

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101601

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

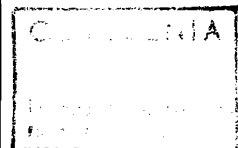
Zgłoszono: 14.07.76 (P. 191183)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl.². C08G 65/10



**Twórcy wynalazku: Norbert Hałaburdo, Edgar Bortel, Ryszard Lamot,
Czesław Kosno**

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

Sposób wytwarzania polimerów tlenku etylenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów tlenku etylenu o wysokim ciężarze drobinowym, na drodze polimeryzacji tlenku etylenu w roztworach n-parafin w obecności katalizatorów wapniowych. Polimery te znajdują zastosowanie do flokulacji zawiesin mułowych.

Znane sposoby wytwarzania polimerów tlenków alkilenowych o wysokim ciężarze drobinowym polegają na katalizowanej polimeryzacji tlenku etylenu prowadzonej przeważnie w rozpuszczalnikach z tym, że w zależności od metody stosowane są rozpuszczalniki, w których rozpuszcza się tylko monomer albo rozpuszcza się monomer i polimer.

Parametry polimeryzacji są różne i zależą głównie od stosowanych katalizatorów.

Liczne związki posiadają własności katalizujące proces polimeryzacji tlenku etylenu, wśród tych związków poczesne miejsce zajmują związki organiczne wapniowców.

Najprostszym katalizatorem z tej grupy jest związek $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, który jest bardziej rozpowszechniony niż amidki magnezu boru czy strontu.

Proces polimeryzacji tlenku etylenu i preparacji amidku wapnia opisany jest między innymi w amerykańskim opisie patentowym nr 3167519. Katalizator ten nie jest bardzo aktywny, gdyż z katalizatora zawierającego 1 g metalicznego wapnia uzyskuje się 8–38 gram politlenku etylenu.

Innymi katalizatorami są sześćoamoniakaty wapniowców oraz związki powstałe z modyfikacji tych katalizatorów.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr 296402 znany jest sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych polimerów z zastosowaniem katalizatora wapniowego otrzymanego w ten sposób, że do sześćoamoniaku wapnia, powstałego w wyniku rozpuszczenia metalicznego wapnia w ciekłym amoniaku o temperaturze -70°C , dodaje się powoli odpowiednią ilość acetonitrylu utrzymując nadal temperaturę na poziomie -70°C . Następnie usuwa się źródło zimna a kolbę z zawartością pozostawia się w temperaturze pokojowej na przeciąg 16 godzin. Po tym czasie faza ciekłego amoniaku zanika a pozostaje szarobiały osad, który przenosi się do pojemnika ze stali nierdzewnej, zalewa heptanem i poddaje tę mieszaninę wytrząsaniu do wytworzenia się błotnistej papki. W czasie preparacji katalizatora wymagane jest zachowanie szczególnych środków ostrożności aby nie dopuścić do reakcji tlenu, wody, z układem reakcyjnym.

Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych polimerów według tego opisu polega na wprowadzeniu pod ochroną azotu na przykład 100 ml ciekłego tlenu etylenu, 100 ml n-heptanu oraz zawiesziny katalizatora zawierającego 1 g metalicznego wapnia. Do tej mieszaniny dozuje się tlenek etylenu utrzymując temperaturę reakcji w granicach 16–61°C. Po 5–8 godzinach uzyskuje się od 28–114 g białego granulowanego produktu. Znane są również inne modyfikacje sześcioamoniaków wapniowców polegające na przeprowadzeniu reakcji z różnymi związkami na przykład sulfotlenkami czy sulfonami. Modyfikacje te mają na celu otrzymanie coraz lepszego i aktywniejszego katalizatora.

W brytyjskim opisie patentowym nr 926452 opisany jest sposób wytwarzania katalizatora wapniowego oraz sposób polimeryzacji tlenu etylenu z użyciem tego katalizatora. Katalizator wytwarza się w ciśnieniowym autoklawie o pojemności 500 cm³ zanurzonym w łaźni chłodzącej zawierającej mieszaninę acetonu i suchego dwutlenku węgla.

W autoklawie umieszcza się 5 g (0,125 mola) metalicznego wapnia, 2,6 g (0,059 mola) ciekłego tlenu etylenu, 87 g (5,1 mola) ciekłego amoniaku. Po czym autoklaw z zawartością umieszcza się na łaźni wodnej. Po 2 godzinach w temperaturze 0° ciśnienie w autoklawie ustala się na poziomie 7,7 atm a pochodzi od ciśnienia amoniaku (3,5 atm) i wodoru (4,2 atm). Po ustaleniu ciśnienia autoklaw odpowietrza się a produkt wytrąca w heptanie. Polimeryzację tlenu etylenu przeprowadza się w odpowiednio wyposażonym reaktorze szklanym do którego wprowadza się 1 litr heptanu i zawiesziny katalizatora w takiej ilości aby zawierała 1 g metalicznego wapnia a następnie dozuje się tlenek etylenu, utrzymując przez 7 godzin temperaturę reakcji w granicach 25° do 38°C. W rezultacie otrzymuje się dobrze rozdrobniony polimer, który od ubocznych produktów reakcji oddzielany jest przez filtrację, a następnie suszony w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Z katalizatora zawierającego 1 g metalicznego wapnia otrzymuje się 114 g białego zgranulowanego politlenku etylenu o lepkości zredukowanej 55,8 co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu 4.000.000.

