



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.04.1968 (P. 126581)

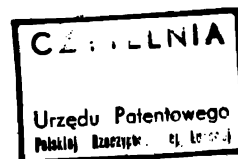
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1975

Kl. 39b⁴,25/00

MKP C08f 25/00



Twórcy wynalazku: Lidia Kubiczek, Edward Grzywa, Maria Nowakowska, Jan Pielichowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania kopolimerów izobutyleny ze związkami winyloaromatycznymi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów izobutyleny ze styrenem, winylokarbazolem, winylopirydyną lub dwuwinylokarbazolem w celu modyfikacji własności poliizobutyleny, szczególnie w kierunku zastąpienia dodatku wiskozowego do olejów — poliizobutylenowy — kopolimerem izobutyleny ze związkami winyloaromatycznymi.

Według dotychczas znanych sposobów procesy kopolimeryzacji izobutyleny ze związkami winyloaromatycznymi jak na przykład: styrenem, dwuwinylobenzenem lub winylokarbazolem prowadzone są w obecności katalizatorów typu Friedel Crafts'a w temperaturze od -164 do $+50^{\circ}\text{C}$, przeważnie w rozpuszczalnikach chlorowcowanych.

Według znanych procesów wytwarzania kopolimerów izobutyleny ze związkami winyloaromatycznymi prowadzonymi wobec klasycznych katalizatorów Friedel-Crafts'a, reakcje przebiegają zbyt gwałtownie, aby można było uzyskać jednolity pod względem masy cząsteczkowej i jej rozkładu, oraz chemicznego składu — produkt.

Celem wynalazku było wytwarzanie kopolimerów izobutyleny ze związkami winyloaromatycznymi w obecności układu katalitycznego $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$, który pozwoliłby prowadzić proces w sposób dający się łatwiej regulować, a tym samym uzyskać produkt o założonym składzie chemicznym i założonej masie cząsteczkowej.

W sposobie według wynalazku kopolimeryzacje

2

izobutyleny ze związkami winyloaromatycznymi takimi jak styren, winylokarbazol, winylopirydyna lub dwuwinylokarbazol prowadzi się w rozpuszczalnikach alifatycznych lub aromatycznych, w obecności kompleksów katalitycznych utworzonych z dwuetylochloroglinu i wody o stosunku molowym $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ wynoszącym $0,5-5:1$, w temperaturze od -100 do $+50^{\circ}\text{C}$, metodą periodyczną lub ciągłą.

Metoda według wynalazku pozwala na uzyskanie szerokiego asortymentu produktu, w zależności od składu mieszaniny wyjściowej i warunków fizycznych (temperatury) procesu polimeryzacji.

Przeprowadzając analizę widmową produktu stwierdzono, że niezależnie od wielkości ciężaru drobinowego, produkty są kopolimerami. Analiza widma uzyskanego w spektroskopie podczerwieni wykazała, że dla kopolimeru ze styrenem pasmo pochłaniania leży w zakresie 600 cm^{-1} , 840 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} , a dla kopolimerów z winylokarbazolem występuje pasmo pochłaniania w zakresie 910 cm^{-1} i 1760 cm^{-1} . Polimery takie są jednolite i nie rozdzielają się w roztworze.

Sprawdzono własności kopolimerów uzyskanych w przykładach IV—VII jako dodatku do oleju. Spadek lepkości oleju z dodatkiem wg próby na oznaczenie trwałości na działanie mechaniczne wynosił $0,5-0,8\%$, podczas gdy spadek lepkości

oleju z dodatkiem czystego poliizobutyleny, otrzymanego tą samą metodą, wynosił 1,5–4%.

W zależności od składu mieszaniny komonomerów i warunków polimeryzacji uzyskuje się produkty o różnych właściwościach, od polimerów o konsystencji kleju, poprzez elastomery do plastomerów.

