



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50176

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21. IV. 1962 (P 98 738)

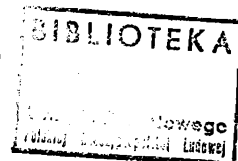
Pierwszeństwo: 26. IV. 1961 Włochy

Opublikowano: 3. I. 1966

Kl. 39 ^{84,25/00} ~~25/01~~

MKP C 08 f ^{25/00}

UKD



Współtwórcy wynalazku: Giulio Natta, Italo Pasquon, Adolfo Zambeli, Pier Adolfo Giussiniani

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób otrzymywania wysokocząsteczkowych liniowych kopolimerów

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania wysokocząsteczkowych liniowych kopolimerów nienasyconych endometylenowych związków z etylenem i (albo) alfa - olefinami. Kopolimery te wulkanizowane siarką dają elastomery mające dobrą odbojność i niską lepkość poślizgu.

Nowe kopolimery otrzymywane sposobem według wynalazku są wysokocząsteczkowymi liniowymi kopolimerami jednego lub kilku nienasyconych związków takich jak związki endometylenowe z jedną lub kilkoma alfa - olefinami i (albo) etylenem, przy czym budowa ich jest tego rodzaju, że mery endometylenowe nie są ze sobą bezpośrednio połączone.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że takie monomery polimeryzują w układach katalitycznych, niezdolnych do katalizowania homopolimeryzacji związków endometylenowych. Ilość jednostek monomerycznych pochodzących ze związku endometylenowego w kopolimerach, otrzymywanych sposobem według wynalazku zmienia się od 0 do 50%, to jest jeden mer olefiny i jeden mer związku endometylenowego występuje kolejno w kopolimerze. Kopolimer może być uważany jako polimer szczególnej jednostki monomerycznej, pochodzącej z połączenia cząsteczki etylenu z cząsteczką związku endometylenowego. Takie kopolimery są liniowe i wykazują wysoki stopień uporządkowania w badaniu promieniami X. Kopolimery o mniejszej zawartości związku endometylenowego moż-

2

na uważać za kopolimery merów endometylenowych z etylenem. To stanowi wyraźną różnicę w porównaniu z kopolimerami etylenu z innymi nienasyconymi monomerami. W kopolimerach otrzymywanych sposobem według wynalazku nie występują nigdy kolejno dwa lub więcej mery związku endometylenowego. Kopolimery otrzymywane w obecności katalizatorów zdolnych do homopolimeryzacji związku endometylenowego mają przyłączone mery endometylenowe.

Rozdział nienasyconych monomerycznych jednostek w łańcuchach kopolimerów otrzymywanych według wynalazku powoduje lepsze zużytkowanie nienasyconych wiązań w kopolimerze, na przykład w wulkanizacji kopolimerów, przez uniknięcie mostków, pociągających za sobą przyłączenie jednostek monomerycznych, które pogorszą elastyczność wulkanizowanych produktów.

Katalizatory, stosowane w sposobie według wynalazku wytwarza się przez reakcję w węglowodorowym rozpuszczalniku chlorowcowanego metaloorganicznego związku glinu, posiadającego co najmniej jeden atom chlorowca na atom glinu ze związkiem wanadu. W ten sposób wytworzone katalityczne układy są homogeniczne w warunkach reakcji kopolimeryzacji. Jako związek organiczny glinu stosuje się związek o wzorze ogólnym AlR_1R_2Ha , w którym R_1 i R_2 mogą być takie same lub różne i oznaczają grupę alkilową lub aryłową lub cyklo-

alifatyczną, a Ha oznacza F, Cl, Br lub J. Mogą również być stosowane związki wytworzone z $\text{AlHa}_2\text{R} + 1/2\text{Y}$, w którym to wzorze Y oznacza donatora elektronów takiego jak amina, eter, keton, lub amid (taki jak dwumetyloformamid), halogenek „oniowy” lub halogenek metalu alkalicznego, przy czym Ha ma znaczenie jak wyżej, a R oznacza grupę alkilową. Jako związek wanadowy można stosować związki wanadu rozpuszczalne w rozpuszczalnikach węglowodorowych i różne związki nierozpuszczalne, dające produkty reakcji ze związkami glinu rozpuszczalne w węglowodorze aromatycznym. Opisane to jest we włoskim opisie patentowym Nr 640.405.

