(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **146599 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **0439/77**

(22) Indleveringsdag: **02 feb 1977**

(41) Alm. tilgængelig: **04 aug 1977**

(44) Fremlagt: **14 nov 1983**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **03 feb 1976 US 654687**

(51) Int.Cl.³: **C 08 F 32/08**
C 08 F 4/20

(71) Ansøger: ***ARIZONA CHEMICAL COMPANY; Wayne, US.**

(72) Opfinder: **Ronald Thomas *Wojcik; US, Erwin Richard *Ruckel; US.**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co**

(54) **Fremgangsmåde til polymerisation af alfa–pinen eller en blanding af alfa–pinen og andre terpenmonomere samt katalysatorsystem til brug herved**

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til kontinuerlig eller portionsvis polymerisation af α-pinen eller en blanding af α-pinen og andre terpenmonomere under anvendelse af en carbokationisk katalysator. Herved fås nu en α-pinen-polymer eller -copolymer med et blødgøringspunkt på mindst 110°C og med forholdsvis høj molekylvægt i godt udbytte.

Det er kendt, at α-pinen kan polymeriseres under anvendelse af carbokationiske katalysatorsystemer, der sædvanligvis omtales som Friedel Crafts katalysatorer, såsom aluminiumchlorid eller

DK 146599 B

aluminiumchlorid i forbindelse med enten et trialkylsiliciumhalogenid eller et dialkyltindichlorid, jfr. således beskrivelserne til USA-patent nr. 3.354.132 og 3.478.007. Imidlertid er ingen af de tidligere kendte metoder helt tilfredsstillende, fordi de opnåede udbytter er økonomisk utilstrækkelige. I øvrigt kræves det ved den kendte teknik, selv for at opnå sådanne utilfredsstillende udbytter, at man benytter tørring eller fjernelse af vand fra monomeren og andre af blandingens komponenter før polymerisation. Derfor består der et længe følt behov inden for denne gren af teknikken efter en lettere og mere effektiv fremgangsmåde.

Det har nu vist sig, at α-pinen eller blandinger af α-pinen og andre terpenmonomere kan polymeriseres ved en enklere metode, således at man får tilsvarende kvaliteter af homo- eller copolymere, men i økonomisk tiltrækkende udbytter, ved en fremgangsmåde, som forløber glat, og som endda forøger udbytterne væsentligt uden at sætte prisen til fremstilling af det ønskede produkt drastisk i vejret. Dette opnås uventet med et katalysatorsystem omfattende hensigtsmæssige mængder af et aluminiumhalogenid og et antimonhalogenid, eventuelt i nærværelse af et alkyl-, alkenyl- eller arylhalogenid under polymerisationen.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at der dannes et i carbonhydrid opslæmmet katalysatorsystem bestående af fra 70 til 85 vægt% aluminiumchlorid og/eller aluminiumbromid, fra 10 til 30 vægt% af et antimonhalogenid og eventuelt op til 5 vægt% af et lavere alkylhalogenid, lavere alkenylhalogenid og/eller aralkylhalogenid, hvortil der ved en temperatur mellem ca. -30°C og ca. -15°C tilsættes α-pinenmonomer eller en blanding af mindst 50% α-pinen og andre terpenmonomere under omrøring, idet katalysatormængden udgør fra 2 til 12 vægt% af monomerene, hvorefter blandingens temperatur indstilles og holdes ved ca. +20°C til ca. +30°C i et tidsrum fra ca. 1 til ca. 4 timer, til frembringelse af en α-pinenpolymer, som efter bratkøling af reaktionsblandingen isoleres.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen underkastes α-pinen, alene eller sammen med andre terpenmonomere, kationisk polymerisation i nærværelse af en katalysatorsystemblanding omfattende en overvejende mængde aluminiumchlorid eller -bromid og en mindre mængde antimonhalogenid, i fraværelse eller i nærværelse af et alkyl-,

