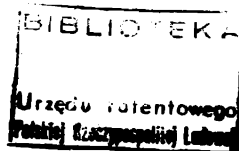


608d 1/12.



## POŁSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 45864

Kl. 39

b<sup>3</sup> 1/12

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  
Mediolan, Włochy

### Sposób wytwarzania polimerów 2,3-dwumetylobutadienu-1,3 i ich kopolimerów z innymi sprzężonymi olefinami

Patent trwa od dnia 19 lipca 1960 r.

Pierwszeństwo: 7 sierpnia 1959 r. (Włochy)

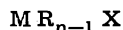
Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów 2,3-dwumetylobutadienu-1,3 i ich kopolimerów z innymi dwuolefinami głównie z butadienem-1,3.

Znane są sposoby polimeryzacji dwuolefin, w szczególności butadienu-1,3, w których stosuje się katalizatory oparte na związkach metali z grupy VIII układu periodycznego i jednohaloidków dwualkiloglinu, w szczególności oparte na związkach metalu z grupy VIII, które albo same albo jako kompleksy, są rozpuszczalne, w rozpuszczalniku stosowanym w reakcji. Uniemożliwia to otrzymywanie w chwili reakcji z jednohaloidkiem dwualkiloglinu natychmiastowe tworzenie się katalizatora, które to tworzenie, jeśli wychodzi się ze związku nierozpuszczalnego, wymaga pewnego okresu indukcji.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że takimi katalizatorami można polimeryzować łatwo 2,3-dwu-

metylobutadien jak również otrzymywać kopolimery dwumetylobutadienu z innymi dwuolefinami, w szczególności z butadienem-1,3.

Do wytwarzania tych polimerów i kopolimerów można stosować katalizatory składające się ze związków o wzorze



w którym M oznacza metal z grupy II lub III układu periodycznego, R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, taki jak etylowy, propylowy, izobutyłowy, heksylowy lub fenyłowy, X oznacza atom chlorowca a n oznacza wartościowość M, zasocjowanych ze związkami metali z grupy VIII układu periodycznego, korzystnie ze związkami kobaltu.

Jakkolwiek można stosować nierozpuszczalne w środowisku reakcji związki metali z grupy VIII, na ogół korzystniej jest stosować związek rozpuszczalny, ponieważ daje on możliwość

łatwiejszego regulowania szybkości reakcji i ciśnienia cząsteczkowego otrzymywanego produktu. W tym przypadku dogodnie jest prowadzić proces z ilościami powyżej 5 milimoli związku metaloorganicznego i powyżej 0,01 milimoli związku metalu z grupy VIII, na litr rozpuszczalnika.

W każdym przypadku jest zawsze konieczne, żeby była obecna pewna ilość związku metaloorganicznego zdolnego do zaktywowania co najmniej części związku metalu z grupy VIII.

Polimeryzację prowadzi się w obecności rozpuszczalnika obojętnego wobec katalizatora, a korzystnie w obecności węglowodoru aromatycznego.

Polimeryzację można prowadzić albo okresowo albo w sposób ciągły, w temperaturach różnych, w szerokich granicach, korzystnie w temperaturach 0°—50°C.

Produkt otrzymany przez prowadzenie polimeryzacji 2,3-dwumetylobutadienu-1,3 w obecności wyżej wymienionego katalizatora posiada widmo podczerwieni jak pokazuje fig. 1, w którym obserwuje się pasmo absorcyjne 11,24 $\mu$ , charakterystyczne dla grupy winylidynowej 1,2-wiązanie dwumetylobutadienu (badanie prowadzono na płytce ze stałego polimeru).

W badaniu promieniami X polimer posiadał widmo przedstawione na fig. 2, z którego można wyliczyć krystaliczność 70%.

Z wyżej wspomnianych kopolimerów butadienu, który kopolimeryzuje się sposobem według wynalazku miał przeważającą budowę cis-1,4; budowę butadienu obecnego w łańcuchu oznacza się spektrograficznie w podczerwieni, prowadząc analizę na płytce ze stałego kopolimeru i oznaczając gęstości optyczne metodą linii podstawowej (base-line) przy 10,36 $\mu$  dla nienasycenia trans, w 11,00 $\mu$  dla nienasycenia winylowego i 13,60 $\mu$  dla nienasycenia cis.

