



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.05.1972 (P. 155527)

Pierwszeństwo: 24. 05.1971 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1976

MKP C08g 23/00

Int. Cl². C08G 75/06



Twórcy wynalazku: Arnaldo Roggero, Alessandro Mazzei, Antonio Proni

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania homopolimerów lub kopolimerów episiarczków

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania homopolimerów i kopolimerów episiarczków na drodze polimeryzacji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że proces polimeryzacji prowadzi się w obecności katalizatora w środowisku polarnego rozpuszczalnika. Jako katalizatory stosuje się: a) produkty reakcji metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych lub wodoru albo pochodnej alkilowej tego metalu z sulfotlenkami albo sulfonami dwualkilowymi, dwucykloalkilowymi, dwuarylowymi lub aralkilowymi lub b) wodoru lub alkilowe pochodne metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych. Przykładami takich katalizatorów są: sulfotlenek dwumetylolitu, sulfotlenek dwumetylosodu, sulfotlenek dwumetylopotasu, mieszanina dwuetylo-magnezu z sulfotlenkiem dwumetylu lub mieszanina dwuetylomagnezu z sześciometyloamidem kwasu fosforowego itp.

Stosunek ilościowy katalizatora do monomeru lub monomerów może być różny, np. może wynosić 0,001—20% molowych, a korzystnie 0,001—0,5% molowych. Polimeryzację prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika, w którym następuje właściwa równowaga pomiędzy aktywnością donora elektronów i stałą dielektryczną. Przykładami takich rozpuszczalników są: sześciometyloamid kwasu fosforowego (HMPA), sulfotlenek dwumetylu (DMSO), czterowodorofuran (THF), dwumetyloformamid, N,N'-dwumetyloacetamid, pirydyna (Py), acetonil-

2

tryl, dioksan, morfolina, formylomorfolina oraz etery, jak również mieszaniny tych rozpuszczalników. Proces prowadzi się w temperaturze —80°C 50°C, korzystnie —20°C do 20°C. Stosując jako 5 produkty wyjściowe nasycone lub nienasycone episiarczki, otrzymuje się homopolimery, kopolimery lub terpolimery. Jako nasycone episiarczki stosuje się np. siarczek etylenu, propylenu, styrenu, cykloheksenu lub izobutenu, a jako episiarczki nienasycone stosuje się np. alliloksy-2,3-epitiopropan, 10 monoepisiarczek butadienu, monoepisiarczek winylcykloheksenu itp.

Sposobem według wynalazku wytwarza się korzystnie polimery siarczku propylenu, kopolimery 15 siarczku propylenu i alliloksy-2,3-epitiopropanu, siarczku propylenu i siarczku etylenu, oraz terpolimery na podstawie siarczku propylenu, siarczku etylenu i alliloksy-2,3-epitiopropanu.

Otrzymane polimery mają szczególnie wysoki 20 ciężar cząsteczkowy i jako nasycone homopolimery są użyteczne jako sztuczne tworzywa o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, zaś jako nienasycone kopolimery, dające się wulkanizować siarką, stanowią cenne elastomery odporne na działanie olejów, przewyższające zwykłą gumę, kauczuk 25 nitrylowy, polichloropren itp., ponieważ nie ulegają pęcznieniu pod wpływem rozpuszczalników i mają dobre właściwości dynamiczne.

Przykłady I—III. Z naczynia o pojemności 30 250 ml usuwa się powietrze, po czym w atmosfere-

rze azotu wprowadza się 30 ml czterowodorofuranu (THF) i 10 ml (127 milimoli) siarczku propylenu. Naczynie chłodzi się do temperatury -10°C i wkrapla powoli roztwór metylosulfotlenku litu w 10 ml sulfotlenku dwumetylu (DMSO), po czym umieszcza się w kąpeli o temperaturze regulowanej za pomocą termostatu i prowadzi polimeryzację. Polimer wytrąca się za pomocą metanolu. Przeprowadza się trzy próby stosując taką samą ilość siarczku propylenu, ale różne ilości katalizatora, podane w tablicy 1 i polimeryzację prowadzi się w temperaturze podanej również w tablicy 1.

Tablica 1

Nume- przy- kładu	Tempe- ratura reakcji	Katali- zator (mili- mole)	Otrzymany polimer		Stopień prze- miany (%)
			ilość (g)	(η) 30°C toluen /dl/g/	
I	0°C	0,17	7,6	1,79	81
II	0°C	0,381	8,6	1,28	91,5
III	20°C	0,635	9,4	0,81	100

Przykłady IV—IX. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładach I—III, poddając polimeryzacji 127 milimoli siarczku propylenu, lecz stosując jako katalizator produkt reakcji sodu z sulfotlenkiem dwumetylu i prowadząc polimeryzację w warunkach podanych w tablicy 2, otrzymuje się wyniki podane również w tablicy 2.

