

C08H3/48



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 46282

64,3/18
Kl. 39 ~~6,25/01~~
Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania polimerów butadienowych głównie o budowie cis-1,4

Patent trwa od dnia 21 lutego 1959 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1958 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów butadienowych głównie o budowie cis — 1,4.

Sposób wytwarzania polimerów butadienu, zawierających w przeważającej części polimer o budowie cis — 1,4 był już opisany, w szczególności było opisane stosowanie katalizatorów otrzymanych ze związków alkiloglinowych i tróchlorku tytanu, postaci β o kształcie igieł i brunatnej barwie, przy czym wspomniano o odmiennych właściwościach stereospecyficznych postaci α (fioletowej) i postaci β , wynikających z ich różnej budowy krystalicznej, w polimeryzacji dwuolefinów.

Postać α posiada budowę warstwową, która pozwala na porównanie jej z polimerem (TiCl₃)_n o dwuwymiarowej budowie, takiej jak

budowa grafitu lub miki. Tę budowę można przypisać obecności gęsto zwartych płaszczyzn tytanu umieszczonych między płaszczyznami chloru jak w strukturze (sandwich), przy czym te ostatnie koordynują płaszczyzny tytanu. Brunatna odmiana (postać β) przeciwnie, posiada zupełnie odmienną budowę krystaliczną, którą można uważać za budowę, składającą się z liniowego polimeru, utworzonego z łańcuchów atomów tytanu, w których każdy atom jest związany z następnym za pomocą trzech ściśle skoordynowanych mostków chlorowych.

Postać α daje polimer butadienowy, zawierający makrocząsteczki, praktycznie biorąc, o czystej budowie trans — 1,4. Przeciwnie, postać β daje polimer butadienowy, również o łańcuchu 1,4 —, lecz bogaty w postać cis — 1,4.

Proponowano inne związki tytanu jako składniki katalizatorów do polimeryzacji butadienu na polimery bogate w budowę cis — 1,4. Również opisano do tego celu niejednorodne katalizatory, oparte na dwuhaloidekach kobaltu, lub innych związkach kobaltu, nierozpuszczalnych w węglowodorach, a także jednorodne katalizatory, również oparte na haloidekach kobaltu, w których związek kobaltu jest związany w związkach kompleksowych z pirydyną lub innymi podobnymi zasadami, które to związki kompleksowe jednakże rozpuszczają się tylko w benzenie. Niektóre z proponowanych katalizatorów wytwarzają polimery o budowie cis — 1,4, lecz nie są wystarczająco zdolne do spowodowania krystalizacji przez oziębienie do temperatury niższej od temperatury pokojowej lub przez rozciąganie w temperaturze pokojowej.

Niejednorodne katalizatory, oparte na dwuhaloidekach kobaltu, tak samo jak katalizatory, oparte na wyżej wspomnianych związkach kompleksowych kobaltu z zasadami organicznymi dają w praktyce polimery o bardzo wysokiej zawartości budowy cis — 1,4, krystalizujące przy rozciąganiu w temperaturze pokojowej. Jednakże mają one skłonność do dawania polimeru tylko z umiarkowaną wydajnością w stosunku do ciężaru użytego katalizatora, to też polimer zawiera stosunkowo duże ilości nieorganicznych pozostałości, nie zawsze łatwych do usunięcia.

Katalizatory otrzymane ze związków kompleksowych z zasadami pirydynowymi, nie nastroczają tej trudności, lecz są one rozpuszczalne tylko w węglowodorach aromatycznych, które wskutek powodowania pęcznienia polimeru trudne są do usunięcia. Nie pozwalają one na użycie w polimeryzacji bardziej lotnych rozpuszczalników, które można łatwiej usunąć z masy reakcyjnej i regenerować.

Stwierdzono, że haloidek dwunitrozylokobaltowy o budowie w kształcie igieł, podobnej do budowy $TiCl_3$ postaci β , w którym obecne są liniowe łańcuchy atomów kobaltu, użyty w polimeryzacji butadienu wytwarza polimery, składające się prawie wyłącznie z jednostek cis-1,4, które mogą krystalizować przy rozciąganiu w temperaturze pokojowej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów butadienowych w obecności katalizatora składającego się z rozpuszczalnego w węglowodorze haloideku dwunitrozylokobaltowego, związku metaloorganicznego metalu

z grupy II lub III w rozpuszczalniku węglowodorowym.