Stosowane współczynniki pozornej cząsteczkowej ekstynkcji są 10,6 i 12 odpowiednio dla trans-1,4, cis-1,4 i 1,2 wiązań. Zaobserwowano, że procentowość budowy -1,2 w butadienie wzrasta, gdy zawartość dwumetylobutadienu w kopolimerze zwiększa się.

Najbardziej interesującymi produktami są te, które zawierają w przeważającej ilości butadien, np. posiadające zawartość <10% dwumetylobutadienu w kopolimerze.

Wykazują one jeszcze znaczną zdolność do krystalizacji przy oziębianiu, ponieważ mają wyraźną przewagę polibutadienu z budową cis-1,4 nad innymi budowami polibutadienu i polimetylobutadienu.

Kopolimery zawierające wysoki procent dwumetylobutadienu są jednakże również interesujące.

Otrzymane produkty posiadają dobrą jednolitość i całkowicie rozpuszczają się w węglowodorach.

Kopolimery według wynalazku są prawdziwymi kopolimerami, a nie mieszaniną homopolimerów jak to udowodnia badanie dilatometryczne, prowadzone na produktach wytworzonych z różnymi ilościami dwumetylobutadienu.

Jak to jest widoczne z następujących przykładów: temperatura topnienia kopolimeru zmniejsza się ze wzrostem procentowym obecnego dwumetylobutadienu, podczas gdy jednocześnie czas indukcji, obserwowany przed krystalizacją — wzrasta.

Im wyższa ilość dwumetylobutadienu obecnego w kopolimerze, tym niższa jest szybkość polimeryzacji; to wskazuje na to, że produkt jest kopolimerem, a nie mieszaniną homopolimerów.

Otrzymane produkty mają własności i zachowują się podobnie do elastomerów i wskutek swych właściwości są interesujące w dziedzinie gumy.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 100 ml wolnego od powietrza bezwodnego benzenu, 0,65 g (5 milimoli) bezwodnego  $\text{CoCl}_2$ , 0,3 ml pirydyny, 0,012 moli jednochlorku dwuetyloglinu i w końcu 10 g dwumetylobutadienu wprowadza się kolejno pod obojętny gaz do 500 ml szklanej kolby, zaopatrzonej w mieszałko i termometr. Miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godzin. Po tym okresie czasu katalizator rozkłada się 20 ml metanolu i polimer koaguluje się 200 ml metanolu. Otrzymuje się włóknisty biały produkt, który przemywa się metanolem kilka razy i suszy w próżni w piecu w temperaturze 40°C. Otrzymuje się 1,1 g polimeru.

Przykład II. 230 ml wolnego od powietrza bezwodnego benzenu, 0,01 mola jednochlorku dwuetyloglinu, 14,5 g dwumetylobutadienu i 0,023 milimola  $\text{CoCl}_2$  (jako roztwór benzenowy kompleksu chlorku kobaltu i pirydyny) wprowadza się kolejno pod obojętnym gazem do szklanej kolby na 500 ml, zaopatrzonej w mieszałko i termometr. Następnie mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin.

Po tym okresie czasu katalizator rozkłada się 20 ml metanolu i polimer koaguluje się 500 ml metanolu. Po dalszym przemywaniu metanolem produkt suszy się w suszarce próżniowej

w temperaturze 40°C. Otrzymuje się 12 g białego polimeru. Polimer ten przy badaniu w podczerwieni dawał widmo pokazane na fig. 1 i przy badaniu promieniami X dawał wykres podany na fig. 2.

**Przykład III.** 100 ml wolnego od powietrza bezwodnego benzenu, 0,01 mola jednochlorku dwuetyloglinu, 10 g dwumetylobutadienu i 0,0308 g  $\text{CoCl}_2$ , (jako roztwór benzenowy kompleksu chlorku kobaltu i pirydyny) wprowadza się w tej kolejności pod obojętnym gazem do kolby szklanej na 500 ml zaopatrzonej w mieszadło i termometr. Następnie mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 15 godzin.

