



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29. IV. 1965 (P 108 595)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 39 ^{63, 1/14} ~~25 25~~

MKP C 08 ^{d 1 h}

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Józef Obłój, mgr inż. Lidia Kubiczek, dr Maria Nowakowska

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

Sposób kopolimeryzacji olefin ze sprzężonymi dienami

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób kopolimeryzacji olefin ze sprzężonymi dienami, szczególnie butylenów z butadienem.

Znane sposoby otrzymywania elastomerów na drodze kopolimeryzacji butylenów z butadienem polegają na użyciu w charakterze katalizatora kompleksu trójizobutyliku glinu z czterochlorkiem tytanu (patent francuski Nr 1 292 465) lub kompleksu wytworzonego ze związków alkiloglinowych i CoCl_2 i pirydyny (patent nr 50055).

Otrzymywane kopolimery w pierwszym przypadku wykazują nienasyconosc w konfiguracji trans i bardzo duży ciężar drobinowy, co utrudnia pracę produktu. W drugim ilość wbudowanego butylenu w kopolimerze ograniczona jest do 25% wagowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że otrzymuje się kopolimery olefin ze sprzężonymi dienami, jeżeli proces polimeryzacji prowadzony jest wobec zmodyfikowanego układu katalitycznego, złożonego, według wynalazku z Al_2O_3 , związku glinoorganicznego i z kompleksu wytworzonego z CoCl_2 , GH_2O i pirydyny. Stosuje się związki glinoorganiczne o ogólnym wzorze AlR_2X , gdzie R oznacza grupę alkilową a X — oznacza grupę alkilową lub chlorowec.

Sposobem według wynalazku można otrzymać kopolimery butylenu z dowolnie małą ilością dienu. Polimeryzację prowadzi się w rozpuszczalniku aromatycznym, szczególnie w toluenie, oczyszczonym i osuszonym, w którym całkowite ilości zanieczyszczeń polarnych ewentualnie tlenowe i siarkowe nie powinny przekraczać 40 ppm. Proces prowadzi się w reaktorze szklanym lub metalowym, zaopatrzonym w zamknięcie umożliwiające wprowadzenie reagentów w sposób wykluczający zetknięcie z atmosferą — najlepiej przy pomocy kapilary metalowej, połączonej przewodem ze zbiornikami monomeru. Reaktor posiada mieszadło i płaszcz chłodzący.

2

5 Stosowane ilości składników katalizatora: związku glinoorganicznego 10—20 mmoli/100 g monomeru, kompleksu kobaltowego 0,200—0,500 mmoli/100 g monomeru, Al_2O_3 10—60 mmoli/100 g monomeru. Stosowane stężenia monomeru w rozpuszczalniku 10—30% wagowych. Średni stosunek molowy Al/Co wynosić powinien 30—100. Temperatura procesu od 20 do +50°C. Czas polimeryzacji od 1—6 godzin. Lepkość otrzymanych produktów wynosi 1—4,5.

Przykład I. Polimeryzację prowadzi się w reaktorze szklanym, wyposażonym w mieszadło, płaszcz chłodzący, oraz zamknięcie umożliwiające doprowadzenie części reagentów przez kapilarę stałową. Do reaktora otwartego, przepłukanego uprzednio strumieniem azotu, wprowadza się kolejno: 44 ml rozpuszczalnika — toluenu, 4,0 mmole tlenku glinu, 0,18 mmole kompleksu kobaltowego, w postaci benzenowego roztworu. Po zamknięciu reaktora monomery wprowadza się ze zbiornika przez kapilarę metalową w ilości po 3,5 ml izobutylenu i butadienu — łącznie 7 ml. Roztwór

1 mmola dwuetylochloroglinu wprowadzony jest również przy pomocy kapilary stalowej o średnicy 0,65–0,8 mm. Temperatura polimeryzacji wynosi 0°C. Po 4 godzinach proces przerywa się. Produkt przemywa kilkakrotnie metanolem i suszy w temperaturze 40–60° pod próżnią. Otrzymuje się 2,4–3 g produktu, o lepkości granicznej $[\eta] = 3,05$ zawierającego około 50% członów izobutylenowych.

Przykład II. Kopolimeryzację izobutyleny z butadienem przeprowadza się w reaktorze stalowym, o pojemności 600 ml wyposażonym w mieszadło, płaszcz chłodzący oraz króćce i przewody umożliwiające załadowanie reagentów pod strumieniem azotu bez dostępu powietrza.

Do reaktora ładuje się kolejno 250 ml czystego toluenu, 0,2 mmola kompleksu kobaltowego w postaci benzenowego roztworu, 45 mmoli Al_2O_3 , 250 mmoli izobutyleny i 50 ml butadienu. Po zamknięciu reaktora wprowadza się przez cienką kapilarę stalową roztwór 10 mmoli $Al/C_2H_5/2Cl$. Reaktor utrzymuje się w temperaturze od –5 do 0°. Proces przerywa się po 6 godzinach. Produkt skoagulowany kilkakrotnie przemywa się metanolem. Po wysuszeniu w próżni otrzymuje się 65–75 g kopolimeru o lepkości granicznej $[\eta] = 2,5$, który po zwulkanizowaniu posiada następujące cechy: wytrzymałość na rozerwanie 150 kg/cm², twardość wg Schora

55–65°, wydłużenie trwałe 1%, wydłużenie względne 320%.

Przykład III. Do reaktora opisanego w przykładzie II wprowadza się kolejno 250 ml czystego toluenu, 0,18 mmola kompleksu kobaltowego i 45 mmola Al_2O_3 i 200 ml izobutyleny i 10 mmoli $Al/C_2H_5/2Cl$. Kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 7°C. Po 6 godzinach przerywa się reakcję, produkt przemywa metanolem. Otrzymany stały poliizobutylen w ilości 55 g wykazuje niski ciężar cząsteczkowy, scharakteryzowany graniczną liczbą lepkościową $[\eta] = 0,35$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób kopolimeryzacji olefin ze sprzężonymi dienami, zwłaszcza butylenów z butadienem, w obecności kompleksowych katalizatorów metaloorganicznych zawierających związki kobaltu i glinu, **znamienny tym**, że proces kopolimeryzacji prowadzi się wobec katalizatora złożonego z tlenku glinowego, związku alkiloglinowego, i z kompleksu wytworzonego z chlorku kobaltowego i pirydyny, w rozpuszczalniku aromatycznym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturach od 20 do +50.