alkenyl- eller aralkylhalogenid. Som nævnt fremstilles først en opslæmning af det førstnævnte katalysatorsystem i et indifferent carbonhydrid. Monomere såsom α-pinen tilsættes derefter i stadigt stigende småportioner under kraftig omrøring, medens reaktionsblandingen holdes ved en temperatur fra ca. -15°C til ca. -30°C for at sikre maksimalt udbytte af harpiks med højt blødgøringspunkt. Efter at monomeren er tilsat, fortsættes omrøring og afkøling i mindst 15 minutter eller til mængden af uomsat monomer er væsentligt formindsket. Derefter tillades blandingens temperatur at stige langsomt til ca. 20 til 30°C over et tidsrum på 1 til 4 timer. Reaktionsblandingen bratkøles (afskrækkes eller afgyses) med vand eller fortyndet syre eller fortyndet base, nemlig med frembringelse af en organisk fase og en vandig fase. Sidstnævnte blanding filtreres, således at uopløselige katalysatorrester filtreres fra. Den herved fremkomne polymer udvindes derpå som remanens efter fjernelse af det organiske opløsningsmiddel, f.eks. ved vanddampdestillation, eller om muligt anvendes den opløst i opløsningsmidlet.

Som monomer, der kan anvendes sammen med α-pinen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, skal først og fremmest nævnes limonen til fremstilling af copolymere.

Opfindelsen angår også et katalysatorsystem til brug ved fremgangsmåden, der ifølge opfindelsen består af 10-30 vægt% af et antimonhalogenid, 70-85 vægt% af et aluminiumchlorid og/eller aluminiumbromid og eventuelt op til 5 vægt% af et lavere alkylhalogenid, lavere alkenylhalogenid og/eller aralkylhalogenid.

Således som ovenfor anført består systemet af aluminiumchlorid og/eller aluminiumbromid og et antimonhalogenid såsom antimontrichlorid, antimontribromid eller antimonpentachlorid. Eventuelt kan systemet indeholde a) et alkylhalogenid såsom isopropylchlorid, sek.butylbromid og tert.butylchlorid eller b) et allylhalogenid såsom allylchlorid eller allylbromid eller c) et aralkylhalogenid såsom benzylchlorid eller benzylbromid eller disses ækvivalenter.

Det er god praksis at anvende et bredt område af ovennævnte katalysatorsystem under polymerisation. Der benyttes mellem 2 og 12 vægtprocent af katalysatorsystemet, beregnet på hele monomermængden. Et godt operationsområde for de respektive katalysatorkomponenter er 2 til 3 dele aluminiumchlorid, 0,7 til 0,9 dele antimonchlorid og fra 0 til 0,2 del alkyl-, alkenyl- eller aralkylhalogenid, som

benyttes pr. 100 dele monomer, idet alle delene er efter vægt. Under anvendelse af små mængder aluminiumchlorid, på f.eks. op til 2 vægt% beregnet på monomeren, sammen med antimontrichlorid fremstilles en harpiks med højt blødgøringspunkt på mellem 145 og 150°C i udbytter på ca. 80%.

Eksempler på carbonhydridopløsningsmidler eller -fortyndingsmidler er aromatiske carbonhydrider og fortrinsvis toluen, blandet xylen, diethylbenzener, "Solvesso 100" (98% aromatisk, massefylde 0,876 g/cm^3, flammepunkt i lukket bæger 74°C, begyndelseskogepunkt 160,5°C, kogepunkt ved 50%'s afgang 164,5°C og slutkogepunkt 176°C). Andre opløsningsmidler, som kan anvendes, er aliphatiske carbonhydrider, blandede aliphatiske og aromatiske carbonhydrider og heptan og blandinger af heptan og xylen.

Med fordel kan man ved fremstillingen i høje udbytter af harpisk med højt blødgøringspunkt, som er karakteristisk for den foreliggende opfindelse, anvende både α-pinenreaktanten og det indifferente opløsningsmiddel uden at fjerne vand derfra. Det er f.eks. kendt, at et aromatiske opløsningsmiddel indeholdende så meget som 400 ppm vand og en monomer indeholdende så meget som 200 ppm vand kan anvendes ved polymerisation. Større mængder vand kan imidlertid ikke toloreres uden samtidige formindskelser eller nedgange i polymerudbytterne. Som alternativ kan man om ønsket tørre opløsningsmidlet og monomeren før omsætning, nemlig ved azeotropisk fjernelse af vand eller ved at sende dem gennem et tørremiddel.

Ved en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttes α-pinen og opløsningsmiddel hver især i utørret tilstand, dvs. med et indhold på ca. 100 henholdsvis 300 ppm konstaterbart vand. Hele systemet gennemskylles dernæst med en indifferent gas, hensigtsmæssigt med nitrogen. Opløsningsmidlet og katalysatorsystemet indføres i det tørre kammer, og derefter tilføres α-pinen i små portioner, men progressivt, f.eks. ved dråbevis tilsætning, medens reaktionsmediet omrøres kraftigt. Såsnart α-pinentilsætningen begynder, forekommer exotherm reaktion, og der anvendes køling for at holde reaktionsmediet ved en temperatur fra -15°C til -20°C. Omrøring og temperaturregulering på dette niveau fortsættes i tidsrum på 1 time, men almindeligvis i 30 minutter efter at alt α-pinen er tilsat. Fra ca. 15 minutter til ca. 4 timer er tilstrækkelig til opnåelse af sidstnævnte formål. Derefter tillades temperaturen gradvis at stige over et tidsrum fra 1 til 2 timer til 20°C til 25°C,

hvor den holdes i et tidsrum på yderligere 2 til 4 timer. Normalt fortsættes reaktionen, indtil praktisk talt alt monomer er omdannet.

Ved afslutningen af dette tidsrum bratkøles reaktionsblandingen for at inaktivere katalysatorsystemet, hvilket f.eks. kan ske ved tilsætning af et lige så stort rumfang vand som rumfanget af anvendt α-pinenmonomer. Om ønsket kan der benyttes en fortyndet opløsning af en syre såsom saltsyre eller en base i stedet for vand. I hvert tilfælde dannes to lag, hvoraf det ene udgøres af en carbonhydridfase og det andet af en vandig fase. Den herved fremkomne blanding filtreres til fjernelse af uopløselige katalysatorrester, og lagene adskilles. Carbonhydridfasen vaskes gentagne gange med vand, indtil den er neutral.

De følgende eksempler tjener til at illustrere opfindelsen mere specifikt. Med mindre andet er specifikt anført, er alle dele og procentdele efter vægt.

Eksempel 1

I en trehalset kolbe forsynet med nitrogentæppe indføres 450 dele toluen, og dernæst tilsættes 18 dele aluminiumchlorid efterfulgt af 5,6 dele antimontrichlorid. Den herved fremkomne blanding omrøres kraftigt, medens den afkøles til -20°C. 600 dele α-pinen indføres derefter over et tidsrum på 50 minutter. Reaktionsblandingen holdes ved -15°C til -20°C ved hjælp af et afkølingsbad. Derefter holdes kolbens indhold i en indifferent nitrogenatmosfære ved denne temperatur i yderligere en 1/2 time. Derpå tillades temperaturen at stige gradvis med reguleret afkøling, således at den til slut når en værdi fra +20 til +25°C efter 1 1/2 time. Dernæst tilsættes et lige så stort rumfang vand som det anvendte rumfang α-pinen for at inaktivere katalysatorsystemet og fremkalde adskillelse i en vandig og en organisk fase. Efter filtrering for at fjerne uopløselige rester adskilles faserne, og den organiske fase vaskes med vand, til den er neutral. Derpå fyldes den i en hensigtsmæssig kolbe forsynet med opvarmning, termometer og nitrogenatmosfære, og temperaturen hæves gradvist til 210°C, hvorved det flygtige opløsningsmiddel fjernes. Indføringen af nitrogen afbrydes, og i stedet indføres vanddamp, og temperaturen hæves til 215°C. Vanddampbehandling fortsættes, indtil harpiksblødgøringspunktet når den ønskede grænse. Ved påføring af vakuum fjernes ethvert spor af fugt, og den smeltede harpiks fås i et udbytte på 94% og med følgende egenskaber:

Blødgøringspunkt	115°C bestemt ved ring og kugle-metoden
Farve	2 efter Gardners skala
Molekylvægt	850

Eksempel 2

Eksempel 1 gentages i enhver detalje med undtagelse af, at der sættes tør monomer (50 ppm vand) og 2 rumfangsdele tert.butylchlorid til reaktionsblandingen og anvendes tør toluen (80 ppm vand) i stedet for toluen. Der fås et udbytte på 97% af en harpiks med et blødgøringspunkt på 115°C.