Przykład I. W reaktorze stalowym o pojemności 600 ml, zaopatrzonym w mieszadło, płaszcz chłodzący, starannie wysuszonym i przepłukanym strumieniem oczyszczonego azotu, rozpuszcza się 10 g winylokarbazolu w 350 ml czystego toluenu. Po zamknięciu reaktora oziębia się roztwór do około 0–5°C i wprowadza przewodem kapilarnym 200 ml izobutyleny. Następnie całość ochładza się do temperatury –40°C i utrzymuje stan w ciągu trwania całego procesu. Kolejno wprowadza się do reaktora 2,7 ml 30% roztworu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ w benzynie. Po wymieszaniu do reaktora wprowadza się kroplami kokatalizator — wodę. Podczas wprowadzania wody następuje wzrost temperatury w reaktorze pomimo chłodzenia. Wzrost temperatury ustępuje po 4–5 minutach. Zawartość reaktora miesza się termostatując jeszcze przez 30–60 minut, po czym roztwór polimeru wprowadza się do naczynia z metanolem. Wytrącony polimer suszy się najpierw pod normalnym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 90–100°C. Otrzymuje się 80 g produktu o konsystencji gęstej elastycznej masy, o słabo zmieniającej się konsystencji pod wpływem temperatury. Otrzymany kopolimer jest jednorodny, co stwierdzono w oparciu o uzyskane widmo w podczerwieni, którego pasmo występuje w zakresie 910 cm^{-1} i 1760 cm^{-1} .

Przykład II. Proces polimeryzacji przeprowadzono jak w przykładzie I, utrzymując na początku polimeryzacji temperaturę 0°C. Na skutek wydzielającego się ciepła reakcji temperatura wzrosła w ciągu 5 minut do 30°C. Dalej proces prowadzono przy stałym chłodzeniu reaktora. Uzyskano 98 g kauczukopodobnego produktu.

Przykład III. Proces polimeryzacji przeprowadzono jak w przykładzie II, wprowadzając do benzyny 5 g winylokarbazolu i 200 ml izobutyleny. Uzyskano 101 g produktu w postaci klei-

stej masy. Zbadane w podczerwieni widmo otrzymanego kopolimeru daje pasmo w zakresie 910 cm^{-1} i 1760 cm^{-1} .

Przykład IV. Do reaktora przygotowanego jak w przykładzie I wprowadzono 300 ml oczyszczonej benzyny, 5 ml świeżo przedestylowanego styrenu i 195 ml izobutyleny. Polimeryzację prowadzono w temperaturze –10°C. Z roztworu po reakcyjnego wytrącano katalizator za pomocą wody lub wody z dodatkiem metanolu i po przesączeniu usuwano z polimeru rozpuszczalnik przez destylację. Uzyskano 92 g produktu o konsystencji gęstego kleju i $\eta = 0,229$. Otrzymany kopolimer daje w podczerwieni widmo leżące w zakresie 600 cm^{-1} , 840 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} .

Przykład V. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie IV, tylko w temperaturze 0°C. η produktu wynosi 0,152.

Przykład VI. Próbe przeprowadzono tak samo jak w przykładzie IV, dając 20 ml styrenu oraz 180 ml izobutyleny. Otrzymano produkt o wysokiej temperaturze płynności, który po ostygnięciu tworzy twardą masę, $\eta = 0,179$. Widmo uzyskanego kopolimeru daje w podczerwieni pasmo w zakresie 600 cm^{-1} , 840 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} .

Przykład VII. Proces przeprowadzono w temperaturze 0°C przy użyciu 100 ml styrenu i 100 ml izobutyleny. Otrzymano 139 g produktu płynnego w wysokich temperaturach, który w niskich temperaturach jest twardy i kruchy, $\eta = 0,24$. Otrzymany kopolimer daje w podczerwieni widmo leżące w zakresie 600 cm^{-1} , 840 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kopolimerów izobutyleny z związkami winyloaromatycznymi, **znamienny** tym, że polimeryzację izobutyleny ze styrenem, winylokarbazolem, winylopirydyną lub dwuwinylokarbazolem prowadzi się w obecności kompleksu katalitycznego utworzonego z dwuetylochloroglinu i wody, przy stosunku molowym $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ wynoszącym 0,5–5:1, w sposób periodyczny lub ciągły, w rozpuszczalniku alifatycznym lub aromatycznym, w temperaturze od –100° do +50°C.