Po tym okresie katalizator rozkłada się 20 ml metanolu i polimer koaguluje się 200 ml metanolu.

Otrzymaną białą, włóknistą masę przemywa się metanolem kilka razy i suszy w piecu w próżni w temperaturze 40°C. Otrzymuje się 10 g polimeru. Lepkość istotna, oznaczona w toluenie, w temperaturze 26°C za pomocą viskozymetru Desreux-Bischoff'a, wynosi  $[\eta] = 0,43$ . Liczba żelowa jest mniejsza od 1 (liczba żelowa jest to procent nierozpuszczonego polimeru po zanurzeniu danej ilości polimeru (0,1—0,15 g) w 100 ml toluenu w ciągu 40 godzin w ciemni bez mieszania).

**Przykład IV.** 100 ml wolnego od powietrza bezwodnego benzenu, 0,01 mola jednochlorku

dwuetyloglinu, 10 g dwumetylobutadienu i 0,023 milimola  $\text{CoCl}_2$  (jako roztwór benzenowy kompleksu chlorku kobaltu i pirydyny), wprowadza się w tej kolejności pod obojętnym gazem, do kolby szklanej na 500 ml zaopatrzonej w mieszadło i termometr.

Mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin. Po tym okresie katalizator rozkłada się i polimer koaguluje się metanolem, przemywa kilkakrotnie metanolem i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C. Otrzymuje się 7 g produktu.

Lepkość istotna wynosi  $[\eta] = 0,37$ , liczba żelowa jest = 0.

**Przykład V.** 1000 ml starannie odpowietrzonego bezwodnego benzenu, 4,32 g (0,036 mola) jednochlorku dwuetyloglinu, 84 g butadienu-1,3, 14,5 g dwumetylobutadienu i w końcu 13 mg (0,1 milimola)  $\text{CoCl}_2$  (jako roztwór benzenowy kompleksu  $\text{CoCl}_2$  i pirydyny), wprowadza się kolejno do autoklawu na 3 litry z nierdzewnej stali, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz chłodzący.

Mieszaninę miesza się w ciągu 3 godzin, podczas gdy temperaturę wewnętrzną utrzymuje się na poziomie 5°C. Na koniec katalizator rozkłada się przez wprowadzenie do autoklawu 50 ml metanolu.

Lepki roztwór usuwa się z autoklawu i wytrąca z niego za pomocą metanolu polimer, który następnie przemywa się metanolem i w końcu

Tablica 1  
Jednochlorek dwuetyloglinu 0,036 moli —  $\text{CoCl}_2$  0,1 milimoli benzen 1000 ml — temperatura 15°C

| Przykład Nr | Zasilane monomery |                     | czas godziny | ilość otrzymanego polimeru | Badanie w podczerwieni |               |       |                                      | w temperaturze 26°C<br>[η] w toluenie | Dane dilatometryczne      |               |                    |                       |
|-------------|-------------------|---------------------|--------------|----------------------------|------------------------|---------------|-------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------|--------------------|-----------------------|
|             | butadien g        | dwumetylobutadien g |              |                            | polibutadien           |               |       | polidwumetylobutadien/100 g polimeru |                                       | Właściwości krystalizacji |               |                    | Temperatura topnienia |
|             |                   |                     |              |                            | cis — 1,4 %            | trans — 1,4 % | 1,2 % |                                      |                                       | Izoterma krystalizacji    | czas indukcji | czas krystalizacji |                       |
|             |                   |                     |              |                            |                        |               |       |                                      |                                       |                           |               |                    |                       |
| 5           | 84                | 14,5                | 3            | 87,5                       | 72,6                   | 8,2           | 19,3  | 12,3                                 | 1,09                                  | — 60                      | —             | nie krystalizuje   | —                     |
| 6           | 38                | 10                  | 3            | 39,5                       | 77,5                   | 6,7           | 15,8  | 13,8                                 | 0,89                                  | — 60                      | —             | nie krystalizuje   | —                     |
| 7           | 86                | 10                  | 2 1/2        | 88,0                       | 88,0                   | 4,0           | 8,0   | 7,4                                  | 2,83                                  | — 37                      | 6'—7'         | 90'—100'           | — 8,4                 |
| 8           | 94                | 5                   | 1 1/2        | 96                         | 89,9                   | 4,1           | 6,0   | 4,7                                  | 3,15                                  | — 37                      | około 3'      | około 50'          | — 6,7                 |
| 9           | 106               | 0                   | 1            | 106                        | 94,1                   | 2,8           | 3,1   | —                                    | 5,65                                  | — 37                      | parę sekund   | 10'—12'            | — 0,4                 |

