



(51) МПК
B01J 31/00 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
C08F 136/08 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 31/00 (2006.01); *C08F 36/08* (2006.01); *C08F 136/08* (2006.01); *C08F 2/38* (2006.01); *C08F 4/54* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017143740, 13.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.12.2017

Дата регистрации:
05.10.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.12.2017

(45) Опубликовано: 05.10.2018 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

453110, Респ. Башкортостан, г. Стерлитамак,
ул. Техническая, 14, ОАО "Синтез-Каучук"

(72) Автор(ы):

Насыров Ильдус Шайхитдинович (RU),
 Жаворонков Дмитрий Александрович (RU),
 Фаизова Виктория Юрьевна (RU),
 Шурупов Олег Константинович (RU),
 Васильев Валентин Александрович (RU),
 Левковская Екатерина Игоревна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
 "Синтез-Каучук" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2539655 C1, 20.01.2015.

Левковская Е.И., Васильев В.А., Бубнова
 С.В., Цыпкина И.М. Физико-механические
 характеристики полиизопрена, полученного
 с катализатором на основе сольвата хлорида
 гадолия. Каучук и Резина. Номер 1, 2016
 год. RU 2091400 C1, 27.09.1997. RU 2263121
 C2, 27.10.2005. CN 101475652 A, 08.07.2009.
 WO 2013101861 A1, 04.07.2013.

(54) Способ получения каталитического комплекса и цис-1,4-полиизопрен, полученный с использованием этого каталитического комплекса

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения синтетического каучука и может быть использовано в нефтехимической промышленности. Описан способ получения каталитического комплекса, используемого в процессе полимеризации изопрена, включающий взаимодействие смеси толуольных растворов триизобутилалюминия и диизобутилалюминийгидрида (А), пиперилена (В) с хлоридом лантаноида (С), прибавлением хлорида лантаноида (С) к предварительно охлажденной до $-(15\div 5)^\circ\text{C}$ смеси алюмоорганических соединений с пипериленом

(А+В), выдерживанием реакционной смеси при температуре $10\div 50^\circ\text{C}$ не менее 10 ч, причем в качестве хлорида лантаноида используют хлорид гадолия, в мольном соотношении А:В:С, равном $(15\div 25):(2\div 3):1$. Цис-1,4-полиизопрен с пониженным содержанием 3,4-цис-звеньев получают с применением каталитического комплекса, полученного указанным способом. Технический результат - получение цис-1,4-полиизопрена с пониженным содержанием 3,4-звеньев, повышенной прочностью сырых резиновых смесей, повышенной прочностью вулканизатов. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 4 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 31/00 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
C08F 136/08 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 31/00 (2006.01); *C08F 36/08* (2006.01); *C08F 136/08* (2006.01); *C08F 2/38* (2006.01); *C08F 4/54* (2006.01)

(21)(22) Application: **2017143740**, 13.12.2017(24) Effective date for property rights:
13.12.2017Registration date:
05.10.2018

Priority:

(22) Date of filing: 13.12.2017

(45) Date of publication: 05.10.2018 Bull. № 28

Mail address:

453110, Resp. Bashkortostan, g. Sterlitamak, ul.
Tekhnicheskaya, 14, OAO "Sintez-Kauchuk"

(72) Inventor(s):

Nasyrov Ildus Shajkhitdinovich (RU),
Zhavoronkov Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Faizova Viktoriya Yurevna (RU),
Shurupov Oleg Konstantinovich (RU),
Vasilev Valentin Aleksandrovich (RU),
Levkovskaya Ekaterina Igorevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Sintez-Kauchuk" (RU)

