



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 33766

Kl. 39

b3 1/09  
c. 25/05

Les Usines de Melle  
(Melle, Deux-Sèvres, Francja)

### Sposób polimeryzacji butadienu oraz jego pochodnych\*)

Zgłoszono 2 czerwca 1942 r.

Udzielono 15 lipca 1949 r.

Pierwszeństwo: 25 października 1941 r. (Francja)

Wiadomo, że przez polimeryzację samego butadienu otrzymuje się kauczuk syntetyczny mało wartościowy i że w celu otrzymania produktu, którego właściwości mechaniczne odpowiadałyby wymaganiom przemysłowym, konieczne jest dodanie do butadienu innego związku zdolnego do polimeryzacji równocześnie z nim.

Kondakow ustalił już w 1891 r., że warunkiem koniecznym, aby jakiś związek był zdolny do polimeryzacji, jest, żeby posiadał on podwójne lub potrójne wiązania, zajmujące w stosunku do siebie położenie tak zwane skumulowane.

Teoria ta została następnie wielokrotnie potwierdzona i można powiedzieć, że wszystkie dotychczasowe metody poszukiwania i wytwarzania produktów typu kauczuku kierowały się do dnia dzisiejszego tymi wskazaniem, z wyjątkiem procesu polimeryzacji izobutyleny, mającego na celu wytwarzanie nie wulkanizujących się produktów, jak również procesu polimeryzacji pochodnych winylowych.

Jako przykłady najważniejszych związków, stosowanych przemysłowo do polimeryzacji z butadienem należy wymienić następujące:

styren  $C_6H_5 - CH = CH_2$   
winylnaftalen  $C^{10}H_7 - CH = CH_2$

estry kwasu akrylowego  $CH_2 = CH - C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OR \end{smallmatrix}$

nitryl kwasu akrylowego  $CH_2 = CH - CN$

winyloacetylen  $CH_2 = CH - C \equiv CH$

ketony typu  $R_1$   $\begin{array}{c} \diagup \\ R_2 \end{array} C = \begin{array}{c} C \\ | \\ R_3 \end{array} - \begin{array}{c} C \\ | \\ R_4 \end{array} = O$

Obecnie stwierdzono, że w przeciwieństwie do tej teorii można stosować do polimeryzacji z butadienem związki nasycone, posiadające czynną grupę metylenową, mianowicie te, które odpowiadają wzorowi ogólnemu



w którym grupa  $CH_2$  jest aktywowana przez grupy  $R$  i  $R'$ , przy czym aktywacja ta polega na

\*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcami są Henri Martin Guinot i Raymond Buret w Melle.

ruchliwości wodoru grupy  $CH_2$ , to jest na mniejszej lub większej łatwości, z jaką można go zastąpić chlorowcem lub nawet metalem.

Ugrupowania  $R$  i  $R'$  zdolne do aktywacji grupy  $CH_2$  mogą to być na przykład  $CN$ ,  $CO_2R$ ,  $COCH_3$ ,  $Cl$ ,  $C_6H_5$ .

Ze związków, których zastosowanie może wchodzić w rachubę w ramach niniejszego wynalazku można wymienić przykładowo

chlorek metylenu  $Cl - CH_2 - Cl$   
 estry kwasu malonowego, np. ester dwuetylowy  $C_2H_5 - CO_2 - CH_2 - CO_2 - C_2H_5$   
 cyjanek benzylu  $CN - CH_2 - C_6H_5$   
 estry kwasu cyjanooctowego np. ester etylowy  $CN - CH_2 - CO_2 - C_2H_5$   
 kwas acetylooctowy  $CH_3 - CO - CH_2 - COOH$   
 acetyloaceton  $CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3$

Stwierdzono ponadto, że związki te poza zdolnościami polimeryzowania się działają również jako aktywatory polimeryzacji. Tak więc jeśli przeprowadza się proces polimeryzacji butadienu w stanie zemulgowanym, w temperaturze  $40^\circ C$ , w obecności związków oddających tlen oraz 1% cyjanu benzylu, to w ciągu 72 godzin następuje praktycznie całkowite przekształcenie butadienu, podczas gdy bez cyjanu benzylu przy pozostałych niezmiennych warunkach po tym samym czasie odnajduje się około 50% nie przekształconego butadienu.

Zastosowanie zgodnie z wynalazkiem wymienionych powyżej związków jest więc specjalnie korzystne, ponieważ biorą one równocześnie udział w polimeryzacji i służą jako aktywatory tej reakcji.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony przy pomocy niżej podanych przykładów.

We wszystkich tych przykładach polimeryzację przeprowadzano w stanie zemulgowanym, w środowisku utworzonym z roztworu typowego, którego zastosowanie dawało dobre wyniki przy innych znanych polimeryzacjach (w szczególności butadienu-nitrylu kwasu akrylowego). Roztwór emulgujący posiada skład następujący:

|                                                |                      |
|------------------------------------------------|----------------------|
| wody                                           | 1000 części wagowych |
| soli sodowej sulfonowanego alkoholu cetylowego | 10 „ „               |
| $Na_2CO_3$                                     | 4 „ „                |
| $Na_2HPO_4$                                    | 4 „ „                |

(Można też dodać do powyższego roztworu soli sodowych lub amin kwasów rycynowego, oleinowego i stearynowego).