Ten haloidek dwunitrozylokobaltowy jest rozpuszczalny w węglowodorach aromatycznych, albo alifatycznych i przez reakcję z haloidekiem dwualkiloglinu daje związki, będące jednorodnymi katalizatorami, również rozpuszczalne w węglowodorach.

Jako haloidek dwunitrozylokobaltowy najkorzystniejszym jest jednochlorek dwunitrozylokobaltu: na przykład jest on rozpuszczalny w węglowodorach o niskiej temperaturze wrzenia, np. w propanie, butanie, które mogą być użyte jako rozpuszczalniki w polimeryzacji i po skończonej polimeryzacji mogą być łatwo regenerowane przez destylację w temperaturze pokojowej przez co osiąga się znaczne ekonomiczne korzyści w procesie produkcyjnym.

Polimeryzację można również prowadzić bez żadnego obcego rozpuszczalnika, przy czym jako rozpuszczalnik może być użyty monomer w stanie ciekłym np. butadien.

Ilość haloideku dwunitrozyłowego, w szczególności chlorku dwunitrozylokobaltowego, potrzebnego do polimeryzacji jest nadzwyczaj mała. Im niższe jest stężenie chlorku dwunitrozylokobaltowego w rozpuszczalniku, tym wyższa jest zawartość jednostek cis — 1,4 w otrzymanym polimerze. Występuje to o wiele wyraźniej, gdy jako rozpuszczalniki stosuje się węglowodory alifatyczne. Wpływ stężenia haloideku dwunitrozylokobaltowego w rozpuszczalniku na skład stereospecyficzny polimeru widać wyraźnie z przykładów podanych niżej.

Stwierdzono, że w celu otrzymania polimerów, zawierających więcej niż 95% łańcuchów o budowie cis — 1,4, jest korzystne i zwłaszcza, gdy prowadzi się proces w rozpuszczalniku alifatycznym, stosować ilość $CoCl(NO)_2$ na ogół rzędu od 0,010 g (0,07 milimola) do 0,030 g (0,2 milimola) na 1 litr rozpuszczalnika. Przy użyciu butadienu, o szczególnie wysokim stopniu czystości, można stosować nawet mniejsze ilości związku kobaltu. Użycie tak małych ilości katalizatora wymaga użycia czystych produktów: zarówno rozpuszczalnik jak i butadien muszą być absolutnie bezwodne i wolne od rozpuszczonego tlenu.

Do wytwarzania katalizatora jako związek metaloorganiczny stosuje się najkorzystniej jednohaloidek dwualkiloglinu, można jednak również stosować związki metaloorganiczne innych pierwiastków, takich jak Be, Zn, Mg i Cd.

Stosunek molowy związku metaloorganicznego do halidku dwunitrozylokobaltowego nie ma znacznego wpływu na właściwości otrzymywanego produktu, może on się zmieniać od wartości 10 do powyżej 100.

Biorąc pod uwagę skrajną wrażliwość chloru dwunitrozylokobaltowego na działanie wilgoci i powietrza i fakt, że stosuje się go w małych ilościach, jest wskazane wytwarzać katalizator przez zmieszanie reagentów w następującym porządku: najpierw dodaje się do rozpuszczalnika związku metaloorganicznego, który usuwa ślady wilgoci i innych zanieczyszczeń, o ile są one obecne, następnie dodaje się związku kobaltu w stanie stałym lub, korzystniej, w roztworze rozpuszczalnika wybranego do polimeryzacji, a na końcu wprowadza się butadien.

Zawartość procentową budowy cis w polimerach oznacza się przez analizę w podczerwieni stałego polimeru w postaci płytek. Optyczne gęstości oznaczono według metody „base line” (opisanej w czasopiśmie „La Chimica e l'Industria” sierpień 1959 r., str. 758) przy 10,36 mikronach dla wiązania nienasyconego *trans*, przy 11,00 mikronach dla wiązania nienasyconego winylowego i przy 13,60 mikronach dla nienasyconego wiązania *cis*. Użyte molowe współczynniki pochłaniania światła wynosiły: 10, 6 i 12 odpowiednio dla *trans* — 1,4, *cis* — 1,4 i wiązań 1,2.

Polimery, zawierające powyżej 94% jednostek *cis* — 1,4, odznaczają się wysoką krystalicznością w stanie rozciągniętym, w temperaturze pokojowej i nawet w stanie nierozciągniętym w temperaturze niższej. Temperatura topnienia w stanie nierozciągniętym zależy od stereoizomerycznej czystości i w najczystszych produktach wynosi około 0°C. Produkty o zawartości *cis* niższej od 90% mają o wiele niższą temperaturę topnienia.