Ved i stedet for xylen at anvende hexan i ovenstående eksempel fås en harpiks med blødgøringspunkt 115°C og i lignende udbytter.

Eksempel 3-7

Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages i enhver detalje med undtagelse af, at der benyttes varierende mængder aluminiumchlorid og flere forskellige antimonhalogenider, i fraværelse eller i nærværelse af et alkylhalogenid, allylhalogenid eller benzylhalogenid, til fremstilling af α-pinenpolymer i gode udbytter, nemlig således som nærmere anført i nedenstående tabel I.

Tabel I

Eksempel nr.	Mængde $AlCl_3$	Tilsat mængde antimonhalogenid	Tilsat hjælpekataly-satorhalogenid	Udbytte % af harpiks med blødgøringspunkt 115°C
3	3%	$SbCl_3$ - 0,47%	Intet	55
4	2%	$SbCl_3$ - 0,93%	Intet	95
5	3%	$SbCl_3$ - 0,93%	$C_6H_5CH_2Cl$ - 0,19%	98
6	3%	$SbCl_3$ - 1,40%	$CH_2=CH-CH_2Cl$ - 0,23%	94
7	3%	$SbCl_5$ - 1,2%	Intet	92

146599

Eksempel 8

Eksempel 1 gentages i enhver detalje med undtagelse af, at der anvendes en 50/50 blanding af α-pinen og limonen i stedet for α-pinen alene. Der udvindes en copolymer af α-pinen og limonen, som har et blødgøringspunkt på 115°C, i et udbytte på 91,5%.

Eksempel 9

Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages i enhver detalje med undtagelse af, at der benyttes en 80/20 blanding af α-pinen og β-pinen til fremstilling af en copolymer af α-pinen og β-pinen i form af en copolymerharpiks med blødgøringspunkt 115°C i et udbytte svarende til 94%.

Eksempel 10

Dette eksempel illustrerer kontinuerlig polymerisation af α-pinen.

Til en hensigtsmæssig reaktionsbeholder udstyret med omrører, gastilførsel, dråbetragte, snekkeføder for aluminiumchlorid, overløbsrør og termometer tilsættes 85 ml tør xylen efterfulgt af tilsætning af 3 gram vandfrit $AlCl_3$ og 0,9 gram antimontrichlorid. Blandingen afkøles til -20°C. Dernæst doseres 100 gram α-pinen monomer i den herved fremkomne opslæmning over et tidsrum på 10 minutter, mens temperaturen holdes fra -15°C til -20°C. Herved fyldes reaktoren til overløbsrøret. Den kontinuerlige polymerisationsfase gennemføres derefter ved samtidig forholdsmæssig dosering til reaktoren af følgende komponent: a) en opløsning af 800 gram α-pinen i 665 ml xylen, b) en opløsning af 7,5 g $SbCl_3$ i 200 ml xylen og c) 24 gram fast $AlCl_3$. Under den kontinuerlige polymerisationsfase drænes reaktionsblandingen over i en første reservoirkolbe, der holdes ved -20°C. Indholdet af denne første reservoirkolbe løber over i kaskader til lignende reservoirkolber, der holdes ved -5°C, +5°C, henholdsvis stuetemperatur til sidst. Endelig tillades polymerisationsblandingen at løbe over i vand, hvilket således bevirker deaktivering af katalysatorsystemet. For bekvemmeligheds skyld isoleres en fast mængde deaktiveret polymerisationsblanding og opvarmes til 80°C, hvorpå den filteres til fjernelse af de sorte uopløselige katalysatorbrudstykker. Den organiske fase skilles fra, vaskes én gang med

5% natriumcarbonat og dernæst med vand, indtil den er neutral. Opløsningsmidlet udvindes ved destillation, og den smeltede remanens vanddampdestilleres, således at der fås en pottetemperatur på 230--235°C. Dernæst udvindes harpiks med et blødgøringspunkt på 129,5°C i et udbytte på 94%.

