

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_Kl. 39b<sup>3</sup>,1/12

Zgłoszono: 13.I.1966 (P 112 442)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP C08d 1/12

Opublikowano: 3.I.1974

Współtwórcy wynalazku: Johannes Schäfer, Gerhard Berg, Kurt Benedigter, Frederico Engel

Właściciel patentu: Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób określonego zwiększania ciężaru cząsteczkowego  
spolimeryzowanych nienasyconych węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania w określonej mierze ciężaru cząsteczkowego spolimeryzowanych nienasyconych węglowodorów.

Przy wytwarzaniu spolimeryzowanych węglowodorów na drodze katalitycznej polimeryzacji wraz z postępowaniem reakcji zwiększa się na ogół lepkość mieszaniny reakcyjnej, przy czym wzrost lepkości zależy od stężenia i ciężaru cząsteczkowego rozpuszczonego polimeru. Ponieważ zaś duża lepkość utrudnia odprowadzanie ciepła polimeryzacji i ciepła wytworzonego przez mieszanie, przeto zwykle unika się stężenia polimerów większego niż 5—20% w stosunku wagowym.

Przy stosowaniu wielu znanych sposobów polimeryzacji, trudno jest wytwarzać pożądaną w technice polimery wielkocząsteczkowe, a często w celu uzyskania dobrej wydajności, uniknięcia niekorzystnych warunków reakcji trzeba stosować bardzo czyste reagenty i rozpuszczalniki.

Znany jest również sposób zwiększenia ciężaru cząsteczkowego polibutadienu lub poliizoprenu polegający na tym, że do mieszaniny reakcyjnej zawierającej polimery dodaje się 0,2—3% wagowych związków aryloazowych lub arylohydrazowych. Związki te jednak u większości spolimeryzowanych nienasyconych węglowodorów powodują tylko małe zwiększenie ciężaru cząsteczkowego lub nie zwiększają go wcale.

Próbowano także sieciować mieszane kopolimery butadienu, zawierające grupy nitrylowe, za po-

2

mocą halogenku metalicznego typu kwasu Lewisa i ciekłego związku chlorowcowego o co najmniej 2 ruchliwych atomach chlorowca, mieszając obydwie te rodzaje związków w ciekłym polimerze bez rozpuszczalnika, ewentualnie po dodaniu sadzy i ogrzaniu do temperatury 150°C. Takie usieciowane polimery są produktami stałymi, nierozpuszczalnymi.

Obecnie stwierdzono, że ciężar cząsteczkowy spolimeryzowanych nienasyconych węglowodorów, wytworzonych przez polimeryzację dwuolefin lub przez kopolimeryzację jednoolefin z dwuolefinami, albo przez kopolimeryzację różnych dwuolefin, prowadzoną w obojętnych organicznych roztworach za pomocą mieszanych katalizatorów stanowiących związki pierwiastków z IV, V i VIII grupy okresowego układu pierwiastków z halogenkami wodorków lub związków alkilo-, arylo lub aralkilometalicznych metali należących do II i III grupy okresowego układu pierwiastków, można zwiększyć w określonym stopniu, jeżeli do mieszaniny reakcyjnej, po zakończonej polimeryzacji lub po uzyskaniużądanego stopnia przemiany, ale przed rozłożeniem katalizatora, doda się związków o ogólnym wzorze  $R_nX_m$ , w którym R oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy, cykloalkilowy, aryłowy lub aralkilowy, grupę acylową, tionylową, sulfurylową, chromylową, wanadynylową lub sulfonową, albo atom fosforu lub siarki, X oznacza atom chlorowca, a n i m oznaczają liczby 1—7,

przy czym związki te dodaje się w ilości 0,002 — 2 moli, korzystnie 0,005 — 1 mola, a zwłaszcza 0,01 — 0,6 mola na 1 mol metaloorganicznego składnika katalizatora.

Sposób według wynalazku stosuje się korzystnie do przeróbki spolimeryzowanych nienasyconych węglowodorów, takich jak na przykład polibutadieny, które zasadniczo otrzymuje się przez polimeryzację butadienu za pomocą obydwóch następujących układów katalizatorów:

- a) związki tytanu z metaloorganicznymi związkami, przy czym korzystnie stosuje się związki tytanu zawierające jod lub czterochlorek tytanu i/lub czterobromek tytanu w obecności związków oddających jod i
- b) związki kobaltu i/lub niklu ze związkami metaloorganicznymi.

