



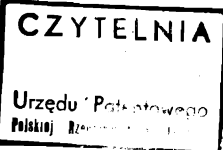
Patent dodatkowy:
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 05 08 (P. 231084)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 11 22

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30



Int. Cl.⁸
CO8G 65/24

Twórcy wynalazku: Wiktor Lasek, Janusz Stasiński

Uprawniony z patentu: Wyższa Szkoła Inżynierska im. Kazimierza Pułaskiego, Radom (Polska)

Sposób polimeryzacji koordynacyjnej tlenków alkenylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji koordynacyjnej tlenków alkenylowych, prowadzący do otrzymywania homopolimerów, kopolimerów lub termopolimerów o własnościach kauczuku.

W znanych sposobach polimery tlenków alkenylowych o własnościach kauczuku otrzymuje się przez rozpuszczalnikową polimeryzację koordynacyjną wobec modyfikowanych związków glikoorganicznych jako katalizatora, w układzie otwartym. Zależnie od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika stanowiącego środowisko reakcji może to być albo polimeryzacja roztworowa, albo polimeryzacja rozpuszczalnikowo-strącaniowa. W dotychczas znanych sposobach po zakończeniu polimeryzacji polimer wydziela się w postaci podatnej do sączenia i usuwa ze środowiska reakcji przez sączenie lub wirowanie. Ze środowiska reakcji pozostającego po oddzieleniu polimeru usuwa się katalizator, a zawarte w nim rozpuszczalniki organiczne po ich oczyszczeniu regeneruje się przez destylację i stosuje do następnej z kolei polimeryzacji.

Dotychczasowe znane sposoby polimeryzacji koordynacyjnej tlenków alkenylowych prowadzone w układzie otwartym mają szereg mankamentów. W sposobach polimeryzacji prowadzonych z wykorzystaniem zasady układu otwartego, na skutek niemożności ponownego użycia jako środowiska reakcji rozpuszczalników pozostających po usunięciu polimeru, koniecznym jest stosowanie w każdej

2

syntezie świeżych i czystych rozpuszczalników. Podwyższa to zużycie rozpuszczalników i podraża koszt wytwarzania polimeru na skutek konieczności regeneracji dużych ilości rozpuszczalnika. Ponadto w układzie otwartym nie istnieje możliwość częściowego wykorzystania katalizatora zawartego w środowisku reakcji po oddzieleniu polimeru.

Z przedstawionych wyżej wywodów wynika, że sposoby polimeryzacji tlenków alkenylowych w układzie otwartym są technicznie niedoskonałe.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że proces polimeryzacji koordynacyjnej tlenków alkenylowych można znacznie udoskonalić, uzyskując równocześnie wysoką ekonomikę procesu, jeżeli polimeryzację rozpuszczalnikowo-strącaniową wobec związków glikoorganicznych jako katalizatora i w środowisku rozpuszczalników organicznych prowadzi się w układzie częściowo lub całkowicie zamkniętym, a więc przy częściowym lub całkowitym wykorzystaniu jako środowiska reakcji mieszaniny poreakcyjnej pozostającej po oddzieleniu ziarna polimeru.

Rozpuszczalniki organiczne stanowiące środowisko reakcji dobiera się specjalnie w określonej proporcji dla reakcji w układzie synteza katalizatora — synteza polimeru. Syntezę katalizatora glikoorganicznego prowadzi się albo w środowisku nierozpuszczalnika polimeru tlenku alkenylowego, albo w mieszaninie o określonej proporcji dwóch grup rozpuszczalników, z których jedna jest rozpuszczalnikiem, a druga nierozpuszczalnikiem poli-

meru tlenku alkenylowego. Natomiast do syntezy polimeru, jako środowisko reakcji stosuje się mieszaninę poreakcyjną rozpuszczalnika uzupełnioną albo rozpuszczalnikiem polimeru tlenku alkenylowego, albo mieszaniną dwóch grup rozpuszczalników organicznych o składzie analogicznym do stosowanej w syntezie katalizatora.

W sposobie według wynalazku ponadto wykorzystuje się oligomery tlenków alkenylowych zawarte w mieszaninie poreakcyjnej jako związki aktywujące działanie katalizatora. Dopiero łączne traktowanie stanowiących środowisko reakcji rozpuszczalników organicznych w układzie synteza katalizatora — synteza polimeru, przy wykorzystaniu aktywującego działania oligomerów tlenków alkenylowych stanowiących produkt uboczny syntezy polimeru i występujących w mieszaninie poreakcyjnej, pozwala przeprowadzić polimeryzację koordynacyjną tlenków alkenylowych w układzie częściowo lub całkowicie zamkniętym, z pominięciem dodatkowej koagulacji. Pozwala to uzyskać jednocześnie wzrost wydajności polimeru bez szkody dla jego jakości.