Polimery o bardzo dużej zawartości jednostek *cis* — 1,4 można wulkanizować sposobami zwykle stosowanymi do wulkanizacji naturalnego kauczuku.

Produkty, zawierające mniej niż 90% jednostek *cis* — 1,4, mają naogół po wulkanizowaniu małą wytrzymałość na rozciąganie, zaś produkty zawierające co najmniej 95% jednostek *cis* — 1,4, mają wytrzymałość na rozciąganie w przybliżeniu odpowiadającą wytrzymałości naturalnego kauczuku.

Polimer otrzymany według poniżej podanego przykładu II wulkanizowany w temperaturze

150°C przez 30 minut, przy użyciu następującej mieszaniny:

polimer	100 części
fenylo- β -naftyłamina	1 część
siarka	0,5—1 część
tlenek cynkowy	3 części
kwas stearynowy	2 części
merkaptobenzotiazol	1 część

daje produkt, którego krzywa naprężenie — wydłużenie, przedstawiona na fig. 1 rysunku, jest praktycznie taka sama jak krzywa charakterystyczna dla naturalnego kauczuku, wulkanizowanego w ten sam sposób.

Osiąga się wartość wytrzymałości na rozciąganie 2 kg/mm², z wydłużeniem przy zerwaniu 800% (oznaczono według ASTM D 412-51, typ próbki D z szybkością rozsuwania uchwytów 50 mm na minutę).

Przez wulkanizowanie tego samego polimeru w temperaturze 160°C w ciągu 45 minut przy zastosowaniu następującej mieszaniny

polimer	100 części
fenylo- β -naftyłamina	1 część
kwas stearynowy	2 części
tlenek cynkowy	5 „
sadza EPC	40 „
merkaptobenzotiazol	0,8 „
dwufenyloguanidyna	0,5 „
siarka	0,5 „

otrzymuje się produkt o krzywej naprężenia — wydłużenia, przedstawionej na fig. 2.

Polimery, otrzymane według przykładów I i II, dają po wulkanizacji kauczuk, który przedstawia niższe właściwości mechaniczne (wytrzymałość na zerwanie około 0,5 kg/mm²), co wskazuje na wpływ stereoizomerycznej czystości polimeru na właściwości wulkanizowanego produktu.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalezienie:

Przykład I. Do kolby na 250 cm³, zaopatrzonej w mieszkadło, z której zostało usunięte powietrze i zastąpione azotem, wprowadza się następujące składniki:

n-heptan	100 cm ³
jednochlorek dwuetyloglinu	0,4 cm ³
„ dwunitrozylokobaltowy	0,01 g/0,65 milimoli (litr)

Gdy związek kobaltu zupełnie rozpuści się, przepuszcza się przez roztwór 99%-owy butadienu w postaci pęcherzyków z taką szybkością przepływu, że zostaje całkowicie pochłonięty. Temperaturę cieczy reakcyjnej, która ma dążność do podnoszenia się, utrzymuje się w granicach 10–15°C, za pomocą zewnętrznego chłodzenia. Po około 20 minutach mieszanina reakcyjna przechodzi w stałą, kauczukową masę i nie można jej dłużej mieszać. Reakcję zatrzymuje się przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu.

W sumie stosuje się 30 g butadienu.

Otrzymany produkt koaguluje się metanolem w roztworze chlorowodoru, starannie przemycywa metanolem i na końcu suszy w próżni w temperaturze pokojowej.

Otrzymuje się 22 g stałego polimeru, o następujących właściwościach:

badanie w podczerwieni:	trans — 1,4	11%
	cis — 1,4	81%
	1,2	7,5%

Przykład II. Do kolby na 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło, z której uprzednio usunięto powietrze i zastąpiono je azotem wprowadza się 100 cm³ bezwodnego n-heptanu, 0,2 cm³ jednochlorku dwuetyloglinu i w końcu 0,005 g/0,325 milimoli (litr) jednochlorku dwunitrozylokobaltowego.

Po kilkuminutowym mieszaniu przepuszcza się przez roztwór katalizatora w postaci pęcherzyków około 20 g 99%-owego butadienu w ciągu 30 minut, przy utrzymywaniu temperatury reakcji w granicach 10–15°C.

Polimeryzację zatrzymuje się przez wlanie do kolby 50 cm³ metanolu, otrzymany produkt koaguluje się i oczyszcza metanolem w sposób opisany w poprzednim przykładzie.