Przykładami takich rozpuszczalnych w węglowodorach związków wanadowych są tlenochlorek wanadu, czterochlorek wanadu, dwu- i trójacetyloacetoniowy, wanadiany alkilu lub aryłu, związki kompleksowe wanadu takie jak halogenki wanadu z dwuketonami, ketoestrami (takie jak β — dwuketony i ketoestry), aminoalkoholami, aminoaldehidami, oksyaldehydami, związki kompleksowe halogenków wanadu z zasadami Levisa (takimi jak pirydyna, tetrahydrofuran, etery, aminy, fosfiny, arsyny i antymonowodorki) i odpowiednie tiozwiązki.

Przykładami nierozpuszczalnych związków zdolnych do dawania rozpuszczalnych katalizatorów przez reakcję z organicznym związkiem glinu są sole trój- i czterowartościowego wanadu kwasów organicznych, takich jak stearynowy lub benzoesowy, związki takie jak glikolan wanadylu, laktan wanadylu lub malonian wanadyloamonowy i związki kompleksowe chlorowodoru pirydyny lub alkoholu etylowego z trójchlorkiem wanadu. Stosunek Al/V może być różny w szerokich granicach, np. 1—1000, korzystnie 3—50. Ponieważ te układy katalityczne są jednorodne można je stosować w małych bardzo stężeniach (rzędu 10^{-4} mola/litr), przy czym w porównaniu z układami heterogenicznymi wykazują godne uwagi korzyści.

Monomerami, które można kopolimeryzować według wynalazku są nienasycone endometylenowe związki, takie jak dwucyklopentadien, norbornen i etylen lub alfa-olefiny, takie jak propylen, buten-1 i 4-metylo-penten-4.

Jest znaczna różnica między zachowaniem wyżej wspomnianych związków endometylenowych w homopolimeryzacji i zachowaniem tych samych związków w kopolimeryzacji według wynalazku. W warunkach z przykładu I kopolimeryzacja dwucyklopentadienu z etylenem jest stosunkowo szybka, podczas gdy jego homopolimeryzacja (w takich samych warunkach lecz w nieobecności etylenu) nie zachodzi w praktycznym znaczeniu.

Wytwarzanie katalizatora i reakcję kopolimeryzacji według wynalazku można prowadzić w temperaturach od -100° do $+10^\circ\text{C}$, korzystnie -50° do 0°C pod atmosferycznym lub wysokim ciśnieniem. Kopolimeryzację można prowadzić w znany sposób taki jak wprowadzenie w zetknięcie składników katalizatora w obecności monomerów, w rozpuszczalnikach lub bez rozpuszczalników. W celu otrzymywania kopolimerów mających jednorodny skład, monomery doprowadza się w sposób

ciągły tak, żeby utrzymywać stały skład w reaktorze. Zawartość etylenu w kopolimerach typu etylen - propylen — związek endometylenowy lub etylen - butylen — związek endometylenowy (które są najważniejszymi produktami) może mieć każdą wartość podczas, gdy zawartość związku endometylenowego może się zmieniać od 0 do 50% molowych w celu wytwarzania elastomerów. Zawartość związku endometylenowego jest korzystnie ogranicza do 1—10% wagowych, jeżeli jest pożądane, żeby produkt zawierał minimalną ilość podwójnych wiązań, w celu umożliwienia wulkanizacji.

Trójskładnikowe kopolimery otrzymywane sposobem według wynalazku, które mają bardzo dobre właściwości elastomerów i można je łatwo wulkanizować, zawierają etylen w ilości 50—80% wagowo, a ilość merów endometylenowych wynosi parę procent. Jednorodność otrzymywanego produktu wykazują badania frakcji surowych kopolimerów.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Do szklanego reaktora w temperaturze -15°C wprowadza się 20 ml toluenu, 10 ml norbornenu, znaczonego C^{14} , 1,5 milimola monochloru dwuetyloglinu i $1,4 \times 10^{-1}$ moli trójacetyloacetoniowego wanadu. Nie stwierdza się tworzenia osadu. Roztwór nasycy się etylenem do ciśnienia 20 mm Hg, które utrzymuje się w ciągu całego okresu polimeryzacji. Po 2 godzinach polimeryzację zatrzymuje się przez dodanie metanolu do przeźroczystego roztworu. Otrzymuje się polimer w postaci proszku.

Radiochemiczna analiza otrzymanego produktu wykazuje 50% monomerycznych jednostek pochodzących od każdej wprowadzonej olefiny. W badaniu promieniami X kopolimer jest bezpostaciowy, lecz jego widmo Geigera ma krzywą, o bardzo ostrym maksimum natężenia, zwłaszcza skoncentrowane około kąta $2\theta = 17^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$), charakterystycznego dla liniowych polimerów o stosunkowo wysokim stopniu uporządkowania.