Istota wynalazku polega na prowadzeniu procesu polimeryzacji zawiesinowo-strąceniowej tlenu etylenu w podwyższonej temperaturze nieprzekraczającej 50°C wobec katalizatora wapniowego, w roztworach n-parafin nie będących rozpuszczalnikiem dla politlenku etylenu przy czym katalizator otrzymany jest w wieloetapowym procesie przez reakcję 1 mola wapnia z co najmniej 20 moli amoniaku w temperaturze –50°C, wprowadzeniu do powstałego sześcioamoniaku w temperaturze –35°C zmieszanych co najmniej 22 moli amoniaku z 0,36–0,54 moli tlenu etylenu, odpędzeniu nadmiaru amoniaku, wprowadzeniu w temperaturze –20°C n-parafin, aby po uzyskaniu temperatury około 2°C wprowadzić do układu w atmosferze gazu inertnego około 2–3 moli tlenu etylenu.

Sposobem według wynalazku polimeryzację tlenu etylenu prowadzi się w odpowietrzonej za pomocą suchego azotu reaktorze do którego wprowadza się uprzednio spreparowany katalizator na przykład w takich ilościach, że zawiera 1 g metalicznego wapnia po czym dodaje się 1 litr n-heksanu i 200 ml ciekłego tlenu etylenu, uruchamia mieszadło dozując gazowy tlenek etylenu. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 50°C w czasie 5–8 godzin. Powstający w trakcie procesu biały drobnokrystaliczny osad polimeru oddziela się od rozpuszczalnika i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Preparacja katalizatora przebiega w następujący sposób do kolby umieszczonej w łaźni chłodzącej o temperaturze –50°C wprowadza się 40 g (1 mol) zgranulowanego wapnia metalicznego dodaje 400 g (23,53 mola) ciekłego amoniaku o temperaturze –50°C. Po przereagowaniu wapnia z amoniakiem wprowadza się w temperaturze –35°C oziębioną mieszaninę składającą się z 400 g (23,53 mola) amoniaku i 16–24 g (0,36–0,56 mola) ciekłego tlenu etylenu. Po upływie 20–30 minut nieprzereagowany amoniak odpędza się i w temperaturze –20°C wprowadza 500 ml n-heksanu. Po upływie 15–25 minut, gdy temperatura wewnątrz kolby osiągnie wartość 2–3°C dodaje się 120 g (2,73 mola) tlenu etylenu. Wypada biało-szary drobnokrystaliczny osad będący gotowym katalizatorem.

Otrzymany katalizator jest bardzo aktywny i nadaje się szczególnie do polimeryzacji zawiesinowo-strąceniowej tlenu etylenu. Korzystnie jest prowadzić wtedy proces polimeryzacji przy ciągłym mieszaniu w roztworach n-parafin, zwykle w n-heksanie lub n-heptanie. Takie prowadzenie polimeryzacji zapewnia wypadanie z roztworu polimeryzacyjnego trwałych drobnociągnistych kryształów polimeru już po 1–2 godzinach procesu. Uzyskany produkt wykazuje jednorodne drobne uziarnienie i wysoki ciężar nasypowy. Ponadto produkt polimeryzacji charakteryzuje się małym rozrzutem ciężaru cząsteczkowego. Otrzymanie określonego ciężaru cząsteczkowego polimeru uzyskuje się przez odpowiedni dobór stosunku tlenu etylenu wprowadzonego w mieszaninę z amoniakiem do wapnia. Ziarnista postać i wysoki ciężar nasypowy są bardzo istotnymi cechami użytkowymi tych produktów, dzięki nim poszczególne ziarna polimeru są w całości zwilżone, łatwo toną, co wyraźnie przyspiesza ich rozpuszczanie, szczególnie w wodzie.

Te własności użytkowe uzyskuje się dzięki zastosowaniu opisanego wyżej katalizatora. Preparacja

katalizatora polegająca na dwukrotnym wprowadzaniu w różnych temperaturach amoniaku oraz tlenku etylenu prowadzi do powstania nowego kompleksowego związku wapnia, którego dokładnej budowy nie udało się jeszcze ustalić. Jest to jednak napewno inny związek niż znane tego typu katalizatory jak na przykład katalizator opisany w brytyjskim opisie patentowym nr 926452, przemawia za tym również fakt, że preparowanie tego katalizatora nie wymaga autoklawów ciśnieniowych, gdyż w procesie tym nie wzrasta ciśnienie. Taka preparacja katalizatora jest niewątpliwie łatwiejsza i bezpieczniejsza. Również i aktywność tego katalizatora jest wysoka, gdyż z katalizatora zawierającego 1 g metalicznego wapnia uzyskuje się około 140 g polimeru o średnim ciężarze cząsteczkowym od 1.000.000–3.000.000 w zależności od składu katalizatora.

