POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY 93855

Patent dodatkowy do patentu nr ————

Zgłoszono: 12.11.74 (P. 175568)

Pierwszeństwo: ————

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C08f 3/14
C08f 1/80
C08f 1/56

Int. Cl.[2] C08F 110/10
C08F 2/38
C08F 4/52

C...
U...

Twórcy wynalazku: Lidia Kubiczek, Edward Grzywa, Wiesław Kowalski, Stanisław Radwański, Franciszek Błyszcz, Roman Michalski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia", Kędzierzyn (Polska)

Sposób zwiększania ciężaru cząsteczkowego poliizobutylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania ciężaru cząsteczkowego poliizobutylenu w procesie polimeryzacji izobutylenu prowadzonym wobec katalizatorów glinoorganicznych.

Według dotychczas znanych sposobów ciężar cząsteczkowy w procesie polimeryzacji izobutylenu reguluje się odpowiednim doborem temperatury reakcji oraz układu katalitycznego.

W procesie polimeryzacji wobec katalizatora Zieglera $Al(C_2H_5)_3$-$TiCl_4$, prowadzonym przy stosunku Al/Ti=1:2 ciężar cząsteczkowy poliizobutylenu jest funkcją temperatury i wykazuje od niej odwrotną zależność, to jest przy obniżaniu temperatury reakcji wzrasta ciężar cząsteczkowy produktu, a proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturach w zakresie −20 do −120°C. Również czas trwania reakcji w tym procesie wywiera wpływ na ciężar cząsteczkowy produktu.

Według patentu PRL nr opisu 58480 ciężar cząsteczkowy poliizobutylenu w zakresie 5000-50.000 uzyskuje się prowadząc proces polimeryzacji wobec układu katalitycznego utworzonego ze związku etylochloroglinowego i wody w zakresie temperatury 0° do +50°C. Stosunek molowy katalizatora $Al(C_2H_5)_{3-n}Cl_n$ do katalizatora H_2O wynosi 6:1. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach węglowodorowych alifatycznych lub aromatycznych, korzystnie we frakcji węglowodorowej pokrakowej-C_4, wolnej od zanieczyszczeń tlenowych i siarkowych.

W patencie RFN nr 1.067.593 opublikowany jest sposób wytwarzania poliizobutylenu o wysokim ciężarze cząsteczkowym, prowadzony wobec katalizatorów-kwasów Lewisa

2

jak $AlCl_3$, BF_3TiCl_4 w zakresie temperatur −30 do −180°C.

Reakcja w tych warunkach przebiega z dużą szybkością w czasie kilku sekund do kilku minut. Duża szybkość reakcji wymaga bardzo skutecznego odbioru ciepła reakcji z procesu, przez co proces jest trudny w technicznej realizacji.

Znane są sposoby polimeryzacji i kopolimeryzacji izobutylenu prowadzące do kauczuku izobutylowego o ciężarze drobinowym w granicy 100—500 tysięcy.

Regulację ciężaru drobinowego w tych technologiach prowadzi się doborem układu katalitycznego. Proces prowadzi się w zakresie temperatur −30 do −70°C wobec katalizatorów glinoorganicznych i kokatalizatorów typu Zn Me Xm Yp w których Me — jest pierwiastkiem grup V, VI lub VII, X — chlorowcem, Y — grupą alkilową, arylową, cykloalkilową, eterową, estrową, amidową, acetyloacetonową lub oksymową a Z oznacza tlen lub siarkę.

Procesy polimeryzacji w wymienionych rozwiązaniach prowadzi się w rozpuszczalnikach węglowodorowych alifatycznych, aromatycznych, cykloalifatycznych lub ich pochodnych jedno lub wielochlorowcowych. Dotychczas znane sposoby polimeryzacji dla ich selektywnego przebiegu w kierunku wyznaczonego ciężaru cząsteczkowego wymagają stosowania czystych surowców. Występujące w izobutylenie technicznym oraz rozpuszczalnikach zanieczyszczenia jak związki aromatyczne, wyższe olefiny, na przykład dimery lub oligomery poliizobutylenu powodują znaczne obniżenie ciężaru czasteczkowego polimeru izobutylenu i nie pozwalają na dokładną regulację procesu w kierunku przewidzianego ciężaru drobinowego.

Celem wynalazku było opracowanie procesu polimeryzacji, umożliwiającego regulowane zwiększanie ciężaru cząsteczkowego poliizobutylenu bez zmiany temperatury procesu, oraz bez wstępnego oczyszczania surowców.

Stwierdzono, że prowadząc proces polimeryzacji izobutylenu w obecności układu katalitycznego wytworzonego ze związku etylochloroglinowego i wody, można przy tym samym stosunku molowym katalizatora do kokatalizatora i w tej samej temperaturze procesu otrzymać poliizobutylen o znacznie wyższym ciężarze czasteczkowym, aniżeliby to wynikało z patentu 58 480, jeżeli do środowiska reakcji wprowadzi się niewielką ilość acetonu, acetyloacetonu lub eteru. Związki te wprowadzone do środowiska reakcji jak gdyby neutralizują negatywne skutki, związane z obniżeniem ciężaru cząsteczkowego produktu pod wpływem zanieczyszczeń występujących w izobutylenie technicznym i rozpuszczalnikach stosowanych w reakcji.