Sposobem według wynalazku można również przerabiać poliizopreny, wytwarzane za pomocą mieszanych katalizatorów, złożonych ze związków tytanu i związków metaloorganicznych, a także kopolimery etylenu z propylenem, zawierające trzeci nienasycony składnik, taki, jak na przykład dwucyklopentadien, otrzymywane za pomocą mieszanych katalizatorów w postaci związków wanadu ze związkami metaloorganicznymi.

Przy wytwarzaniu tego typu polimerów znanymi sposobami jest bardzo trudno otrzymywać produkty o lepkości ML-4 większej znacznie niż 50, na przykład polimery o lepkości ML-4 wynoszącej 90—140, koniecznej przy wytwarzaniu kauczuku uplastycznianego olejem.

Sposobem według wynalazku można natomiast łatwo podwyższyć lepkość Mooneya polimeru z 20 na 50, lub z 20 albo 50 na 90 do 140. Zaletą sposobu według wynalazku jest między innymi to, że w czasie polimeryzacji można utrzymywać niski ciężar cząsteczkowy, dzięki czemu także wyraźnie zmniejsza się powstawanie narostów z polimerów na wewnętrznych ścianach naczyń reakcyjnego i w przewodach rurowych. Uwidacznia się to zwłaszcza przy polimeryzacji w roztworze, w trakcie której wytworzony polimer pozostaje w roztworze, na skutek czego wraz z postępującą przemianą i ze zwiększaniem się ciężaru cząsteczkowego wzrasta lepkość mieszaniny reakcyjnej.

Na rysunku przedstawiono wykres zależności lepkości (cP) roztworu polimeru od zawartości substancji stałej w roztworze (%) i od lepkości substancji stałej, mierzonej metodą Mooney'a (ML-4), według normy DIN 53 513 lub ASTM-D 16-46-61, przy prowadzeniu polimeryzacji butadienu w obecności katalizatora w postaci związku kobaltu z chlorkiem dwuetyloglinowym, w środowisku benzenu. Poszczególne krzywe przedstawiają wykres zależności lepkości roztworu w przypadku, gdy zawartość substancji stałej wynosi 7, 11, 14 i 20% wagowych. Z przebiegu tych krzywych wynika, że zmniejszanie ciężaru cząsteczkowego powoduje bardzo znaczne zmniejszenie lepkości roztworu reakcyjnego. W związku z tym, przy zmniejszonym ciężarze cząsteczkowym można wyraźnie zwiększyć zawartość substancji stałej w roztworze, a więc i przepustowość urządzenia, w którym prowadzi się proces polimeryzacji. Na rysunku powierzchnia za-

kreskowana oznacza zakres lepkości poniżej 10 000 cP, przy czym należy zaznaczyć, że przy stosowaniu znanych metod nie można prowadzić na skalę techniczną polimeryzacji w tym zakresie lepkości.

Jako przykład można podać, że w przypadku lepkości Mooney'a wynoszącej około 115, którą powinien posiadać kauczuk plastyfikowany olejem i zawierający 50 części oleju na 100 części kauczuku, proces polimeryzacji jest możliwy tylko przy zawartości substancji stałej do 7% wagowych. Jeżeli jednak zastosuje się polimer o lepkości Mooney'a wynoszącej około 45 i podda go zgodnie z wynalazkiem procesowi zwiększenia ciężaru cząsteczkowego, wówczas zawartość substancji stałej w roztworze, a tym samym i wydajność urządzenia można zwiększyć dwukrotnie.

Przykładami związków o wzorze  $R_n X_m$  są pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe halogenki alkilowe i aryłowe, takie, jak chlorek etylenu, bromek cykloheksylu, chlorek izopropylu, feniloetylochlorometan, trójfenylochlorometan, III-rzęd. chlorobutan. Stwierdzono także, że najskuteczniej działają trzeciorzędowe halogenki, natomiast drugorzędowe halogenki reagują trochę słabiej, jednak wyraźnie silniej od pierwszorzędowych.