Niespodziewanie okazało się, że podczas preparacji katalizatora dodanie do 1 mola wapnia, w postaci związku kompleksowego, 2–3 moli tlenku etylenu powoduje w reakcji polimeryzacji natychmiastowe wypadanie ziaren polimeru o jednakowej granulacji, ponadto reakcja zachodzi równomiernie i nie następuje trudności z odbiorem ciepła wydzielającego się gwałtownie w reakcjach polimeryzacji anionowej.

Trwała drobnokrystaliczna struktura produktu polimeryzacji umożliwia jego stosowanie bez rozdrabniania na przykład na drodze mechanicznej, która jest o tyle niekorzystna, że prowadzi częściowo do degradacji wielkocząsteczkowych polimerów.

Przykład I. Do odpowietrzonej okrągłodennej kolby zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz, doprowadzenie suchego azotu oraz system odpowietrzający wprowadza się 10 g (0,25 mola) zgranulowanego metalicznego wapnia. Następnie kolbę oziębia się do temperatury -50°C przez umieszczenie jej w łaźni chłodzącej, po czym uruchamia mieszadło i wprowadza 100 g (5,88 mola) amoniaku ochłodzonego do temperatury -50°C . Po przereagowaniu wapnia z amoniakiem do kolby wprowadza się w temperaturze -35°C mieszaninę złożoną ze 100 g (5,88 mola) amoniaku oraz 4 g (0,09 mola) tlenku etylenu. Po upływie około 20 minut odpędza się nieprzereagowany amoniak i w temperaturze -20°C dodaje się 125 ml n-heksanu. Gdy temperatura wewnątrz kolby wynosić będzie 2 do 3°C , to jest po upływie 15–20 minut, do kolby wprowadza się w atmosferze gazu obojętnego dodatkowo 30 g (0,68 mola) tlenku etylenu. Otrzymuje się 82 g katalizatora, który zawiera 10 g metalicznego wapnia.

8,2 g katalizatora (zawierającego 1 g metalicznego wapnia) wprowadza się do odpowietrzonego naczynia szklanego wyposażonego w mieszadło, termometr oraz rurkę szklaną doprowadzającą tlenek etylenu w pobliże dna naczynia oraz system odprowadzający gazowy tlenek etylenu. Do opisanego naczynia szklanego wprowadza się ponadto 1000 ml n-heksanu oraz 0,01 g fenotiazyny, uruchamia mieszadło i w temperaturze około 18°C rozpoczyna się dozowanie gazowego tlenku etylenu z taką prędkością, aby utrzymać w czasie polimeryzacji temperaturę 40°C . W czasie dozowania tlenku etylenu utrzymuje się intensywne mieszanie. Po 8 godzinach wytrącony osad polimeru oddziela się od rozpuszczalnika i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem lub w atmosferze azotu. Uzyskuje się około 120 g białego drobnokrystalicznego polimeru tlenku etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym oznaczonym na drodze wiskozymetrycznej wynoszącym około 3.000.000.

Przykład II. W aparaturze opisanej w przykładzie I sporządza się katalizator z 10 g (0,25 mola) zgranulowanego metalicznego wapnia, wprowadzając do niego 110 g (6,46 mola) ciekłego amoniaku, postępując jak w przykładzie I w temperaturze -35°C , do kolby wprowadza się mieszaninę złożoną z 110 g (6,46 mola) amoniaku i 6,16 g (0,14 mola) tlenku etylenu. Dalszą preparację katalizatora i polimeryzację prowadzi się tak samo jak w przykładzie I. Uzyskuje się 140 g białego drobnokrystalicznego polimeru o średnim ciężarze cząsteczkowym oznaczonym na drodze wiskozymetrycznej wynoszącym około 2.000.000.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polimerów tlenku etylenu przez polimeryzację zawieszinowo-strąceniową tlenku etylenu w podwyższonej temperaturze w roztworach n-parafin nie będących rozpuszczalnikiem dla politlenku etylenu wobec katalizatora wapniowego, z n a m i e n n y t y m, że proces polimeryzacji tlenku etylenu prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 50°C z zastosowaniem katalizatora wapniowego otrzymanego w wieloetapowym procesie przez reakcję w temperaturze -50°C 1 mola wapnia z co najmniej 20 mólami amoniaku, wprowadzenie do powstałego sześciomoniaku i przeprowadzenie reakcji w temperaturze -35°C zmieszanych co najmniej 12 mólami amoniaku z 0,36–0,56 mólami tlenku etylenu, odpędzenie nadmiaru amoniaku, wprowadzenie w temperaturze -20°C n-parafin, aby po uzyskaniu temperatury około 2°C do układu wprowadzić 2–3 mola tlenku etylenu w atmosferze gazu inertnego.