cu suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C. Otrzymany produkt bada się spektrograficznie w podczerwieni oraz poddaje oznaczeniu lepkości istotnej w toluenie w temperaturze 28°C za pomocą wiskozymetru Desreux-Bischoff i dilatometrycznemu badaniu.

Przykład VI—IX. Dalsze 4 procesy prowadzi się w tym samym autoklawie, różniące się od procesu z przykładu V jedynie co do odpowiednich ilości butadienu i dwumetylobutadienu.

Otrzymane polimery poddaje się koagulacji, oczyszczaniu i suszaniu w sposób wyżej opisany i wyżej wspomnianym badaniom. Właściwości otrzymanych produktów i ich zachowanie dilatometryczne podaje tablica 1. (patrz str. 3).

Z tej tablicy można zaobserwować, że im wyższa jest ilość dwumetylobutadienu tym wolniejsza jest reakcja. Temperatura topnienia zmniejsza się przez zmniejszenie ilości dwumetylobutadienu w polimerze i w tym samym czasie zauważa się wzrastającą trudność krystalizacji. To zachowanie wskazuje, że otrzymane produkty są kopolimerami butadieno-dwumetylobutadienowymi, a nie mieszaninami homopolimerów.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów 2,3-dwumetylobutadienu-1,3 i ich kopolimerów z innymi sprzężonymi dwuolefinami, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności rozpuszczalnika węglowodorowego i katalizatora utworzonego przez reakcję związku metaloorganicznego o wzorze

w którym  $M$  oznacza metal z grupy II lub III układu periodycznego,  $R$  oznacza grupę alkilową lub arylową,  $X$  oznacza atom chlorowca,  $n$  oznacza wartościowość metalu  $M$ , ze związkiem metalu z grupy VIII układu periodycznego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako sprzężoną dwuolefinę stosuje się butadien-1,3.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako metal z grupy VIII stosuje się kobalt.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że stosuje się kobalt w postaci związku kompleksowego chlorku kobaltowego z pirydyną.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że stosuje się związek metalu z grupy VIII rozpuszczalny w środowisku reakcji.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że jako związek metaloorganiczny stosuje się jednochlorek dwuetyloglinu.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze 0°—50°C.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy

$M R_{n-1} X$

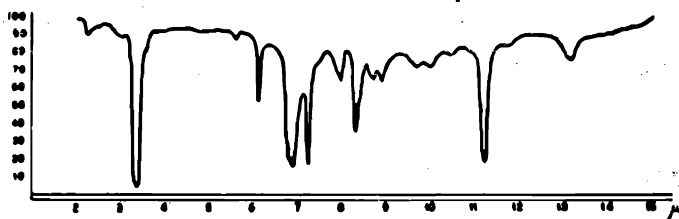


Fig. 1

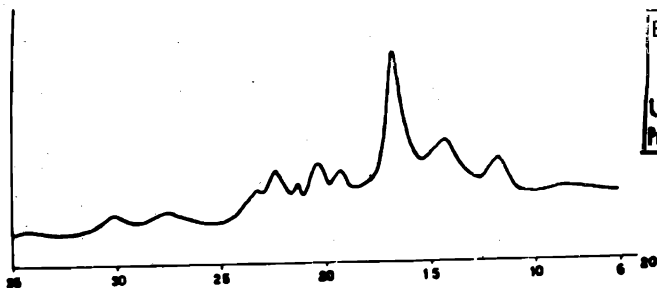


Fig. 2

BIBLIOTEKA  
Urzędu Patentowego  
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej