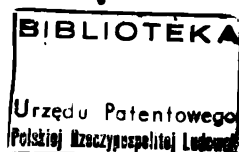


Opis wydano drukiem dnia 4 października 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47208

Kl. 39 ~~25/01~~

Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

Sposób stereospecyficznej polimeryzacji eterów winylowych

Patent trwa od dnia 28 lipca 1961 r.

Pierwszeństwo: 2 sierpnia 1960 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu stereospecyficznej polimeryzacji eterów winylowych za pomocą katalizatorów typu kationowego.

Sposób wytwarzania krystalicznych, liniowych wysokocząsteczkowych polimerów eterów winylowych przez polimeryzację za pomocą odpowiednich układów katalitycznych jest znany.

Jeden z takich układów katalitycznych składa się z kompleksów metaloorganicznych o wzorze $(C_2H_5)_2TiCl_2 - AlR_1R_2$

w którym R_1 i R_2 oznaczają grupy alkilowe lub atomy wodoru. Inny znany układ katalityczny zdolny do pobudzania polimeryzacji eterów alkenyloowych, składa się ze związków zmodyfikowanego typu Friedel-Crafts'a, zawierających chlorowcowane związki wielowartościowych metali takich jak glin, czterowartościowy tytan, trójwartościowa cyna, cztero i pięciowartościowy wanad, trójwartościowy chrom i żelazo.

W tych chlorowcowanych związkach zasadnicze wartościowości atomu głównego metalu są nasycone tylko częściowo atomami chlorowca, podczas gdy inne wartościowości są także związane z wiązaniami grup organicznych. Obecność grup organicznych w cząsteczkach związków stosowanych jako katalizator powoduje zmniejszenie aktywności katalitycznej, która staje się niższa od tej, którą mają halogenki o wysokiej wartościowości tych samych metali.

Na przykład podczas gdy przez stosowanie jednoczłorku dwuetyloglinu lub dwuczłorku etyloglinu w odpowiednich warunkach możliwe jest otrzymywanie wysokostereospecyficznej polime-

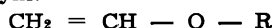
*) Właściciel patentu oświadczy, że współtwórcami wynalazku są Giulio Natta, Gorgio Mazzanti i Gino Dell'Asta.

ryzacji eteru izobutyłowinylowego, przeciwnie przez operowanie w obecności tróchlorku glinu w takich samych warunkach otrzymuje się polimery, które są całkowicie lub prawie całkowicie bezpostaciowe w badaniu promieniami X.

Ponadto należy podkreślić, że stałe krystaliczne halogenki metali grup bocznych, grup IV lub V układu periodycznego, w których metal ma wartościowość niższą od maksymalnej (pod warunkiem, że nie zawierają śladów halogenków o wysokiej wartościowości) nie mogą same pobudzać polimeryzacji eterów winylowych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jest możliwe prowadzenie stereospecyficznej polimeryzacji eterów winylowych, jeżeli jako katalizator stosuje się krystaliczny produkt, składający się ze stałych roztworów tróchlorku metalu grup bocznych, grup IV lub V układu periodycznego, korzystnie tróchlorku tytanu lub tróchlorku wanadu z tróchlorkiem glinu.

Wynalazek dotyczy sposobu stereospecyficznej polimeryzacji eterów winylowych o wzorze ogólnym:



w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający do 5 atomów węgla, polegającego na prowadzeniu polimeryzacji w obecności katalizatorów składających się ze stałych roztworów tróchlorku metalu grup bocznych, grup IV i V układu periodycznego, korzystnie tytanu lub wanadu z AlCl_3 .

Jako katalizatory stosuje się np. związki otrzymywane przez redukcję TiCl_4 glinem w obecności lub nieobecności tróchlorku glinu, który może działać jako katalizator.

Zawartość tróchlorku glinu w wyżej podanych stałych roztworach może się zmieniać raczej w szerokim zakresie, odpowiadającym zawartości glinu od 2 do 10% wagowo. Produkty, w których zawartość glinu wynosi 3–5% wagowo są szczególnie korzystne.

Zawartość tróchlorku glinu w stałych roztworach można zmieniać w zależności od potrzeby przez częściowe usuwanie tróchlorku glinu np. przez sublimowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Szczególnie korzystny jest sposób usuwania części obecnego chloru glinu przez traktowanie rozpuszczalnikami, zdolnymi do tworzenia kompleksów z tróchlorkiem glinu np. eterami lub czterohydrofuranem.

Usuwanie AlCl_3 obecnego w stałych roztworach powoduje powstawanie pustej przestrzeni

w siatce krystalicznej, która prowadzi do nieregularności powierzchni.

