnym wzorze  $\text{Al}(\text{R}_{3-m}\text{X}_m)$ , w którym R oznacza grupę węglowodorową o 1—30 atomach węgla zaś X oznacza atom chlorowca a m posiada wartość liczbowa 1—3 i związkiem magnezno-organicznym np.  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$ .

W rozwiązaniach dotyczących procesu polimeryzacji  $\alpha$ -olefin znanych z opisów patentowych PRL 72440 oraz 72441 stosuje się układy katalityczne zawierające związki metaloorganiczne pierwiastków metali grup Ib, IIb, IIIb i IVb układu okresowego i produkty reakcji chlorowcowanego tlenku glinowego.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu w procesie polimeryzacji izobutyleny w roztworze węglowodorowym inicjatora halogeno-gliko-organicznego rozpuszczalnego w środowisku reakcji, który

użyty w odpowiednich proporcjach przy zastosowaniu odpowiednich parametrów reakcji umożliwia otrzymanie produktu o regulowanej masie cząsteczkowej od 300—30.000. Inicjatorem tym jest związek o wzorze  $(\text{Al}_2\text{Cl}_7)\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Sposobem według wynalazku polimeryzację izobutyleny prowadzi się w temperaturze  $-50^{\circ}$  do  $+30^{\circ}\text{C}$  w czasie od 5—45 minut. Inicjator stosuje się w postaci roztworu, używając 5—25% wagowe roztwory związku halogeno-gliko-organicznego w węglowodorach lub w chlorobenzenie. Stężenie inicjatora w środowisku reakcji utrzymuje się w zakresie 1:500 — 1000, przez wprowadzenie na 500—1000 g izobutyleny, znajdującego się w roztworze — 1 g katalizatora.

Rozpuszczalnikami procesu polimeryzacji mogą być węglowodory alifatyczne lub chlorowcowane węglowodory takie jak heksan, frakcja węglowodorów  $\text{C}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Frakcja węglowodorów  $\text{C}_4$  stosowana jako rozpuszczalnik może zawierać 18—45% wagowych n-butenów i nie powinna zawierać więcej niż 0,5% wagowych butadienu i nie więcej niż 100 ppm wilgoci. Korzystnie jest stosować 30—50% roztwory węglowodorowe poliizobutyleny.

Sposobem według wynalazku stopień przereagowania izobutyleny wynosi 80—100%. Reakcja rozpoczyna się natychmiast po wprowadzeniu inicjatorów. Reakcję można prowadzić w sposób periodyczny i ciągły. Dzięki temu, że inicjator jest rozpuszczalny i homogeny w środowisku reakcji dozowanie reagentów i mieszanie jest ułatwione.

Inicjator stosowany w sposobie według wynalazku nie wymaga dodatku promotora, jak to ma miejsce w przypadku stosowania w roli inicjatorów polimeryzacji izobutyleny innych związków halogeno-gliko-organicznych.

Odpowiedni dobór inicjatora, stężenia oraz parametrów reakcji pozwala na prowadzenie procesu w sposób łagodny uzyskując poliizobutylen o założonej masie cząsteczkowej.

Proces prowadzony wobec katalizatora stosowanego w procesie według wynalazku daje 10 krotnie wyższe wydajności w stosunku do użytego katalizatora w porównaniu ze znanymi glikoorganicznymi układami katalitycznymi, przy czym  $(\text{Al}_2\text{Cl}_7)\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  w danej temperaturze daje produkt o podobnej masie cząsteczkowej jak układ katalityczny  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  woda.

Przykład I. Próbę przeprowadzono w dy-lamtometrze, wprowadzając kolejno 20 ml heksanu, 20,6 g frakcji węglowodorów  $\text{C}_4$  zawierającej 40% wagowych izobutyleny. Po doprowadzeniu tej mieszaniny do temperatury  $0^{\circ}\text{C}$  wprowadzono do niej 0,2 ml 10% chlorobenzenowego roztworu kompleksu  $(\text{Al}_2\text{Cl}_7)\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Rozpoczęła się reakcja, która trwała 10 minut, w efekcie uzyskano 97% przereagowanie izobutyleny. Masa cząsteczkowa otrzymanego polimeru, oznaczona metodą lepkości granicznej wynosiła 12.000. Wydajność reakcji w przeliczeniu na 1 g kompleksu inicjatora wynosiła 1666,6 g polimeru.

Przykład II. Polimeryzację frakcji węglowodorów  $C_4$  prowadzono tak jak w przykładzie I z tym, że reakcję prowadzono w temperaturze  $30^\circ C$  stosując 0,048 g kompleksu  $(Al_2Cl_7)C_6H_4(C_2H_5)_3$  w postaci 5% roztworu we frakcji węglowodorów  $C_4$ , otrzymano 8,1 g polimeru o masie cząsteczkowej 300.

Przykład III. Próbę przeprowadzono tak jak w przykładzie I z tym, że reakcję prowadzono w temperaturze  $-35^\circ C$ , po 45 minutach uzyskano przy tej samej wydajności polimer o masie cząsteczkowej 30050.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliizobutyleny o masie cząsteczkowej 300—30.000 w procesie polimeryzacji izobutyleny w roztworze frakcji węglowodorowej  $C_4$ , heksanie,  $C_2H_5Cl$ ,  $Cl_3Cl$  lub  $C_6H_5Cl$  w obecności związku halogenogłinoorganicznego, **znamienny tym**, że jako inicjator polimeryzacji stosuje się 5—25% wagowe roztwory związku  $(Al_2Cl_7)C_6H_4(C_2H_5)_3$  w chlorobenzynie lub frakcji węglowodorowej  $C_4$ , reakcję prowadzi się w temperaturze  $-50$  do  $+30^\circ C$  w czasie 5—45 minut przy stosunku wagowym inicjatora do monomeru jak 1:500÷1000.