W sposobie według wynalazku polimeryzację koordynacyjną tlenków alkenylowych w układzie częściowo lub całkowicie zamkniętym prowadzi się przy stosowaniu jako katalizatora modyfikowanych związków glinoorganicznych albo w roztworze rozpuszczalników organicznych lub jednego tylko rozpuszczalnika organicznego z grupy nierozpuszczalników polimeru tlenku alkenylowego, albo też rozpuszczonych w mieszaninie rozpuszczalników organicznych, w skład której wchodzi: obojętny rozpuszczalnik organiczny mający zdolność rozpuszczania polimeru tlenku alkenylowego w ilości 50—80% objętościowych i nierozpuszczalnik lub mieszanina nierozpuszczalników polimeru w ilości 50—20% objętościowych, natomiast polimeryzację prowadzi się przy stosowaniu jako środowiska reakcji: poreakcyjnej mieszaniny rozpuszczalników w ilości 10—50% objętościowych i obojętnego rozpuszczalnika organicznego w ilości 90—50% objętościowych lub mieszaniny rozpuszczalników organicznych o składzie rozpuszczalnika z nierozpuszczalnikiem polimeru analogicznym do zastosowanego w syntezie katalizatora glinoorganicznego.

Jako rozpuszczalnik polimeru tlenku alkenylowego stosuje się benzen i jego homologi, i/lub chlorowane węglowodory alifatyczne i aromatyczne i/lub etery alifatyczne i/lub cykliczne. Jako nierozpuszczalnik polimeru stosuje się alkany i/lub cykloalkany i/lub mieszaniny azeotropowe alkan-eter dwuetylowy.

Polimeryzacja rozpuszczalnikowo-strącaniowa według wynalazku prowadzi do otrzymania nie przyklejającego się do ścian reaktora ziarna polimeru o strukturze porowatej, zawierającego około 40% składników lotnych. Polimer ten daje się łatwo wydzielić z układu po zakończeniu syntezy przez sączenie i można z niego stosunkowo łatwo usunąć składniki lotne na drodze zwykłego suszenia. Szczególną zaletą polimeryzacji rozpuszczalnikowo-strącaniowej według wynalazku jest to, że umożliwia obniżenie zużycia katalizatora glinoorganicznego i tlenków organicznych stosowanych jako mo-

nomery, wpływa korzystnie na obniżenie zużycia rozpuszczalników organicznych w syntezie, a ponadto wpływa korzystnie na ekonomikę procesu, gdyż zmniejsza wydatnie ilość rozpuszczalników do regeneracji.

Przedmiot wynalazku zostanie bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Polimeryzacja epichlorohydryny w układzie zamkniętym. Do suchego reaktora szklanego o pojemności 2 l, przedmuchanego suchym i odtlenionym argonem, wprowadza się 500 ml poreakcyjnej mieszaniny rozpuszczalników z poprzedniej syntezy i 505 ml mieszaniny toluenu z pentanem zawierającej 80% objętościowych toluenu. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 40°C, wkraplając 317 g epichlorohydryny i 195 ml katalizatora glinoorganicznego o stężeniu 0,5 M i Bu_3Al . Czas polimeryzacji 4 h. Polimeryzację hamuje się przez ochłodzenie zawartości reaktora do temperatury pokojowej. Po ochłodzeniu odciąga się poreakcyjną mieszaninę rozpuszczalników za pomocą rurki zakończonej sitkiem o drobnych oczkach uzyskując około 500 ml poreakcyjnej mieszaniny rozpuszczalników i około 800 g ziarna spęczniełego polimeru, zawierającego 35—40% poliepichlorohydryny. Następnie do reaktora wprowadza się 600 ml pentanu łącznie ze środkami przeciwstarzeniowymi, po czym polimer stabilizowany sączy się pod próżnią przez lejek szklany i suszy w suszarce próżniowej aż do uzyskania stałej masy.

Jako katalizator do polimeryzacji stosuje się 0,5 M trójizobutyloglin w mieszaninie toluen-pentan zawierającej 80% objętościowych toluenu, modyfikowany wodą przy stosunku molowym substratów: i Bu_3Al :eter etylowy:woda=1:2:0,6.

Wyniki analityczne pięciu następujących po sobie polimeryzacji epichlorohydryny w obiegu zamkniętym przedstawiają dane tabeli 1.

Przykład II. Kopolimeryzacja epichlorohydryny z tlenkiem etylenu w układzie zamkniętym. Do suchego reaktora szklanego o pojemności 5 l, przedmuchanego suchym i odtlenionym argonem, wprowadza się 100 ml poreakcyjnej mieszaniny rozpuszczalników z poprzedniej syntezy i 1325 ml toluenu. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 45°C przez wkraplanie 400 ml tlenku etylenu rozpuszczonego w 575 ml epichlorohydryny oraz 600 ml katalizatora glinoorganicznego o stężeniu 0,5 M i Bu_3Al . Czas polimeryzacji 7 h. Polimeryzację hamuje się przez ochłodzenie zawartości reaktora do temperatury pokojowej. Po ochłodzeniu odciąga się poreakcyjną mieszaninę rozpuszczalników za pomocą rurki zakończonej sitkiem o drobnych oczkach, uzyskując około 1000 ml poreakcyjnej mieszaniny rozpuszczalników i około 2800 g ziarna spęczniełego polimeru zawierającego około 30% suchego kopolimeru. Następnie polimer płucze się dwukrotnie 800 ml pentanu, stosując w trakcie drugiego płukania pentan łącznie ze środkiem przeciwstarzeniowym, po czym polimer po stabilizacji sączy się pod próżnią przez lejek szklany i suszy w suszarce próżniowej do stałej masy.