Szczególnie aktywne katalizatory można także otrzymywać przez traktowanie stałych roztworów AlCl_3 — TiCl_3 lub AlCl_3 — VCl_3 roztworem metaloorganicznych związków glinu. W tym celu korzystnie jest przed procesem polimeryzacji usunąć np. przez odsączenie roztwór węglowodoru zawierający metaloorganiczne związki glinu. Można przypuszczać, że to traktowanie metaloorganicznym związkiem glinu, może spowodować co najmniej na powierzchni rozpuszczenie lub alkilowanie tróchlorku glinu obecnego w stałym roztworze.

Polimeryzację można prowadzić w temperaturze od -30° do -120°C , korzystnie od -50° do -80°C .

Polimeryzację można prowadzić w obecności lub nieobecności jednego lub kilku ciekłych w warunkach polimeryzacji, rozpuszczalników monomeru. Do tego celu stosuje się toluen i mieszaniny toluenu z alifatycznymi węglowodarami i (albo) z eterem. W tym ostatnim przypadku korzystnie jest stosować eter o zasadowości według Lewis'a, niższej od zasadowości monomeru, który ma być polimeryzowany. Np. w polimeryzacji eteru winyloizobutylowego w obecności katalizatorów typu: tróchlorok metalu grup bocznych — AlCl_3 , dogodnie jest prowadzić polimeryzację w obecności małych ilości anizolu.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. Przykład I. 150 cm^3 , bezwodnego toluenu i 400 mg TiCl_3 otrzymanego przez wspólną krystalizację z AlCl_3 wprowadza się w atmosferze azotu do trószczyjnej kolby na 250 cm^3 , zaopatrzonej we wkraplacz i rurę do wprowadzania azotu.

Zawartość AlCl_3 w katalizatorze wynosi 21.70%. Mieszaninę oziębia się do temperatury -78°C i podczas starannego mieszania dodaje się powoli 15 g (150 milimoli) eteru winyloizobutylowego oczyszczonego przez destylację nad metalicznym sódem i wodorku litowo-glino-wego), w ciągu 2 godzin. Po dodaniu całej ilości monomeru mieszanie kontynuuje się w temperaturze -78°C w ciągu 4 godzin. Lepkość roztworu wzrasta wyraźnie i część polimeru wytrąca się w postaci żelu.

Reakcję zatrzymuje się przez dodanie 30 cm^3 n-butanolu. Roztwór rozcieńcza się w celu całkowitego rozpuszczenia utworzonego polimeru, następnie sączy i wlewa powoli podczas mieszania do metanolu użytego w ilości 5 razy większej od objętości roztworu.

Wytrącony polimer odsącza się, obficie prze-
mywa metanolem i suszy w temperaturze 75°C
pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 12,5 g (co odpowiada 82% mo-
nomeru) eteru poliwinylizobutyloвого. Poli-
mer jest w postaci nielepkiego białego produktu
stałego, o lepkości istotnej 2,67, oznaczonej w
toluenie w temperaturze 30°C. Wykazuje on
rentgenologiczne widmo dyfrakcyjne, rejestro-
wane licznikiem Geigera, charakterystyczne dla
krystalicznych polimerów i podobne do poda-
nego dla eteru poliwinylizobutyloвого we
włoskim opisie patentowym nr 597559.

Polimer rozpuszcza się w różnych organicz-
nych rozpuszczalnikach takich jak węglowodo-
ry, chlorowcowane węglowodory, estry i etery.
Nie rozpuszcza się natomiast w metanolu, eta-
nolu i acetonie. Można wytlaczać z niego włók-
no, i orientować go przez rozciąganie lub odle-
wać w temperaturze 110–140°C w bardzo przez-
roczyste płytki lub błony.

Przykład II. Polimeryzację eteru winylo-
izobutyloвого prowadzi się jak w przykładzie
I przez poddawanie stałego roztworu $TiCl_3$ i
 $AlCl_3$ następującemu wstępnemu traktowaniu:
500 mg tego roztworu (zawierającego 21,7%
 $AlCl_3$) zawiesza się w 50 cm³ toluenu zawier-
jącego 0,23 cm³ (2,5 milimola) $AlCl_3(C_2H_5)$ w
atmosferze azotu. Mieszaninę ogrzewa się do
temperatury 50°C w ciągu 1 godziny i po ozię-
bieniu nierozpuszczalną część oddziela się i prze-
mywa parokrotnie toluenem.

Po tym wstępnym traktowaniu polimeryzację
prowadzi się jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 12,8 g (co odpowiada 85% mo-
nomeru) krystalicznego eteru poliwinylizobu-
tyloвого, o właściwościach podobnych do poli-
meru opisanego w przykładzie I.

Polimer ma lepkość istotną 0,46 oznaczoną
w toluenie w temperaturze 30°C.