Oprócz tych związków stanowiących chlorowcowęgłowodory, zgodnie z wynalazkiem stosuje się również halogenki organicznych kwasów jedno- lub wielozasadowych. Na ogół wystarcza obecność jednej grupy czynnej halogenu kwasowego w cząsteczce, zaś pozostałe grupy karboksylowe mogą być na przykład zestryfikowane lub zeteryfikowane lub mogą występować w postaci grup amidowych. Przykładami takich związków są: fosgen, halogenki acetylu, ich homologi i izomery, halogenki kwasu benzoowego i ich homologi, halogenki kwasu ftalowego, malonowego i adypinowego i nienasycone halogenki kwasowe, a także organiczne halogenki siarki, jak na przykład halogenki kwasów sulfonowych, kwasów sulfinowych lub halogenki siarki.

Zgodnie z wynalazkiem oprócz tych mikrocząsteczkowych związków chlorowcowych można także stosować polimery zawierające chlorowiec, takie, jak na przykład polimery i kopolimery chlorku winylu, chlorku winylidenu lub chloroprenu, jak również chlorowcowane i chlorosulfonowane spolimeryzowane węglowodory, na przykład polimery etylenu, propenu, butylenu i jego homologów oraz ich izomerów, polistyrenu i jego homologów. Przykładami spolimeryzowanych halogenków kwasowych są polimery chlorowanych nienasyconych kwasów karboksylowych lub kopolimery halogenków kwasowych z innymi związkami nienasyconymi.

Polimery te można wytworzyć za pomocą znanych sposobów przez homopolimeryzację lub kopolimeryzację nienasyconych związków zawierających chlorowiec, a także przez chlorowcowanie lub chlorosulfonowanie polimerów w roztworze albo w postaci stałej, na przykład w zawiesinie, albo przez chlorowcowanie polimerów o wolnych grupach karboksylowych, sulfonowych lub sulfinowych.

Można też stosować chlorowce, takie jak chlor, brom i jod, a także na przykład chlorek jodu, a zwłaszcza halogenki metali lub niemetalu rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach, takie, jak chlorek tionylu, chlorek siarczyny, chlorek chromylu, tróchlorok fosforu i halogenki siarki. Oprócz wymienionych chlorków skuteczne są także odpowiednie bromki i jodki.

Dodawane zgodnie z wynalazkiem związki o wzorze  $R_n X_m$  powinny różnić się od katalizatorów zastosowanych w układzie polimeryzacji. Dodaje się je przeważnie w bardzo małych ilościach, a mianowicie 0,002 — 2 moli, a korzystnie 0,005 — 0,6 mola na 1 mol metaloorganicznego składnika mieszanego katalizatora polimeryzacji.

Dodawanie tych związków po zakończeniu polimeryzacji lub po osiągnięciu pożądanej przemiany odbywa się w ten sposób, że związki te, korzystnie w postaci roztworu dodaje się w jednej porcji lub porcjami do masy spolimeryzowanej, którą może stanowić także mieszanina różnych polimerów i miesza się je z nią szybko. Przy dodawaniu porcjami występuje trochę silniejsze zwiększenie się ciężaru cząsteczkowego. Reakcja ta przebiega wyraźnie bez zwiększenia się zawartości substancji stałej. Wzrost ciężaru cząsteczkowego nie zależy więc od stężenia monomerów znajdujących się jeszcze w mieszaninie reakcyjnej i występuje także przy całkowitym braku monomerów. Jest on tym większy, im większa jest ilość wprowadzanego związku.

Reakcję prowadzi się w temperaturze  $-50^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$ , doprowadzając reagenty w temperaturze polimeryzacji. Reakcja trwa przeważnie 1—10 minut, niekiedy krócej niż 1 minutę, ale czasami nawet do 10 godzin. Mieszaninę poreakcyjną prze-

rabia się w znany sposób, ewentualnie przez rozkład katalizatora alkoholem lub ketonem, wytrącanie polimeru alkoholem lub odpędzanie rozpuszczalnika z parą wodną.