Tablica 2

Nume- przy- kładu	Tempe- ratura reakcji	Katali- zator (mili- mole)	Rozpusz- czalnik i jego ilość przy poli- meryzacji	Rozpusz- czalnik katalizatora i jego ilość	Otrzymany polimer		Stopień prze- miany (%)	Czas trwa- nia poli- mery- zacji (go- dziny)
					ilość (g)	(η) 30°C toluen (dl/g)		
IV	0°C	0,127	38ml THF	1,8ml DMSO	8,7	1,31	92,5	40
V	0°C	0,381	35ml THF	5,4ml DMSO	9,2	0,97	98	40
VI	0°C	0,0316	40ml HMPA	0,11ml HMPA	3,1	0,4	33	2
VII	0°C	0,316	40ml HMPA	0,11ml HMPA	4,5	0,79	48	5
VIII	0°C	0,316	40ml HMPA	0,11ml HMPA	6	0,85	64	20
IX	-20°C	0,254	39ml THF	0,9ml HMPA	9	1,03	95,6	20

W tablicy tej skrót THF oznacza czterowodorofuran, HMPA oznacza sześciometyloamid kwasu fosforowego i DMSO oznacza sulfotlenek dwumetylu.

Przykład X. 127 milimoli siarczku propylenu polimeryzuje się w temperaturze 0°C , stosując jako katalizator 0,635 milimola sulfotlenku dwumetylopotasowego w roztworze w 10 ml sulfotlenku dwumetylu, a jako środowisko reakcji stosuje się 30 ml czterowodorofuranu. Po upływie 2 godzin otrzymuje się 8,8 g polimeru, co oznacza stopień przemiany

ny 93,5%. Otrzymany polimer ma $[\eta]$ $30^{\circ}\text{C} = 0,303$ dl/g.

Przykład XI. W temperaturze 0°C kopolimeryzuje się 127 milimoli siarczku propylenu i 9,25 milimoli alliloksy-2,3-epitiopropanu, stosując jako katalizator 0,127 milimola sulfotlenku dwumetylosodowego w 40 ml sześciometyloamidu kwasu fosforowego. Otrzymuje się 10,6 g kopolimeru (stopień przemiany 100%) mającego $[\eta]$ $30^{\circ}\text{C} = 0,72$ dl/g. Kopolimer ten poddaje się utwardzaniu, stosując następujące składniki w częściach wagowych:

kopolimer	—100
ZnO	— 5
merkaptobenzotiazol	— 1
dwusiareczek czterometylotiouranu	— 2
siarka	— 2
kwas stearynowy	— 0,5

Utwardzanie prowadzi się w temperaturze 145°C w ciągu 2 godzin, otrzymując produkt o następujących właściwościach.

Przykład XII. Postępując w sposób opisany wyżej, w naczyniu umieszcza się 30 ml czterowo-

Właściwości	Kopoli- mer surowy	Kopoli- mer utwar- dzony
Moduł 100% KG/cm ²	0,54	13,1
Wytrzymałość na rozciąganie KG/cm ²	0,27	19,5
Wydłużenie przy zerwaniu %	400	135
Trwałe odkształcenie	33	0

Przykład XIII. 50 milimoli siarczku etylenu i 127 milimoli siarczku propylenu kopolimeryzuje się w temperaturze 0°C stosując jako katalizator 0,127 milimola sulfotlenku dwumetylosodowego

w sześciometyloamidzie kwasu fosforowego, w obecności 40 ml sześciometyloamidu kwasu fosforowego. Otrzymuje się 11,4 g (stopień przemiany 92%) kopolimeru mającego $[\eta]$ 30°C toluen = 0,69 dl/g.

Przykład XIV. 50 milimoli siarczku etylenu, 127 milimoli siarczku propylenu i 13 milimoli alliloksy-2,3-epitiopropanu poddaje się terpolimeryzacji w temperaturze 0°C, stosując jako katalizator 0,063 milimola sulfotlenku dwumetylosodowego w 40 ml sześciometyloamidu kwasu fosforowego. Otrzymuje się 14 g (stopień przemiany 100%) terpolimeru, mającego $[\eta]$ 30°C toluen = 0,8 dl/g. Produkt ten utwardza się w sposób opisany w przykładzie XI, otrzymując produkt o niżej podanych właściwościach.