(54) **METHOD OF OBTAINING CATALYTIC COMPLEX AND CIS-1,4-POLYIZOPREN OBTAINED WITH USING THIS CATALYTIC COMPLEX**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to production of synthetic gum and can be used in chemical and oil and gas industry. Method of production of a catalytic complex used in isoprene polymerization is described, which includes interaction of a mixture of toluene solutions of triisobutylaluminium and diisobutylaluminium hydride (A), piperylene (B) with lanthanide chloride (C), adding lanthanide chloride (C) to the pre-cooled to $-(15\div 5)$ °C mixture of organoaluminum compounds with piperylene (A+B),

maintaining the reaction mixture at a temperature of $10\div 50$ °C not less than 10 hours, and gadolinium chloride is used as the chloride of lanthanide in a molar ratio of A:B:C equal to $(15\div 25):(2\div 3):1$. Cis-1,4-polyisoprene with reduced content of 3,4-cis-units is obtained using a catalytic complex obtained by said method.

EFFECT: obtaining cis-1,4-polyisoprene with reduced content of 3,4-units, increased strength of raw rubber compounds, increased strength of vulcanizates.
3 cl, 4 tbl, 1 ex

RU 2 668 977 C1

RU 2 668 977 C1

Изобретение относится к области получения синтетического каучука и может быть использовано в нефтехимической промышленности.

Известен способ получения цис-1,4-полиизопрена [патент RU 2091400, кл. C08F 136/08, C08F2/38 опубл. 20.09.1997] полимеризацией изопрена в углеводородном алифатическом растворителе в присутствии катализатора, представляющего собой комплекс, включающий триизобутилалюминий или диизобутилалюминийгидрид, хлорсодержащее координационное соединение лантаноида, имеющего атомный номер от 57 до 60, с органическим лигандом и сопряженный диен, причем в раствор изопрена в алифатическом растворителе, подаваемый на полимеризацию, кроме катализатора вводят дополнительно триизобутилалюминий или диизобутилалюминийгидрид при мольном его отношении к соединению лантаноида от 1:1 до 30:1, в качестве органического лиганда используют спирт или трибутилфосфат, а в качестве сопряженного диена - пиперилен.

Недостатком способа является невысокое содержание цис-1,4-звеньев в получаемом полимере (97,5÷98,5%), низкая прочность сырых резиновых смесей по сравнению с натуральным каучуком, сложность обеспечения молекулярной массы цис-1,4-полиизопрена в пределах заданных значений, т.к. часть регулятора расходуется на дезактивацию примесей, поступающих с используемым сырьем (мономером и растворителем), а так же высокий расход алюмоорганических соединений (мольное соотношение лантаноид : алюмоорганическое соединение до 1:40), что способствует удорожанию себестоимости получаемого продукта.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения цис-1,4-полиизопрена [патент RU 2539655, кл. C08F 136/08, C08F 36/08, опубл. 20.01.2015], где в качестве каталитического комплекса используется смесь триизобутилалюминия с диизобутилалюминийгидридом (А) в толуоле, содержащей пиперилен (В), с водно-спиртовым сольватом хлорида лантаноида (С) при мольном соотношении А:В:С, равном (12÷15):(1÷2):1. В качестве спиртового сольвата лантаноида могут использоваться водно-спиртовые сольваты хлорида неодима или смеси водно-спиртовых сольватов хлоридов неодима и празеодима.

Недостатком данного способа является высокое содержание 3,4-звеньев в микроструктуре полимера (1,6÷2,2%). 3,4-звенья представляют собой структурную неоднородность в макромолекуле цис-1,4 полиизопрена, которая снижает способность полимера к кристаллизации в условиях деформации и ухудшает физико-механические характеристики вулканизатов на его основе. Влияние структурных неоднородностей проявляется и в низкой прочности сырых резиновых смесей, по сравнению со смесями на базе натурального каучука.

Цель изобретения - получение цис-1,4-полиизопрена с пониженным содержанием 3,4-звеньев, повышенной прочностью сырых резиновых смесей, повышенной прочностью вулканизатов.

Поставленная цель достигается тем, что каталитический комплекс, используемый в процессе полимеризации изопрена, готовится взаимодействием смеси толуольных растворов триизобутилалюминия и

диизобутилалюминийгидрида (А), пиперилена (В) с водно-спиртовым сольватом хлорида гадолия (С) при мольном соотношении А:В:С равном (15÷25):(2÷3):1, прибавлением сольвата гадолия (С) к предварительно охлажденной до $-(15\div 5)^{\circ}\text{C}$ смеси алюмоорганических соединений с пипериленом (А+В). Прибавление компонентов катализатора в указанном порядке позволяет вести приготовление высокоактивного катализатора при температуре от -15°C до -5°C с высокой скоростью без локальных

перегревов реакционной массы из-за значительно большего количества охлажденного раствора смеси алюмоорганических соединений (А) с пипериленом (В) относительно вводимого количества сольвата хлорида гадолиния (С).

5 Для приготовления катализатора используется водно-спиртовой сольват хлорида гадолиния общей формулы $GdCl_3 \cdot pRON \cdot fH_2O$, где $p=2,2 \div 2,9$, $f=0,5 \div 1,5$, RON -изопропанол в виде суспензий с концентрацией по Gd $5 \div 20\%$ в толуоле, или во фракции жидких парафинов с температурой кипения $220 \div 250^\circ C$, или в смеси указанной фракции жидких парафинов с толуолом.

10 После смешения компонентов катализатора реакционная смесь выдерживается при температуре $10 \div 50^\circ C$ не менее 10 часов при температуре $10 \div 50^\circ C$.

15 Полимеризация изопрена в растворе изопентана или смеси изопентана с изоамиленами проводится непрерывным способом в батарее полимеризаторов при концентрации изопрена в растворе $12 \div 17\%$, температуре раствора, поступающего на полимеризацию, от минус $5^\circ C$ до плюс $5^\circ C$, подачей катализатора в количестве, обеспечивающем температуру полимеризата в пределах от $8^\circ C$ до $60^\circ C$ и конверсию изопрена $60 \div 90\%$, после достижения которой, проводится дезактивация каталитического комплекса водой, стабилизация полимера введением антиоксиданта аминного или фенольного типа в углеводородном растворе и выделение 1,4-цис-полиизопрена методом водной дегазации и сушки.

20 Сущность заявляемого технического решения заключается в том, что полиизопрен, в процессе получения которого используется каталитический комплекс на основе гадолиния, имеет в своей микроструктуре меньшее содержание 3,4-звеньев, чем полиизопрен, полученный с использованием каталитического комплекса на основе неодима. Пониженное содержание 3,4-звеньев в полиизопрене приводит к увеличению когезионной прочности сырых резиновых смесей, повышению прочности вулканизатов на основе полиизопрена. Кроме того, применение более дешевого хлорида гадолиния, по сравнению с хлоридом неодима, снижает затраты на производство каталитического комплекса.

Заявляемый способ реализуется следующим образом.

30 Пример 1. Для приготовления каталитического комплекса с использованием суспензии водно-спиртового сольвата хлорида гадолиния, в реактор, снабженный перемешивающим устройством и рубашкой, вводят смесь ТИБА (1008,4 кг или 5,093 кмоль), ДИБАГ (36,2 кг или 0,254 кмоль) и 7660 кг толуола. Концентрация смеси ТИБА и ДИБАГ в толуоле составляет 0,5 моль/л, а мольное соотношение ТИБА : ДИБАГ в смеси равно 1:0,05. В смесь ДИБАГ и ТИБА (А, сумма молей алюминиорганических соединений 5,347 кмоль) в толуоле вводят 36,3 кг пиперилена (В, 0,534 кмоль). Раствор реагентов в толуоле охлаждают до температуры минус $10^\circ C$ и далее в реактор при перемешивании вводят 419 кг суспензии спиртово-водного сольвата хлорида гадолиния (С, 0,267 кмоль) во фракции жидких парафинов с температурой кипения $220 \div 250^\circ C$.