Po osuszeniu w próżni, w temperaturze pokojowej, otrzymuje się 11 g stałego polimeru, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

cis — 1,4	88%
trans — 1,4	6,5%
1,2	5,5%

Przykład III. Do aparatu, opisanego w poprzednich przykładach, wprowadza się kolejno:

100 cm³ n-heptanu
0,10 cm³ jednochlorku dwuetyloglinu
0,001 g jednochlorku dwunitrozylokobaltowego (0,065 milimoli/litr).

Po mieszaniu przez kilka minut, wprowadza się 20 g 98%-wego butadienu w ciągu 20 minut, przy czym masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 10–20°C. Katalizator rozkłada się przez wprowadzenie do kolby 50 cm³ metanolu. Oczyszczony, skoagulowany polimer waży 10,5 g.

Badanie w podczerwieni wykazuje następujący skład:

cis — 1,4	95,5%
trans — 1,4	2,2%
1,2	2,5%

Lepkość istotna η polimeru wynosi 2,7 (100 cm³/g).

Przykład IV. Do aparatu, opisanego w poprzednich przykładach wprowadza się kolejno: 100 cm³ benzenu, 0,1 cm³ Al(C₂H₅)₂Cl i wreszcie 0,0015 g Co(NO)₂Cl (0,1 milimoli/litr). Gdy związek kobaltu zostaje całkowicie rozpuszczony, wprowadza się 99%-owy butadien z taką szybkością przepływu, że zostaje on pochłonięty całkowicie. Utrzymuje się temperaturę 10–20°C. Po 20 minutach, gdy zostanie dodane około 16 g butadienu i masa w kolbie gęstnieje, reakcję zatrzymuje się przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu.

Polimer koaguluje się, oczyszcza metanolem, jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 1,1 g suchego stałego polimeru, który w badaniu w podczerwieni wykazuje następujący skład:

cis — 1,4	94,5%
trans — 1,4	2%
1,2	3,5%

Lepkość istotna oznaczona w toluenie, w temperaturze 30°C wynosi 4,17 (100 cm³/g).

Przykład V. Do aparatu opisanego w poprzednich przykładach wprowadza się 100 cm³ bezwodnego benzenu, 0,25 cm³ Al(C₂H₅)₂Cl i 0,002 g Co(NO₂)Br i za pomocą otrzymanego roztworu katalizatora polimeryzuje 99%-owy butadien. Proces prowadzi się w temperaturze 10–15°C. Po 45 minutach gdy zostanie dodane około 22 g butadienu i masa staje się bardzo gęsta, reakcję zatrzymuje się. Otrzymuje się 7,5 g suchego polimeru, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

cis — 1,4	94%
trans — 1,4	2,8%
1,2	3,2%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów butadienowych głównie o budowie cis — 1,4, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora składającego się z rozpuszczalnego w węglowodorze haloidku dwunitrozylokobaltowego i związku metaloorganicznego metalu grup II lub III układu periodycznego w rozpuszczalniku węglowodorowym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek kobaltowy stosuje się chlorek dwunitrozylokobaltowy.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek metaloorganiczny stosuje się jednohaloidek dwualkiloglinu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór alifatyczny lub aromatyczny.
5. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się ciekły monomer, który ma być polimeryzowany.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że stosuje się roztwór zawierający mniej niż 0,0001 mola jednohaloidku dwunitrozylokobaltowego na litr rozpuszczalnika.

Montecatini, Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

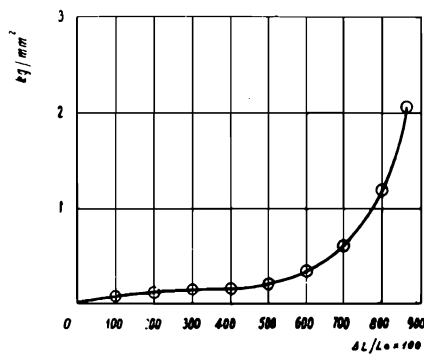


Fig. 1

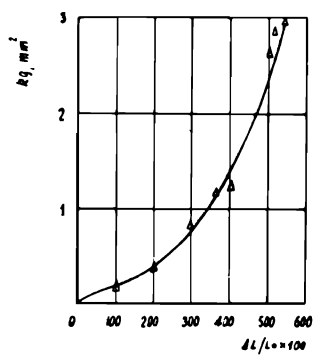


Fig. 2