Polimeryzacja w takich samych warunkach, lecz bez stosowania etylenu nie prowadzi do otrzymania polimeru. Homopolimeryzacja norbornenu w nieobecności etylenu zachodzi z innym katalizatorem, takim jak katalizator składający się z czterochloru tytanu i trójetyloglinu, dając gąbczasty polimer.

Przykład II. Prowadząc operacje jak w przykładzie I, roztwór nasycy się etylenem do 10 mm Hg (zamiast do 20). Otrzymany po 2 godzinach polimer jest identyczny z polimerem z przykładu I.

Przykład III. Do szklanego reaktora utrzymanego w temperaturze -15°C , wprowadza się 80 ml toluenu, 7 g dwucyklopentadienu i 3 milimole monochloru dwuetyloglinu. Roztwór nasycy się przy ciśnieniu atmosferycznym etylenem i dodaje 0,2 milimola stearynianu wanadu (związek sam nierozpuszczalny w toluenie). Po 15 minutach kopolimer znajdujący się w stanie zhomogenizowanym w środowisku polimeryzacji koaguluje się metanolem. Otrzymuje się 2 g kopolimeru.

Przy badaniu promieniami X otrzymany kopolimer ma wygląd bezpostaciowy i zawiera jednostki monomeryczne pochodzące z etylenu i cyklopentadienu.

Prowadząc proces w tych samych warunkach lecz bez etylenu nie otrzymuje się polimeru, a stosując układ katalityczny składający się z czterochlorku tytanu i trójetyloglinu dostaje się 0,3 g gąbczastego homopolimeru dwucyklopentadienowego.

Przykład IV. Do szklanego reaktora, utrzymywanego w temperaturze -15°C zaopatrzonego w mieszadło, wprowadza się 300 ml toluenu, 4 milimole monochlorku dwuetyloglinu i 2 g dwucyklopentadienu. Roztwór nasycy się pod ciśnieniem atmosferycznym mieszaniną zawierającą 2 objętości etylenu i 5 objętości propylenu (przez przepuszczanie gazu i usuwanie jego nadmiaru w ciągu 20 minut).

We wkraplaczu miesza się 0,3 milimola trójacetyloacetonianu wanadu z 3 g dwucyklopentadienu w 30 ml toluenu. Następnie podczas ciągłego przepuszczania mieszaniny etylenu z propylenem, wlewa się stopniowo zawartość wkraplacza do reaktora. Operację prowadzi się około 60 minut, po czym zawartość reaktora wlewa się do nadmiaru metanolu.

Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 10 g kopolimeru, zawierającego około 5% dwucyklopentadienu (przybliżona wartość znaleziona w badaniu podczerwieni). Otrzymaną próbkę terpolimeru dodano do 50 części sadzy HAF, 5 części tlenku cynku, 2,5 części kwasu stearynowego, 0,5 części merkaptobenzotiazolu, 1 część dwusiarczku tetrametylotiuramu i 2 części siarki, przy czym wszystkie części są wagowe. Następnie mieszaninę wulkanizuje się w temperaturze $143,5^{\circ}\text{C}$ w ciągu 40 minut.

Tak obrabiany produkt posiadał następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	180 kg/cm^2
wydłużenie przy zerwaniu	500 %
współczynnik sprężystości 300 %	280 kg/cm^2

Przykład V. Do reaktora utrzymywanego w temperaturze -15°C zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 500 ml toluenu, 9 milimoli monochlorku dwuetyloglinu i 10 ml norbornenu, znaczonego C^{14} . Roztwór nasycy się pod ciśnieniem atmosferycznym mieszaniną etylenu i propylenu, zawierającą 2,1 objętości etylenu i 5 objętości propylenu i proces prowadzi się jak w przykładach poprzednich, po czym wprowadza się 0,9 milimola trójchlorku wanadu sprzężonego z czterohydrofuranem.

Po 10 minutach reakcję zatrzymuje się i produkt koaguluje. Otrzymuje się 9 g polimeru, 7 g produktu frakcjonuje się w 700 ml toluenu, utrzymywanego w temperaturze $+15^{\circ}\text{C}$, po czym dodaje się czysty metanol aż do trwałego zmętnienia roztworu, po czym roztwór ogrzewa się aż do zniknięcia zmętnienia, ponownie oziębia do $+15^{\circ}\text{C}$, wówczas znowu mętnieje i po pozostawieniu tworzą się dwie fazy. Z dolnej fazy przez skoagulowanie wydziela się 0,7 g polimeru. Dodaje się metanolu do górnej fazy, którą znowu trak-

tuje się w taki sam sposób. Tą metodą oddziela się siedem frakcji, dających odpowiednio 0,7 g, 0,8 g, 1,2 g, 0,7 g, 1,3 g, 1,2 g i 1,1 g.