Przykład I. Miesza się w autoklawie w ciągu 40 godzin i w temperaturze  $50^\circ C$  mieszaninę o następującym składzie.

|                  |       |
|------------------|-------|
| butadienu        | 200 g |
| chlorku metylenu | 20 g  |

metyloczterohydrofuranu (wydzielającego tlen w ilości czterdziestokrotnej swej objętości) 10  $cm^3$   
 roztworu emulgującego 500  $cm^3$

Po ukończeniu reakcji oddziela się niespolimeryzowany butadien (20  $cm^3$  czyli 14 g) i zbiera się biały lateks, który koaguluje bardzo łatwo pod działaniem 10% roztworu chlorku baru.

Po wyciśnięciu oraz wysuszeniu otrzymuje się produkt o pięknym wyglądzie.

Produkt otrzymany wulkanizuje się w temperaturze  $130^\circ - 135^\circ C$  w ciągu 20 minut z dodatkiem na 100 części wagowych produktu

|                                  |                     |
|----------------------------------|---------------------|
| siarki                           | 1,8 części wagowych |
| dwusiarczku czterometylotioramu  | 0,4 „ „             |
| dwusiarczku merkaptobenzotiazolu | 0,4 „ „             |
| tlenku cynku                     | 8 „ „               |
| smoły sosnowej                   | 10 „ „              |
| sadzy aktywnej                   | 50 „ „              |
| antytlenu                        | 2 „ „               |

po czym otrzymuje się gumę posiadającą następujące właściwości:

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| wytrzymałość | 2 kg/mm <sup>2</sup> |
| wydłużenie   | 400%                 |

Przykład II. Miesza się w autoklawie w temperaturze  $50^\circ C$  mieszaninę o następującym składzie:

|                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| butadienu                                                                                            | 200 g      |
| estru etylowego kwasu malonowego                                                                     | 20 g       |
| $\alpha, \beta$ — dwumetylodwuoksanu (wydzielającego tlen w ilości dwudziestokrotnej swej objętości) | 10 $cm^3$  |
| roztworu emulgującego                                                                                | 500 $cm^3$ |

Po 50 godzinach mieszania oddestylowuje się butadien niespolimeryzowany (25g) i zbiera się lateks, który koaguluje się acetonem, a następnie przemywa się wodą, wyciska i suszy.

Wulkanizacja w temperaturze  $135^\circ - 140^\circ C$  w ciągu 20 minut mieszaniny przygotowanej jak w przykładzie I, ale nie zawierającej smoły sosnowej, daje gumę posiadającą następujące właściwości:

|              |                        |
|--------------|------------------------|
| wytrzymałość | 1,6 km/mm <sup>2</sup> |
| wydłużenie   | 350%                   |

Przykład III. Miesza się w autoklawie w temperaturze  $50^\circ C$  w ciągu 40 godzin mieszaninę o następującym składzie:

|                                                                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| butadienu                                                                                                            | 200 g      |
| cyjanu benzylu                                                                                                       | 20 g       |
| $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ — czterometyldwuoksanu (wydzielającego tlen w ilości piętnastokrotnej swej objętości) | 20 $cm^3$  |
| roztworu emulgującego                                                                                                | 500 $cm^3$ |

Po oddzieleniu nie spolimeryzowanego buta-

dienu (20 g) produkt wyciska się i suszy a następnie wulkanizuje w temperaturze 140° C w ciągu 30 minut podobnie jak w przykładzie poprzednim.

Otrzymana guma posiada wytrzymałość 1,4 kg/mm<sup>2</sup> i wydłużenie 350%.

Przykład IV. Wychodzi się z mieszaniny mającej skład następujący:

|                                               |                      |
|-----------------------------------------------|----------------------|
| butadienu                                     | 2000 g               |
| estru etylowego kwasu cyjanooctowego          | 200 g                |
| metyloczterohydrofuranu (jak w przykładzie I) | 100 cm <sup>3</sup>  |
| roztworu emulgującego                         | 5000 cm <sup>3</sup> |

Postępuje się jak w przykładach poprzednich. Otrzymuje się 100 g butadienu nie spolimeryzowanego oraz lateks, który koaguluje się za pomocą chlorku baru.

Po odciesnieniu oraz wysuszeniu otrzymuje się produkt o pięknym wyglądzie.

Wulkanizacja w temperaturze 135° C w ciągu 20 minut w mieszaninie podobnej jak w przykładzie I, daje gumę posiadającą właściwości następujące:

|              |                       |
|--------------|-----------------------|
| wytrzymałość | 21 kg/mm <sup>2</sup> |
| wydłużenie   | 450%                  |

Stwierdzono również, że opisany wyżej sposób może być zastosowany do innych dwuolefin, a w szczególności do pochodnych butadienu jak izoprenu, piperylenu, dwumetylobutadienu.