40 Для приготовления каталитического комплекса применяют суспензию водно-спиртового сольвата хлорида гадолиния с концентрацией по Gd 10% мас. во фракции жидких парафинов с температурой кипения $220 \div 250^\circ C$. Водно-спиртовой сольват имеет состав $GdCl_3 \cdot 2,7RON \cdot 0,8H_2O$.

45 Скорость ввода суспензии водно-спиртового сольвата хлорида гадолиния поддерживают такой, чтобы обеспечить температуру реакционной смеси не более минус $8^\circ C$. Мольное соотношение компонентов А:В:С составляет 20:2:1. Далее температуру реакционной смеси постепенно повышают до $22^\circ C$ и при данной температуре выдерживают в течение 24 часов с получением каталитического комплекса.

Процесс получения цис-1,4-полиизопрена проводят параллельно в двух батареях полимеризаторов, содержащих четыре полимеризатора в каждом. Объем каждого полимеризатора 16 м³. Для полимеризации подают изопрен (6,03 т/час) и смесь изопентана и изоамиленов (30,97 т/час), концентрация изопрена в растворе равна 16,3% мас. В полученный раствор изопрена вводят 6,0 нм³/час газообразного водорода и 1,17 кг/час смеси диизобутилалюминийгидрида и триизобутилалюминия в растворе толуола. Расход газообразного водорода составляет 1,0 нм³ в пересчете на 1 т изопрена. Температура раствора изопрена, подаваемого на полимеризацию, минус 1°С. Далее реакционную смесь дезактивируют и отмывают водой, стабилизируют антиоксидантом аминного или фенольного типа. Цис-1,4-полиизопрен выделяют методом водной дегазации и сушат.

В примере 1 и в таблице 1 указаны рецептурный диапазон состава катализатора и параметры процесса приготовления каталитического комплекса, в пределах которых каталитический комплекс характеризуется высокой активностью и оптимальным расходом компонентов на его приготовление.

Таблица 1. Влияние параметров процесса приготовления каталитического комплекса на технико-экономические показатели

№ опыта	Мольное соотношение А : В : С	Температура смешения сольвата хлорида гадолия с раствором ТИБА, ДИБАГ, пиперилена, °С	Температура выдержки каталитического комплекса, °С	Продолжительность выдержки каталитического комплекса, ч	Примечание
1	15:2:1	-5	22	24	Высокая активность каталитического комплекса
2	20:2:1	-5	22	24	Высокая активность каталитического комплекса
3	23:2:1	-5	22	24	Высокая активность каталитического комплекса
4	25:2:1	-5	22	24	Высокая активность каталитического комплекса
5	14:2:1	-7	22	24	Снижение активности каталитического комплекса
6	26:2:1	-6	22	24	Высокая активность каталитического комплекса, перерасход ТИБА и ДИБАГ
7	20:2:1	-19	22	24	Высокая активность каталитического комплекса, перерасход энергоресурсов на охлаждение и последующий нагрев
8	20:2:1	0	22	24	Снижение активности каталитического комплекса
9	20:3:1	-5	22	24	Высокая активность каталитического комплекса
10	21:1,5:1	-8	22	24	Снижение активности каталитического комплекса
11	21:3,5:1	-7	22	24	Высокая активность каталитического комплекса, перерасход пиперилена
12	20:2:1	-5	6	24	Снижение активности каталитического комплекса
13	20:2:1	-5	10	24	Высокая активность каталитического комплекса
14	20:2:1	-5	55	24	Снижение активности каталитического комплекса
15	20:2:1	-5	50	10	Высокая активность каталитического комплекса
16	20:2:1	-7	22	5	Снижение активности каталитического комплекса
17	20:2:1	-5	50	8	Снижение активности каталитического комплекса

В результате получают 4,1 т/ч целевого продукта с вязкостью по Муни 75÷79 ед. с содержанием цис-3,4 звеньев на уровне 1,0%, с когезионной прочностью сырой наполненной резиновой смеси по методике ASTM 3403 на уровне 1 МПа, с прочностью вулканизатов по методике ASTM 3403 на уровне 29 МПа.