Chociaż warunki polimeryzacji nie były ściśle 5 niezmiennie, radiochemiczne analizy tych wszystkich frakcji wykazują prawie taki sam skład i zawartość 10—11% wagowych norbornenu. Zawartość etylenu (oznaczona w podczerwieni) w różnych frakcjach jest różna i wynosi 55—58% 10 wagowo. Surowy terpolimer zawiera 10,6% norbornenu i 56% etylenu wagowo.

Przykład VI. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IV, zastępuje się dwucyklopentadien norbornenem w takich samych ilościach. Otrzymuje się 9 g terpolimeru, w postaci kauczuku.

Przykład VII. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IV, lecz stosując mieszaninę gazową, składającą się z 1 objętości butenu — 1 na 10 objętości etylenu do nasycania roztworu, otrzymuje się 20 kopolimer w postaci kauczuku, wulkanizujący się siarką.

Przykład VIII. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IV, pod względem wprowadzania monomerów lecz stosując jako związek wanadu 25 0,3 milimola dwuacetyloacetonianu wanadylu, (który wprowadza się w stanie stałym na początku polimeryzacji) po 60 minutach otrzymuje się 8 g polimeru, bezpostaciowego w promieniach X i wulkanizującego się z siarką.

Przykład IX. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IV lecz stosując równoważnikowe ilości monojodku dwuetyloglinu zamiast chlorku otrzymuje się 15 g terpolimeru wulkanizującego się z siarką.

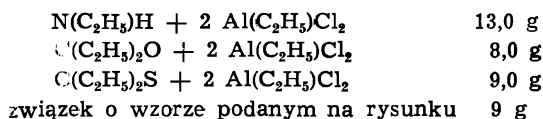
Przykład X. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IV takimi samymi równoważnikowymi ilościami reagentów, lecz stosując 300 ml heptanu zamiast toluenu i jako sól wanadową czterochlorek wanadu sprzężony z pirydyną (rozpuszczony 40 w toluenie i reagujący z monochlorkiem dwuetyloglinu) otrzymuje się 9 g terpolimeru wulkanizującego z siarką.

Przykład XI. Prowadząc reakcję w autoklawie ciekłym propylenem w temperaturze -20°C 45 i wprowadzając 60 g propylenu, 16 g etylenu, 5 g dwucyklopentadienu, 0,2 milimola stearynianu wanadu i 4 milimole monochlorku dwuetyloglinu, po 15 minutach otrzymuje się 20 g terpolimeru wulkanizującego się siarką.

Przykład XII. Prowadząc reakcję jak w przykładach I i II, lecz stosując propylen zamiast etylenu otrzymuje się kopolimery mające konsystencję wosku.

Przykład XIII. Prowadząc reakcję jak w przykładzie IV, lecz stosując w każdym procesie 55 (zamiast 4 milimoli $\text{Al}/\text{C}_2\text{H}_5/2\text{Cl}$) 8 milimoli związku o wzorze ogólnym AlRCl_2 , zmieszanego z 4 milimolami związku kompleksującego, otrzymuje się następujące ilości kopolimeru:

60	$\text{NaCl} + 2 \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	17 g
	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{I} + 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	10,5 g
	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{I} + 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	10,5 g
	$\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{I} + 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	9,0 g
	$\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{I} + 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	10,0 g
65	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	8,0 g

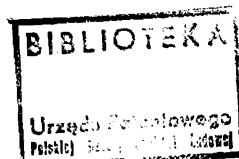
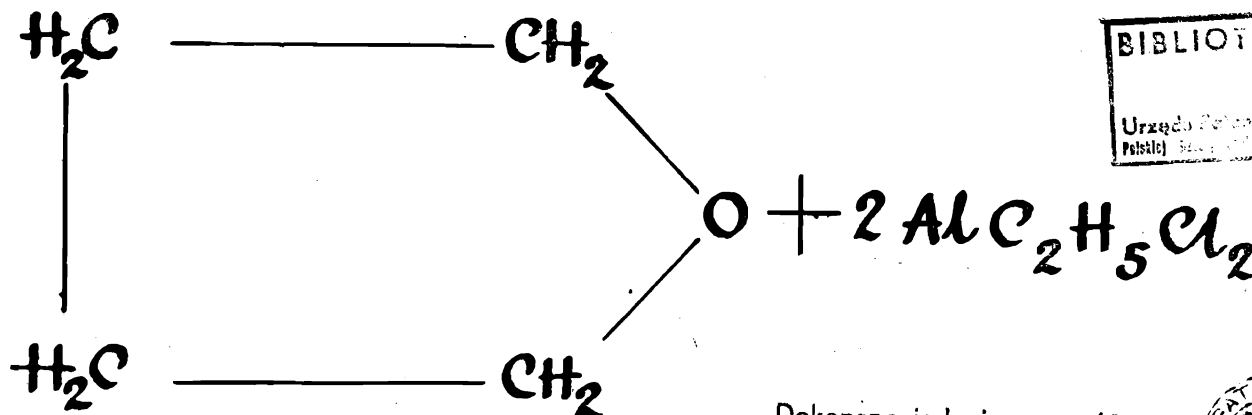