Zawartość związku o grupie metylenowej czynnej może zmieniać się w dosyć szerokich granicach, ale praktycznie nie należy przekraczać 40% wagi użytych dwuolefin.

Zwiększenie w tej granicy zawartości związku o czynnej grupie metylenowej polepsza pod pewnymi względami gatunek otrzymywanych gum, a w szczególności ich rozciągliwość i wytrzymałość.

Wreszcie można przeprowadzić polimeryzację butadienu lub innego węglowodoru dwuolefinowego oraz związku o czynnej grupie metylenowej w obecności innej znanej substancji zdolnej do polimeryzacji. Można również wprowadzić jednocześnie do mieszaniny kilka różnych związków posiadających czynną grupę metylenową.

Przykład V. Miesza się w autoklawie w ciągu 48 godzin w temperaturze 40° C mieszaninę o następującym składzie:

|                                               |                     |
|-----------------------------------------------|---------------------|
| butadienu                                     | 200 g               |
| estru etylowego kwasu cyjanooctowego          | 30 g                |
| metyloczterohydrofuranu (jak w przykładzie I) | 10 cm <sup>3</sup>  |
| roztworu emulgującego                         | 500 cm <sup>3</sup> |

Otrzymany produkt poddaje się następnie

wulkanizacji w ciągu 20 minut w temperaturze 135° — 140° C z dodatkiem na 100 części wagowych produktu:

|                                        |                   |
|----------------------------------------|-------------------|
| tlenku cynku                           | 5 części wagowych |
| kwasu stearynowego                     | 2 „ „             |
| jednosiarczku czteromety-<br>lotiuramu | 0,25 „ „          |
| merkaptobenzotiazolu                   | 0,25 „ „          |
| sadzy węglowej                         | 75 „ „            |
| siarki                                 | 2 „ „             |

Otrzymana guma posiada następujące właściwości:

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| wytrzymałość            | 2,3 kg/mm <sup>2</sup> |
| wydłużenie              | 450%                   |
| twardość według Shore'a | 89                     |

Przykład VI. Polimeryzuje się w ciągu 48 godzin w temperaturze 40° C mieszaninę taką samą jak w przykładzie V, ale zawierającą 50 g estru etylowego kwasu cyjanooctowego.

Po wulkanizacji w tych samych warunkach, jak w przykładzie I, otrzymuje się gumę posiadającą właściwości następujące:

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| wytrzymałość            | 2,5 kg/mm <sup>2</sup> |
| wydłużenie              | 500%                   |
| twardość według Shore'a | 82                     |

Przykład VII. Polimeryzuje się w ciągu 100 godzin w temperaturze 40° C mieszaninę o następującym składzie:

|                                               |                    |
|-----------------------------------------------|--------------------|
| izoprenu                                      | 200 g              |
| estru etylowego kwasu cyjanooctowego          | 30 g               |
| metyloczterohydrofuranu (jak w przykładzie I) | 10 cm <sup>3</sup> |

Po wulkanizacji w warunkach takich, jak w przykładzie V otrzymuje się gumę posiadającą właściwości następujące:

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| wytrzymałość            | 1,8 kg/mm <sup>2</sup> |
| wydłużenie              | 400%                   |
| twardość według Shore'a | 80                     |

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji butadienu oraz jego pochodnych, znamienny tym, że polimeryzację jednej lub kilku z tych dwuolefin przeprowadza się w obecności jednego lub kilku związków nasyconych, posiadających czynną grupę metylenową.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związki nasycone, posiadające czynną grupę metylenową, stosuje się połączenia odpowiadające wzorowi ogólnemu  $R-CH_2-R'$ , w którym  $R$  i  $R'$  oznaczają takie same lub różne elektroujemne rodniki, jak CN, COOR, COCH<sub>3</sub>, Cl lub C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się ester lub sól kwasu cyjanooctowego, zwłaszcza ester etylowy kwasu cyja-

nooctowego, chlorek metylenu, ester lub sól kwasu malonowego, zwłaszcza ester dwuetylowy kwasu malonowego, cyjanki, zwłaszcza cyjanek benzylu, kwas acetylooctowy i acetyloaceton.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że proces polimeryzacji przeprowadza się w stanie zemulgowanym.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że jako pochodne butadienu stosuje się izopren, piperylen lub dwumetylobutadien.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny

tym, że stosuje się związek z czynną grupą metylenową w ilości dochodzącej do 40% wagi dwuolefiny lub dwuolefin użytych do procesu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że polimeryzację przeprowadza się w obecności innej substancji zdolnej do polimeryzacji.

Les Usines de Melle  
Zastępca: inż. Wacław Suchowiak  
rzecznik patentowy

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego  
Rzeczypospolitej Polskiej