



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.03.1973 (P. 163076)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.1975

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1977

MKP C08d 1/32

Int. Cl.² C08F 110/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowego poliizobutyleny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliizobutyleny o wysokiej masie cząsteczkowej przez katalityczną polimeryzację izobutyleny w rozpuszczalniku.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania poliizobutyleny o wysokiej masie cząsteczkowej polegają na zastosowaniu jako katalizatorów kwasów Lewisa takich jak $AlCl_3$, BF_3 i $TiCl_4$, oraz temperatur w zakresie $-30^\circ C$ do $-180^\circ C$ (opis patentowy RFN nr 1067593). Przy użyciu kwasów Lewisa jako katalizatorów procesy polimeryzacji przebiegają z dużą szybkością, przy czym czas trwania polimeryzacji wynosi od kilku sekund do kilku minut, co niezwykle utrudnia skuteczny odbiór ciepła reakcji.

Znany jest również sposób prowadzenia polimeryzacji izobutyleny według polskiego opisu patentowego nr 58480 w temperaturze od 0 do $+50^\circ C$ w obecności kompleksu katalitycznego utworzonego ze związku chlorowcoalkiloglinowego i wody w rozpuszczalniku alifatycznym lub aromatycznym przy stosunku molowym H_2O do $Al(C_2H_5)_3-nCl_n$ w granicach od 1 do 6, przy czym otrzymuje się produkt o masie cząsteczkowej 5000-50000.

Celem wynalazku jest otrzymanie poliizobutyleny o wysokiej masie cząsteczkowej przy użyciu zmodyfikowanego układu katalitycznego, przy możliwie najmniej intensywnym chłodzeniu.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu do polimeryzacji izobutyleny nowego ukła-

2

du katalitycznego utworzonego ze związku chlorowcoalkiloglinowego oraz mieszaniny kokatalitycznej, składającej się z wody, alkoholu lub glikolu etylenowego i ketonu, w której stosunki molowe poszczególnych składników $Al(C_2H_5)_3-nCl_n$: H_2O : ROH : R_1COR_2 wynoszą 1:0,5:0,05:0,06 do 1:1:0,1:0,1 gdzie n jest liczbą całkowitą wynoszącą 1 lub 2, R jest rodnikiem C_3-CH_2- ; $CH_3-CH_2-CH_2-$, R_1 jest rodnikiem CH_3- , $CH_3-CO-CH_2-$, R_2 rodnikiem CH_3- lub CH_3-CH_2- przy czym otrzymuje się produkt o masie cząsteczkowej 70 000 — 500 000.

Proces prowadzi się w temperaturze $-50^\circ C$ do $-10^\circ C$ w rozpuszczalniku węglowodorowym alifatycznym lub aromatycznym, lub w mieszaninie węglowodorów alifatycznych zawierających w cząsteczce średnio 4 atomy węgla, otrzymanej jako frakcja C_4 podczas krakingu benzyny. Frakcja ta zawiera 30—50% wagowych izobutyleny, 30—60% wagowych izobutanu, 1—3% n-butanu, a ponadto max 0,6% wagowych propanu, max 0,6% wagowych propyleny, max 0,5% wagowych pentanu oraz 0,03—0,5% wagowych butadienu. Korzystne jest prowadzenie polimeryzacji w mieszaninie węglowodorów zawierających izobutylen, to jest we wspomnianej frakcji C_4 , gdyż proces taki nie wymaga stosowania kosztownych procesów wydzielania i oczyszczania izobutyleny.

Na załączonym rysunku przedstawione są zależności stopnia polimeryzacji DP poliizobutyleny od temperatury T mierzonej w stopniach Celsjusza,

na którym wykres 1 przedstawia zależność stopnia polimeryzacji DP poliizobutyleny od temperatury T przy zastosowaniu jako katalizatora $AlCl_3$, wykres 2 zależność stopnia polimeryzacji DP poliizobutyleny od temperatury T przy zastosowaniu jako katalizatora BF_3 , wykres 3 zależność stopnia polimeryzacji DP poliizobutyleny od temperatury T uzyskaną przez Kennedy'ego przy zastosowaniu jako katalizatora $Al(C_2H_5)_2Cl$, wykres 4 przedstawia zależność stopnia polimeryzacji DP poliizobutyleny od temperatury T przy zastosowaniu jako katalizatora układu opisanego w polskim opisie patentowym nr 58480, a wykres 5 przedstawia zależność stopnia polimeryzacji DP poliizobutyleny od temperatury T przy zastosowaniu katalizatora według wynalazku.

Prowadzenie procesu polimeryzacji izobutyleny sposobem według wynalazku (wykres 5) pozwala na uzyskanie poliizobutyleny o znacznie wyższej masie cząsteczkowej niż przy zastosowaniu katalizatorów przedstawionych na wykresach 1, 2, 3 i 4.

Sposób według wynalazku pozwala na dowolne regulowanie szybkości polimeryzacji, co umożliwia skuteczny odbiór ciepła, uzyskując przy tym stopień przereagowania monomeru 82% do 100%.

Zastosowanie w odpowiednich proporcjach układu katalitycznego składającego się ze związku chlorowcoalkiloglinowego oraz mieszaniny kokatalitycznej zawierającej wodę, alkohol i keton pozwala na uzyskanie kontrolowanego wysokiego stopnia polimeryzacji izobutyleny bez konieczności intensywnego chłodzenia poniżej $-50^\circ C$.