Jako katalizator stosuje się 0,5 M trójizobutyloglin w pentanie lub azeotropie pentan-eter etylowy o zawartości około 40% pentanu modyfikowanej

wodą i chelatem mieszanym glinu przy stosunku molowym substratów: i Bu_3Al :chelate mieszaniny $\text{Al(III)} : \text{woda} = 1:0,06:0,6$ w którym chelat mieszaniny $\text{Al(III)} = \text{Al aca}_{2,9}\text{sal}_{0,1}$ aca = reszta acetyloacetonu, sal = reszta kwasu salicylowego.

Wyniki analityczne pięciu następujących po sobie kopolimeryzacji epichlorohydryny z tlenkiem etylenu w obiegu zamkniętym przedstawiają dane tabeli 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji koordynacyjnej tlenków alkenylowych wobec modyfikowanych związków glinoorganicznych jako katalizatora, w środowisku rozpuszczalników organicznych, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w układzie częściowo lub całkowicie zamkniętym dla węzłów synteza katalizatora — synteza polimeru przy stosowaniu jako

Tabela 1

Homopolimeryzacja epichlorohydryny w układzie zamkniętym

Wyszczególnienie	Próba ślepa (polimeryzacja w układzie otwartym)	Próba nr				
		1	2	3	4	5
Zapotrzebowanie epichlorohydryny do polimeryzacji %	100	92	92	92	92	92
Wydajność homopolimeru epichlorohydryny, %	85	86	87	86	85	85
Liczba Mooneya, $\text{ML}_{1+4/100^\circ\text{C}}$	42	43	45	43	43	45
Zawartość popiołu w polimerze, %	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6	0,7

Tabela 2

Kopolimeryzacja epichlorohydryny z tlenkiem etylenu w układzie zamkniętym

Wyszczególnienie	Próba ślepa (polimeryzacja w układzie otwartym)	Próba nr				
		1	2	3	4	5
Zapotrzebowanie do polimeryzacji:						
— epichlorohydryny, %	100	92	92	92	92	92
— tlenku etylenu, %	100	100	100	100	100	100
— katalizatora glinoorganicznego o stężeniu 0,5 M i Bu_3Al , %	100	70	70	70	70	70
Wydajność kopolimeru, %	76	75	77	76	77	78
Liczba Mooneya, $\text{ML}_{1+4/100^\circ\text{C}}$	45	45	44	46	47	46
Zawartość popiołu w kopolimerze, %	0,7	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7

katalizatora modyfikowanych związków glinoorganicznych albo w roztworze rozpuszczalników organicznych lub jednego tylko rozpuszczalnika z grupy nierozpuszczalników polimeru tlenku alkenylowego, albo też rozpuszczonych w mieszaninie rozpuszczalników organicznych, w skład której wchodzi obojętny rozpuszczalnik organiczny mający zdolność rozpuszczania polimeru tlenku alkenylowego w ilości od 50 do 80% objętościowych i nierozpuszczalnik lub mieszanina nierozpuszczalników polimeru w ilości od 20 do 50% objętościowych, natomiast polimeryzację prowadzi się przy stosowaniu jako środowiska reakcji albo poreakcyjnej mieszaniny rozpuszczalników w ilości od 10 do 50% objętościowych i obojętnego rozpuszczalnika polimeru tlenku alkenylowego w ilości od 50 do 90% objętościowych albo też poreakcyjnej mieszaniny rozpuszczalników w ilości od 10 do 50% objętościowych i mieszaniny rozpuszczalników organicznych

w ilości od 50 do 90% objętościowych zawierającej rozpuszczalnik polimeru w ilości od 50 do 80% objętościowych i nierozpuszczalnik polimeru w ilości od 20 do 50% objętościowych, prowadzącej do uzyskania polimeru w postaci spęcniałego ziarna.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawarte w poreakcyjnej mieszaninie rozpuszczalników oligomery tlenków alkenylowych stosuje się jako aktywatory katalizatora.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik polimeru tlenku alkenyloвого stosuje się benzen i jego homologi i/lub chlorowane węglowodory alifatyczne i aromatyczne i/lub etery alifatyczne i/lub cykliczne.

4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako nierozpuszczalnik polimeru tlenku alkenylowego stosuje się alkan i/lub cykloalkany i/lub mieszaniny azeotropowe alkan — eter dwuetylowy.