Sposobem według wynalazku ciężar cząsteczkowy poliizobutylenu w procesie polimeryzacji izobutylenu, prowadzonym w temperaturze −30 do +50°C w obecności układu katalitycznego, utworzonego ze związku alkilochlorowcoglinowego i wody, w którym stosunek molowy $H_2O:Al(C_2H_5)_{3-n}Cl$ leży w granicy 1:6, w rozpuszczalniku węglowodorowym zwiększa się wprowadzając do środowiska reakcji w roli czynnika zwiększającego ciężar cząsteczkowy poliizobutylenu związek ketonowy, acetyloketonowy, lub eterowy.

Związki zwiększające ciężar cząsteczkowy wprowadza się do rozpuszczalnika w stosunku wagowym $0{,}5\times10^{-3}$ do 5×10^{-3}:1.

W sposobie według wynalazku przy tych samych warunkach technologicznych procesu polimeryzacji to jest temperatury i ilości katalizatora do kokatalizatora oraz rozpuszczalnika można otrzymać wprowadzając do środowiska reakcji ketony, acetyloketony lub etery, w zależności od ilości tych związków 2 do 3-krotnie wyższy ciężar czasteczkowy poliizobutylenu, jak w tym samym procesie bez dodatku wymienionych czynników. Dla tych samych warunków procesu ciężar cząsteczkowy produktu wyznaczony jako funkcja temperatury dla układu katalitycznego związku chlorowcoalkiloglinowego i wody może być w sposób regulowany zwiększony 2- do 3-krotnie przez wprowadzenie wyliczonej ilości ketonu, acetyloketonu lub eteru.

Ilość wprowadzonych czynników zwiększających ciężar cząsteczkowy poliizobutylenu określa się w stosunku do sumarycznej ilości zanieczyszczeń zawartych w surowcach określonych analitycznie.

Przykład I. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 0° w czystym heksanie, wprowadzając do 42 ml heksanu 18 ml izobutylenu oczyszczanego uprzednio przez destylację, przepuszczanie par przez skrubery wypełnione kolejno sitami molekularnymi i sodowanym tlenkiem glinu oraz kondensację oczyszczonych par izobutylenu.

Do roztworu wprowadza się kolejno 0,008 g $Al(C_2H_5)_2Cl$, to jest 0,07 mola oraz 0,01 ml H_2O. Reakcja rozpoczęła się

w momencie wprowadzenia katalizatora i trwała 8 minut. Uzyskano 11,1 g poliizobutylenu o ciężarze cząsteczkowym 20.500.

Przykład II. Polimeryzację przeprowadzono jak w przykładzie I z tą różnicą, że do rozpuszczalnika wprowadzono $0{,}5\times10^{-3}$ części wagowych acetonu. Uzyskano 11 g poliizobutylenu o ciężarze cząsteczkowym 32 970.

Przykład III. Polimeryzację przeprowadzono jak w przykładzie I z tą różnicą, że do heksanu wprowadzono 1×10^{-3} części wagowych acetonu. Uzyskano 11,1 g poliizobutylenu o ciężarze cząsteczkowym 34 200.

Przykład IV. Polimeryzowano surowy techniczny izobutylen zawierający 0,1% wagowych dimerów i oligomerów izobutylenu. Polimeryzację prowadzono w benzynie ekstrakcyjnej I w reaktorze o działaniu ciągłym. Do reaktora podawano 450 kg/godz. benzyny, 150 kg/godz. izobutylenu, 0,6 kg $Al(C_2H_5)_2Cl$ oraz 300 ml/godz. wody jako kokatalizatora. Uzyskiwany w temperaturze reakcji −10°C produkt wykazuje ciężar czasteczkowy 10 000 do 15 000.

Przykład V. Do procesu prowadzonego jak w przykładzie IV wprowadzono 5×10^{-4} części wagowych acetonu na 1 część wagową rozpuszczalnika w temperaturze +3 do −4°C. Uzyskano poliizobutylen w ilości 135 kg/godz o ciężarze cząsteczkowym 20.900 do 25.870.

Przykład VI. Izobutylen zawierający około 0,1% dimerów i oligomerów polimeryzowano w benzynie technicznej, osuszonej na nie aktywowanym adsorbencie OS w temperaturze 0°C w sposób jak w przykładzie I. Uzyskano 11 g poliizobutylenu o ciężarze cząsteczkowym 12.700. Reakcja trwała 7 minut.

Przykład VII. Izobutylen jak w przykładzie VI polimeryzowano z tą różnicą, że do benzyny wprowadzono 1×10^{-5} części wagowych acetyloacetonu. Proces prowadzono w temperaturze 0°C w czasie 20 minut i uzyskano 11,2 g produktu o ciężarze cząsteczkowym 21.810.

Przykład VIII. Izobutylen jak w przykładzie VI polimeryzowano w sposób jak w przykładzie VII z tą różnicą, że do rozpuszczalnika wprowadza się 1×10^{-3} części wagowych eteru etylowego. Uzyskano produkt o ciężarze cząsteczkowym 22.380.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zwiększania ciężaru cząsteczkowego poliizobutylenu, w procesie polimeryzacji izobutylenu, prowadzonym w temperaturze −30 do +50°C w obecności układu katalitycznego utworzonego ze związku chlorowcoalkiloglinowego i wody w rozpuszczalniku organicznym, **znamienny tym**, że w roli czynnika zwiększającego ciężar cząsteczkowy poliizobutylenu stosuje się ketony, acetyloketony lub etery, które wprowadza się do rozpuszczalnika organicznego w stosunku wagowym $5\cdot10^{-3}$ do $5\cdot10^{-6}$:1.

ŁZG Z-d 3 zam. 1206-77 nakł. 115+20 egz.

Cena 10 zł