Przykład I. Do szklanego naczynia cylindrycznego (dylatometru) uprzednio starannie wysuszonego i przedmuchanego czystym azotem wprowadzono 42 ml heksenu, 12,5 g izobutyleny. Po schłodzeniu mieszaniny do temperatury $-10^\circ C$ wprowadzono kolejno 0,23 ml benzynowego roztworu $Al(C_2H_5)_2Cl$ zawierającego 0,0713 g (0,592 milimola) czystego $Al(C_2H_5)_2Cl$ oraz 0,015 ml mieszaniny zawierającej 0,0097 g (0,542 milimola) wody, 0,00157 g (0,027 milimola) acetonu, 0,00368 g (0,059 milimola) glikolu. Stosunek molowy $Al(C_2H_5)_2Cl$: wody : glikolu : ketonu wynosił 1 : 1 : 0,05 : 0,1. Polimeryzację zakończono po 45 minutach, uzyskano 11,3 g poliizobutyleny o masie cząsteczkowej 77 000.

Przykład II. Do reaktora stalowego mieszalnikowego o pojemności roboczej 800 ml wprowadzono 540 ml rozpuszczalnika benzyny ekstrakcyjnej oraz 160 g izobutyleny. Do mieszaniny schłodzonej do temperatury $-30^\circ C$ wprowadzono 4 ml benzynowego roztworu $Al(C_2H_5)_2Cl$ zawierającego 1,24 g (0,01 mola) czystego $Al(C_2H_5)_2Cl$ oraz 0,2 ml mieszaniny kokatalizatora zawierającej 0,10 g (0,0056 mola) wody, 0,06326 g (0,001 mola) glikolu etylenowego, 0,035 g (0,0006 mola) acetonu. Stosunek molowy $Al(C_2H_5)_2Cl$: wody : glikolu : acetonu wynosił 1 : 0,56 : 0,1 : 0,06. Temperatura mieszaniny utrzymywała się na stałym poziomie. Po 45 minutach reaktor rozładowano, polimer wytrącono i wysuszono. Uzyskano 143 g produktu o masie cząsteczkowej 241 000.

Przykład III. Polimeryzację prowadzono w sposób jak podano w przykładzie II. Do reakcji użyto kokatalizator złożony z wody, glikolu etylenowego, metyloetyloketonu przy zachowaniu stosunków molowych $Al(C_2H_5)_2Cl$: wody : glikolu : metyloetyloketonu jak 1 : 0,56 : 0,1 : 0,06. Uzyskano produkt o masie cząsteczkowej 259 000.

Przykład IV. Polimeryzację prowadzono w sposób jak podano w przykładzie II wprowadzając jako kokatalizator mieszaninę złożoną z wody, glikolu etylenowego i acetoniloacetonu, w ilości 0,3 ml przy zachowaniu stosunku molowego $Al(C_2H_5)_2Cl$: H_2O : glikolu etylenowego : acetoniloacetonu jak 1 : 0,5 : 0,16 : 0,08. Prowadząc polimeryzację w temperaturze $-25^\circ C$ uzyskano produkt o masie cząsteczkowej 249 000.

Przykład V. Polimeryzację przeprowadzono w sposób i warunkach jak podano w przykładzie II stosując w mieszaninie kokatalizatora zamiast glikolu etylenowego alkohol propylowy. Uzyskano produkt o masie cząsteczkowej 210 000.

Przykład VI. Polimeryzację przeprowadzono jak w przykładzie II zmieniając temperaturę polimeryzacji na $-50^\circ C$. Uzyskano produkt o masie cząsteczkowej 450 000.

Przykład VII. Do reaktora stalowego (jak w przykładzie II) wprowadzono 520 g mieszaniny węglowodorów otrzymanych jako frakcja C_4 podczas krakingu benzyny. W skład mieszaniny wchodziło 42,45% wagowych izobutyleny, 54,15% wagowych izobutanu, 0,6% wagowych propanu, 0,6% wagowych propylenu, 1,54% wagowych n-butanu, 0,33% wagowych butadienu, 0,33% wagowych pentanu. Polimeryzację przeprowadzono w temperaturze $-40^\circ C$ stosując katalizator i kokatalizator jak w przykładzie II, uzyskano 190 g produktu o masie cząsteczkowej 430 000.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowego poliizobutyleny przez polimeryzację izobutyleny w obecności katalizatora, **znamienny** tym, że polimeryzację izobutyleny prowadzi się w rozpuszczalniku węglowodorowym, najlepiej alifatycznym lub mieszaninie węglowodorów otrzymanych podczas krakingu benzyny, zawierających średnio 4 atomy węgla w cząsteczce w temperaturze $-50^\circ C$ do $-10^\circ C$ w obecności układu katalitycznego utworzonego ze związku chlorowcoalkiloglinowego o wzorze $Al(C_2H_5)_3-nCl_n$, w którym n jest liczbą całkowitą, wynoszącą 1 lub 2 oraz mieszaniny kokatalitycznej, składającej się z wody, alkoholu o wzorze ROH , w którym R jest rodnikiem CH_3-CH_2- ; $CH_3-CH_2-CH_2-$ lub glikolu etylenowego i ketonu R_1COR_2 , w którym R_1 jest rodnikiem CH_3- , $CH_3-CO-CH_2-$, a R_2 oznacza CH_3- lub CH_3-CH_2- , przy czym stosunki molowe poszczególnych składników katalizatora $Al(C_2H_5)_3-nCl_n$: H_2O : ROH : R_1COR_2 wynoszą 1,0 : 0,5—1,0 : 0,05—0,1 : 0,06—0,1.