Сравнительный анализ качества целевого продукта, полученного заявляемым способом и по способу, изложенному в наиболее близком аналоге (с использованием каталитического комплекса на основе водно-спиртового сольвата хлорида неодима), по результатам двух опытов представлен ниже.

Таблица 2 - Свойства полимеров, полученных на неодимовом и гадолиниевом катализаторах

Мольный состав каталитического комплекса		Моль изопрена на 1 моль РЗЭ	Время полимеризации, мин	Содержание 3,4 зв., %	Характеристическая вязкость, дл/г
неодим:ТИБА:пиперилен	1:13:2	10000	60	2,0	4,8
гадолиний:ТИБА:пиперилен	1:20:2	7000	90	1,1	5,1

Таблица 3 - Свойства сырых резиновых смесей по ASTM 3403 на основе цис-1,4-полиизопренов, полученных с применением неодимового и гадолиниевого катализатора

№ опыта	Каталитический комплекс	Наполненная резиновая смесь		
		Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Отн. удл. %
1	неодимовый	0,09	0,28	1478
	гадолиниевый	0,19	0,80	1220
2	неодимовый	0,08	0,43	733
	гадолиниевый	0,18	0,90	683

Таблица 4 - Свойства вулканизатов на основе цис-1,4-полиизопренов, полученных с применением неодимового и гадолиниевого катализаторов, по методике ASTM 3403

№ опыта	Каталитический комплекс	Свойства вулканизатов (135°C)		
		Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Время вулканизации, мин
1	неодимовый	13,7	26,5	30
		13,8	25,7	40
		13,0	25,1	60
	гадолиниевый	15,2	27,2	3
		15,6	26,8	40
		13,8	26,2	60
2	неодимовый	11,1	24,8	30
		10,5	22,7	40
		9,5	21,2	60
	гадолиниевый	12,1	28,4	30
		11,3	26,2	40
		10,5	26,1	60

Анализ результатов, приведенных в таблицах 2÷4 показал, что полиизопрен, полученный с использованием гадолиниевого каталитического комплекса, отличается от полиизопрена, полученного с использованием неодимового каталитического комплекса, меньшим содержанием 3,4 звеньев (в 2 раза); большим значением когезионной прочности сырых резиновых смесей (в два раза), большим значением условной прочности при растяжении вулканизатов.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения каталитического комплекса, используемого в процессе полимеризации изопрена, включающий взаимодействие смеси толуольных растворов триизобутилалюминия и диизобутилалюминийгидрида (А), пиперилена (В) с хлоридом лантаноида (С), прибавлением хлорида лантаноида (С) к предварительно охлажденной до $-(15\div 5)^\circ\text{C}$ смеси алюмоорганических соединений с пипериленом (А+В), выдерживанием реакционной смеси при температуре $10\div 50^\circ\text{C}$ не менее 10 ч, отличающийся тем, что в качестве хлорида лантаноида используют хлорид гадолиния,

в мольном соотношении А:В:С, равном $(15\div 25):(2\div 3):1$.

2. Способ получения каталитического комплекса по п. 1 отличающийся тем, что хлорид гадолия используется в виде суспензии водно-спиртового сольвата хлорида гадолия с концентрацией по гадолию $5\div 20$ мас. % в толуоле, или во фракции жидких парафинов с температурой кипения $220\div 250^\circ\text{C}$, или в смеси указанной фракции жидких парафинов с толуолом.

3. Цис-1,4-полиизопрен, полученный с применением каталитического комплекса, полученного по способу п. 1, отличающийся пониженным содержанием 3,4-цис-звеньев.

10

15

20

25

30

35

40

45