Właściwości	Polimer surowy	Polimer utwardzony
Moduł 100% KG/cm ²	0,84	8,5
Wytrzymałość na rozciąganie KG/cm ²	0,45	11
Wydłużenie przy zerwaniu %	315	170
Trwałe odkształcenie	137	0

Przykład XV. Postępując w sposób wyżej opisany polimeryzuje się 10 ml (127 milimoli) siarczku propylenu w obecności katalizatora w postaci mieszaniny 127 milimoli Mg (C₂H₅)₂ i sulfotlenku dwumetylu w stosunku molowym 1:50 w 40 ml czterowodorofuranu. Mieszaninę katalizatora przygotowuje się w temperaturze 60°C i polimeryzację prowadzi w temperaturze 0°C. Otrzymuje się 8,9 g stałego polimeru (95% przemiany), wykazującego $[\eta]$ 30°C toluen = 0,86 dl/g.

Przykład XVI. 10 ml (127 milimoli) siarczku propylenu polimeryzuje się w temperaturze 0°C, stosując 1,27 milimola Mg(C₂H₅)₂ w 40 ml sześciometyloamidu kwasu fosforowego. Otrzymuje się 9,4 g (100% przemiany stałego polimeru, mającego $[\eta]$ 30°C toluen = 0,5 dl/g.

Przykład XVII. 10 ml (127 milimoli) siarczku propylenu polimeryzuje się w temperaturze 0°C w obecności 0,063 milimola Mg (C₂H₅)₂ i 3,65 milimola sulfotlenku dwumetylu w sześciometyloamidzie kwasu fosforowego. Otrzymuje się 9,4 g (stopień przemiany 100%) produktu mającego $[\eta]$ 30°C toluen = 0,63 dl/g.

Przykłady XVIII–XX. 127 milimoli siarczku propylenu polimeryzuje się stosując jako kataliza-

tor wodorek sodowy. Reakcję prowadzi się w warunkach podanych w tablicy 3, przy czym w przykładach XIX i XX katalizator przed procesem utrzymuje się w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C. Wyniki prób podano również w tablicy 3. Skróty HMPA i THF stosowane w tej tablicy mają znaczenie podane w przykładzie IX.

Przykład XXI 127 milimoli siarczku propylenu polimeryzuje się w obecności produktu reakcji 1,27 milimola NaH i 1,27 milimola dwumetylosulfonu. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 20°C, otrzymując 9,4 g polimeru (stopień przemiany 100%), wykazującego $[\eta]$ 30°C toluen = 1,43 dl/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania homopolimerów lub kopolimerów episiarczków, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w środowisku polarnego rozpuszczalnika, w obecności katalizatora w postaci produktu reakcji metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych, wodorku takiego metalu lub jego związku alkilowego z sulfotlenkiem lub sulfonem dwualkilowym, dwucykloalkilowym albo dwuaryloalkilowym, lub też w postaci wodorku albo związku alkilowego metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polarny rozpuszczalnik stosuje się sześciometyloamid kwasu fosforowego, sulfotlenek dwumetylu, N,N'-dwumetyloacetamid, czterowodorofuran, dwumetyloformamid, pirydynę, acetonitryl, dioksan, morfolinę, formylomorfolinę, eter lub mieszaninę tych rozpuszczalników.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator w ilości 0,001–20% molowych, a korzystnie 0,01–0,5% molowych w stosunku do ilości użytego monomeru.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że reakcję polimeryzacji prowadzi się w temperaturze –80°C do 50°C, korzystnie –20°C do 20°C.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się nasycony monomer, taki jak siarczek etylenu, propylenu, styrenu, cykloheksenu lub izobutenu.

6. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się nienasycony monomer, taki jak alliloksy-2,3-epitiopropan, monoepisiarczek butadienu lub monoepisiarczek winylcykloheksenu.

Tablica 3

Numer przykładu	Temperatura	Ilość katalizatora (milimole)	Rodzaj i ilość rozpuszczalnika	Otrzymany polimer		Stopień przemiany %
				ilość (g)	$[\eta]$ 30°C toluen	
XVIII	0°C	2,5	40 ml HMPA	8,2		87
XIX	0°C	1,27+6,35 HMPA	40 ml THF	8,7	0,97	92
XX	0°C	1,27+6,35 HMPA	40 ml toluenu	8,1	0,34	86

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się siarczek propylenu.

8. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako monomery stosuje się siarczek etylenu i siarczek propylenu.

9. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**,

że jako monomery stosuje się siarczek propylenu i alliloksy-2,3-epitiopropan.

10 Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako monomery stosuje się siarczek propylenu,
⁵ siarczek etylenu i alliloksy-2,3-epitiopropan.