



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.VII.1963 (P 102 102)

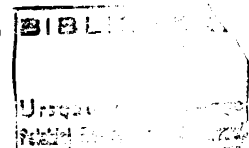
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.XI.1964

Kl. ^{338³ 1/00}
~~39 c, 25/05~~

MKP C 08 d 1/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: inż. Anna Bielecka, inż. Jerzy Jaworski,
inż. Karol Mitoraj

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania inicjatora polimeryzacji do produkcji syntetycznego kauczuku

1

Do wielu produkcji, między innymi do otrzymywania syntetycznego kauczuku, stosowane są jako inicjatory polimeryzacji różnego typu hydronadtlenki. Należą do nich hydronadtlenki pochodnych alkilowych lub arylowych benzenu, jak np. hydronadtlenek kumenu, dwuizopropylbenzenu, fenylocykloheksylu, względnie uwodornionych terpenów, jak pinanu lub p-mentanu. Hydronadtlenek pinanu otrzymywano dotychczas przez uwodornienie pod ciśnieniem czystego pinenu do pinanu, który następnie poddawano utlenieniu do hydronadtlenku. Utlenienie prowadzono do 25% zawartości hydronadtlenku w mieszaninie reakcyjnej. Produkt handlowy zawierał około 50% hydronadtlenku. Niedogodność stosowanego dotychczas sposobu stanowił wysoki koszt wytwarzania czystego pinanu oraz stosunkowo trudna technologia jego produkcji.

Stwierdzono, że wysokoaktywny inicjator do produkcji syntetycznego kauczuku można otrzymać z mieszaniny terpenów występujących w krajowej terpentynie balsamicznej. W tym celu mieszaninę tę poddaje się procesowi uwodornienia pod normalnym ciśnieniem, w obecności katalizatora niklowo-miedziowego osadzonego na ziemi krzemionkowej, a uzyskany tą drogą surowiec, nie zawierający praktycznie podwójnych wiązań, utlenia się powietrzem lub tlenem w zakresie temperatur 70—120° do zawartości 20—25% hydronadtlenków. Utlenianie prowadzi się bez katalizatora,

2

lub w obecności typowego dla tego typu reakcji katalizatora, a następnie za pomocą destylacji próżniowej, ewentualnie z parą wodną, odpędza się częściowo nieprzereagowany surowiec, który

5

zawraca się do procesu. Końcowy produkt o zawartości co najmniej 50% hydronadtlenków wykazuje pełną przydatność jako wysokoaktywny inicjator polimeryzacji przy produkcji syntetycznego kauczuku.

Przykład. Terpentynę balsamiczną lub szeroką jej frakcję zawierającą około 55% węglowodorów typu α - i β -pinenu oraz około 40% Δ -3-karenu poddaje się pod normalnym ciśnieniem uwodornieniu przy zastosowaniu specjalnego, wysokoaktywnego katalizatora niklowo-miedziowego, osadzonego na ziemi krzemionkowej jako nośniku, w temperaturze 180—200°C, w ilości 70—120 g terpentyny/godz. na jeden litr katalizatora, przy przepływie 150—250 l/godz. wodoru. Katalizator winien zawierać łącznie 25 do 30% niklu i miedzi, przy czym stosunek nikiel/miedź winien się równać jak 4,5:1. Osadzanie tych metali na nośniku należy prowadzić metodą wytrącenia ich w postaci mieszaných wodorotlenków i węglanów.

10

15

20

25

30

Po sformowaniu grupelek katalizatora suszy się je i redukuje wodorem w warunkach łagodnych, aby nie dopuścić do zniszczenia wysokoaktywnej struktury kontaktu. Proces uwodornienia terpentyny prowadzi się w fazie ciekło-parowej przepuszczając terpentynę przez nieruchome złożo kon-

taktu. Otrzymany uwodorniony produkt nie zawiera praktycznie wiązań podwójnych, a jego liczba bromowa jest mniejsza niż 1. 250 g tak otrzymanego surowca poddaje się utlenieniu powietrzem w temperaturze 105°C do zawartości 20—25% hydronadtlenków. Stosuje się przepływ powietrza 10 l/h. Czas utleniania wynosi około 20 godzin. Przez destylację próżniową z parą wodną przy ciśnieniu 50—80 mm Hg odpędza się taką ilość nieprzereagowanego surowca, aby uzyskać produkt końcowy o zawartości 50—52% hydronadtlenków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania inicjatora polimeryzacji do produkcji syntetycznego kauczuku przez uwodornienie i następnie utlenienie terpenów do hydronadtlenków, znamienny tym, że terpeninę balsamiczną o zawartości około 50% węglowodorów grupy pinenu oraz 40% karenu,

poddaje się uwodornieniu pod normalnym ciśnieniem, w temperaturze 180—200°C i w obecności katalizatora niklowo-miedziowego osadzonego na ziemi krzemionkowej, a następnie utlenieniu tlenem powietrza lub czystym tlenem w temperaturze 100—105°C do zawartości 20—25% hydronadtlenków i z otrzymanego produktu oddestylowuje się nieprzereagowany surowiec do uzyskania produktu końcowego zawierającego około 50% hydronadtlenków.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizator niklowo-miedziowy stosuje się katalizator otrzymany przez wytrącenie mieszaniny wodorotlenków i węglanów miedzi i niklu na ziemi krzemionkowej i poddaniu następnie łagodnej redukcji wodorem w temperaturze 120—160°C, przy czym stosunek niklu do miedzi wynosi 4,5:1, zaś łączna zawartość tych metali w kontakcie wynosi od 25 do 30%.