Eksempel 11

Fremgangsmåden i eksempel 10 gentages i enhver detalje med undtagelse af, at de sekvensvise reaktionstemperaturer er henholdsvis 5°C, 10°C og stuetemperatur. Der fås en harpiks med blødgøringspunkt 115°C i et udbytte på 92,3%.

Eksempel 12

Fremgangsmåden i eksempel 11 gentages med undtagelse af, at der som den tilførte monomer anvendes en fødeblanding i forholdet 70/30 af α-pinen og β-pinen samt 2 vægtprocent aluminiumchlorid. Der fås en harpiks med blødgøringspunkt 119°C i et udbytte på 92,4%.

α-Pinenharpiks således som fremstillet ifølge eksempel 1 har en ekstremt lys farve og viser exceptionel høj forenelighed sammen med almindeligt anvendte polymere og filmdannere. Den har evnen til at fremkalde klæbrighed hos andre materialer, som den er forenelig med, såsom styren/butadien-kautsjuk, naturkautsjuk, ethylen/propylen-elastomere, chlorbutyl- og butylkautsjuk, ved inden for teknikken velkendte metoder.

α-Pinenharpiks således som fremstillet ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1 eller eksempel 8 kan også anvendes efter azeotropisk tørring, men uden fjernelse af opløsningsmidlet derfra direkte i en sammensætning til fremkaldelse af klæbrighed hos kautsjukagtige materialer.

Patentkrav

1. Fremgangsmåde til kontinuerlig eller portionsvis polymerisation af α-pinen eller en blanding af α-pinen og andre terpenmonomere under anvendelse af en carbokationisk katalysator, kendetegnet ved, at der dannes et i carbonhydrid opslæmmet katalysatorsystem bestående af fra 70 til 85 vægt% aluminiumchlorid og/eller aluminiumbromid, fra 10 til 30 vægt% af et antimonhalogenid og eventuelt op til 5 vægt% af et lavere alkylhalogenid, lavere alkenylhalogenid og/eller aralkylhalogenid, hvortil der ved en temperatur mellem ca. -30°C og ca. -15°C tilsættes α-pinenmonomer eller en blanding af mindst 50% α-pinen og andre terpenmonomere under omrøring, idet katalysatormængden udgør fra 2 til 12 vægt% af monomerene, hvorefter blandingens temperatur indstilles og holdes ved ca. +20°C til ca. +30°C i et tidsrum fra ca. 1 til ca. 4 timer, til frembringelse af en α-pinenpolymer, som efter bratkøling af reaktionsblandingen isoleres.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den faste polymer isoleres fra reaktionsblandingen ved bratkøling af sidstnævnte blanding med vand eller fortyndet syre eller base til frembringelse af en vandig fase og en carbonhydridfase, eventuelle uopløselige stoffer deri filtreres fra, den vandige fase adskilles fra carbonhydridfasen og den faste polymer udvindes fra sidstnævnte.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnet ved, at carbonhydridet og α-pinenmonomeren tilsammen indeholder ca. 100 ppm til ca. 400 ppm vand.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at antimonhalogenidet er antimontrichlorid, og at der anvendes fra ca. 0,7 vægt% til ca. 0,9 vægt% af antimonkomponenten, beregnet på α-pinenmonomerblandingen.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at alkylhalogenidet er tert.butylchlorid, og alkenylhalogenidet er allylchlorid.

6. Katalysatorsystem til brug ved fremgangsmåden ifølge krav 1-5, kendetegnet ved, at det består af 10-30 vægt% af et antimonhalogenid, 70-85 vægt% af et aluminiumchlorid og/eller aluminiumbromid og eventuelt op til 5 vægt% af et lavere alkylhalogenid, lavere alkenylhalogenid og/eller aralkylhalogenid.

Fremdragne publikationer:
US patenter nr. 3470145, 3478005.