Zawartość dwucyklopentadienu w kopolimerach oznaczono w podczerwieni. Wszystkie kopolimery zawierają nienasycone jednostki monomeryczne, pochodzące z dwucyklopentadienu i wulkanizują się siarką.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wysokocząsteczkowych liniowych kopolimerów jednego lub kilku związków endometylenowych z alfa-olefinami i (albo) etylenem, których mery endometylenowe nie są ze sobą bezpośrednio połączone, **znamienny tym**, że kopolimeryzację prowadzi się w obecności układu katalitycznego, wytworzonego z metaloorganicznego związku glinu, zawierającego co najmniej jeden atom chlorowca na atom glinu, i związku wanadu, który jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach węglowodorowych lub nierozpuszczalny w tych rozpuszczalnikach lecz zdolny do dawania produktów rozpuszczalnych w aromatycznych rozpuszczalnikach węglowodorowych przez reakcję z tym związkiem metaloorganicznym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się jako związek wanadu rozpuszczalny w rozpuszczalnikach węglowodorowych, czterochlorek wanadu, tlenochlorek wanadu, wanadian alkilu lub aryłu, związki kompleksowe wanadu, ściślej halogenki wanadu z zasadami Lewisa, ściślej z pirydyną, czterohydrofuranem, beta - dwuketonami, beta - ketoestrami, aminoalkoholami, aminoaldehydami i oksyaldehydami.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nierozpuszczalny związek wanadu stosuje się sól trój- lub czterowartościowego wanadu z kwasem organicznym lub oksykwasem.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako nierozpuszczalny związek wanadu stosuje się stearynian wanadu, benzoesan wanadu, glikolan wanadyliu, laktan wanadyliu, malonian wanadyloamonowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nierozpuszczalny związek wanadu stosuje się trójchlorek wanadu sprzężony z chlorowodorkiem pirydyny lub alkoholem etylowym.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako halogenek alkiloglinu stosuje się związek o wzorze ogólnym $\text{R}_1\text{R}_2\text{AlHa}$, w którym R_1 i R_2 są takie same lub różne i oznaczają grupy alifatyczne, cykloalifatyczne lub aromatyczne, Ha oznacza F, Cl, Br lub I, lub związek o wzorze ogólnym $\text{AlRHa}_2 + 1/2\text{Y}$, w którym Ha = F, Cl, Br lub I a Y oznacza czynnik sprzęgający wybrany spośród amin, eterów, ketonów, soli oniowych, halogenków alkali i dwumetyloform amidu.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że wytwarzanie katalizatora i polimeryzację prowadzi się w temperaturze od $+10^\circ\text{C}$ do -100°C , korzystnie między 0 i -40°C , przy czym katalizatora nie naraża się przed użyciem na działanie wyższych temperatur.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że składniki katalizatora wprowadza się w zętknięcie w obecności monomerów, które mają być polimeryzowane.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności aromatycznych lub alifatycznych węglowodorowych rozpuszczalników.
10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w nieobecności obojętnych rozpuszczalników, lecz stosując mieszaninę monomerów w stanie ciekłym.
11. Sposób według zastrz. 1—10, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się metodą ciągłą przez dodawanie okresowo lub korzystnie w sposób ciągły składników katalizatora do układu, utrzymując praktycznie stały stosunek stężeń monomerów w fazie ciekłej.
12. Sposób według zastrz. 1—11, **znamienny tym**, że stosunek Al/V jest wyższy od 1.
13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że jako nienasycony związek endometylenowy, stosuje się dwucyklopentadien lub norbornen.
14. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że jako alfa-olefiny, stosuje się propylen, buten-1, 4-metylo-penten-1, heksen-1, hepten-1 okten-1.



.Dokonano jednej poprawki