Przykład III. Polimeryzację eteru winylo-
izobutyloвого prowadzi się jak w przykładzie
I lecz stały roztwór $TiCl_3$ i $AlCl_3$ poddaje się
następującemu wstępnemu traktowaniu: stały
roztwór 500 mg $TiCl_3$ — $AlCl_3$ (zawierający
21,7% $AlCl_3$) zawiesza się w 20 cm³ bezwodnego
toluenu i 2 cm³ bezwodnego eteru etylowego
w atmosferze azotu. Mieszaninę tę ogrzewa się
do temperatury 70°C w ciągu 3 godzin i po ozię-
bieniu dodaje dalsze 130 cm³ toluenu. Do tej
mieszaniny katalitycznej, starannie mieszanej i
oziębionej do temperatury —78°C dodaje się
monomer w takich samych warunkach jak w
przykładzie I.

Otrzymuje się 14,0 g (co odpowiada 93% mo-
nomeru) eteru poliwinylizobutyloвого, nie —
lepkiego, białego, w postaci puszystego produktu
stałego, o lepkości istotnej 0,73, oznaczonej w
toluenie w temperaturze 30°C.

Przykład IV. Polimeryzację eteru winylo-
izobutyloвого prowadzi się jak w przykładzie
I, lecz dodaje się 0,18 cm³ bezwodnego anizolu
do mieszaniny katalitycznej przed wprowadze-
niem monomeru.

Postępując jak w przykładzie I otrzymuje się
6,9 g (co odpowiada 46% monomeru) eteru po-
liwinylowego, w postaci zbitego, krystalicznego
produktu białego o właściwościach podobnych
do właściwości próbki opisananej w przykładzie I.
Ma on lepkość istotną 1,23 oznaczoną w tolu-
enie w temperaturze 30°C.

Przykład V. Polimeryzację eteru winylo-
izobutyloвого prowadzi się jak w przykładzie
I, lecz stosuje się jako katalizator polimeryzacji
stały roztwór $TiCl_3$ — $AlCl_3$ wstępnie traktowa-
ny jak następuje: stały roztwór (zawierający
21,7% $AlCl_3$) ekstrahuje się w ciągu 18 godzin
w aparacie Soxhleta w atmosferze suchego azo-
tu bezwodnym eterem dwuetylowym. Pozosta-
łość po ekstrakcji suszy się pod zmniejszonym
ciśnieniem.

Postępując jak w przykładzie I (to znaczy
stosując 500 mg roztworu po ekstrakcji eteru)
otrzymuje się 13,5 g (co odpowiada 90% mo-
nomeru) krystalicznego, białego włóknistego eteru
poliwinylizobutyloвого, o lepszych właściwoś-
ciach od polimeru otrzymanego w poprzednich
przykładach i o wysokim stopniu krystalicznoś-
ci, o lepkości istotnej 1,4, oznaczonej w tolu-
enie, w temperaturze 30°C.

Przykład VI. Polimeryzację eteru wi-
nyloizobutyloвого prowadzi się w temperatu-
rze —78°C z 300 mg katalizatora jak w przy-
kładzie V. Stosuje się naczynie o pojemności
600 cm³, jako rozpuszczalnik mieszaninę 250 cm³
bezwodnego toluenu i 100 g ciekłego, czystego
propylenu. Monomer (25 g) dodaje się do mie-
szaniny katalitycznej podczas mieszania w cią-
gu 5 godzin. Po dodaniu monomeru mieszaninę
utrzymuje się w temperaturze —78°C w ciągu
dalszych 16 godzin.

Postępując jak w przykładzie I otrzymuje się
20,2 g (co odpowiada 81% monomeru) krysta-
licznego, białego, włóknistego eteru poliwinyl-
izobutyloвого, o dobrych właściwościach mecha-
nicznych i wysokim stopniu krystaliczności oraz
o lepkości istotnej 0,73 oznaczonej w toluenie,
w temperaturze 30°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stereospecyficznej polimeryzacji eterów winylowych o wzorze ogólnym:



w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający do 5 atomów węgla, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności kationowych katalizatorów, zawierających stały roztwór tróchlorku metalu z grup bocznych, grup IV lub V układu periodycznego z tróchlorkiem glinu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator otrzymany przez redukcję czterochloru metalu grup bocznych za pomocą glinu w obecności lub nieobecności tróchlorku glinu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator otrzymany przez traktowanie stałego roztworu tróchlorku metalu grup bocznych i tróchlorku glinu roztworem metaloorganicznego związku glinu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stosuje się katalizator, w którym zawartość tróchloru glinu odpowiada 2—10% wagowo, zwiassa 3—5% wagowo całkowitej ilości glinu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako tróchlerek metalu grup bocznych stosuje się tróchlerek tytanu.

6. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako tróchlerek metalu grup bocznych stosuje się tróchlerek wanadu.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -30° do -120°C , zwiassa od -50°C do -80°C .

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że jako eter winylowy stosuje się eter winyloizobutyłowy.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