Korzyść ze sposobu według wynalazku polega na tym, że umożliwia on uzyskiwanie określonego zwiększenia ciężaru cząsteczkowego polimeru przez dodanie łatwo dostępnych związków, których dodatek nie pogarsza równocześnie innych właściwości polimeru, na przykład nie powoduje powstawania w nim żelu.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony, w niżej podanych przykładach, w których części i procenty, o ile inaczej nie zaznaczono, oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Do reaktora wypełnionego azotem wprowadza się 1000 części benzenu, 100 części 1,3-butadienu, 0,15 części 1,2-butadienu dla regulacji ciężaru cząsteczkowego i 1,5 części chlorku dwuetyloglinowego. Dodając następnie 0,002 części soli kobaltowej kwasu oktanowego w postaci 0,2% roztworu benzenowego rozpoczyna się polimeryzacja. Po 3 godzinach polimeryzowania przemianie ulega 92% monomerów. Wówczas na 1 mol chlorku dwuetyloglinowego, stanowiącego składnik katalizatora polimeryzacji dodaje się 0,05 mola benzenowego roztworu chlorku tolueno-4-sulfonylu. Po 1 godzinie lepkość ML-4 polimeru wzrasta z 55 do 102. Katalizator rozkłada się przez dodanie acetonu, a polimer wyosabia następnie przez wytrącanie metanolem, po czym stabilizuje się go i suszy.

Przykład II. Polimeryzację i przeróbkę polimeru prowadzi się jak w przykładzie I. Związki wprowadzane w celu zwiększenia ciężaru cząsteczkowego oraz ich stężenia podano w tabeli 1.

Tabela 1

| Dodawany związek                               | Ilość dodanego związku w molach na mol katalizatora metaloorganicznego | ML-4 polimeru | Zawartość wody w masie polimeryzacyjnej w częściach na milion |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| Chlorek allilu                                 | 0,07                                                                   | 140           | 55                                                            |
| Chlorek allilu                                 | 0,1                                                                    | <140          | 55                                                            |
| Br <sub>2</sub>                                | 0,1                                                                    | 109           | 55                                                            |
| „Hypalon 40” <sup>1</sup>                      | 0,1% <sup>2</sup>                                                      | 86            | 55                                                            |
| „Hypalon 40” <sup>1</sup>                      | 1,0% <sup>2</sup>                                                      | 130           | 55                                                            |
| Chlorowany polistyren zawierający 1,18% chloru | 5,0% <sup>2</sup>                                                      | 105           | 53                                                            |

Praktycznie takie same wyniki otrzymuje się, jeżeli metaloorganiczne składniki katalizatora polimeryzacji zawierają zamiast reszty etylenowej inne reszty alkilowe albo też aryłowe lub reszty aralkilowe.

<sup>1</sup> „Hypalon 40” jest chlorowanym lub chlorosulfonowym polietylenem.

<sup>2</sup> Podana ilość oznacza procent wagowy w odniesieniu do metaloorganicznego składnika katalizatora polimeryzacji.

Przykład III. Polimeryzację i przeróbkę polimeru prowadzi się według przykładu I, lecz jako metaloorganiczny składnik katalizatora polimeryzacji stosuje się seskwichlorek etyloglinowy. Wyniki podano w tabeli 2.

Jeżeli metaloorganiczne składniki katalizatora polimeryzacji zawierają zamiast rodnika etylowego inne rodniki alkilowe albo aryłowe lub aralkilowe, to praktycznie uzyskuje się takie same wyniki prób.

Przykład IV. Do reaktora wypełnionego azotem wprowadza się 1310 części benzenu, 2,37 części

Tabela 2.

| Dodawany związek      | Ilość dodawanego związku w mólach na mol metaloorganicznego katalizatora | ML-4 polimeru | Zawartość wody w mieszaninie polimeryzacyjnej w częściach na milion | Uwaga             |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------|
| JCl                   | 0,1                                                                      | 91            | 8                                                                   | próba porównawcza |
| PCl <sub>3</sub>      | 0,5                                                                      | 140           | 8                                                                   |                   |
| —                     | —                                                                        | 55            | 5                                                                   |                   |
| Trójfenylochlorometan | 0,1                                                                      | 70            | 5                                                                   |                   |

czterochloru tytanu i 2,29 części trójizobutyloglinu i miesza w ciągu 15 minut w temperaturze 30°C, aż dojrzeje układ katalizatorowy. Następnie rozpoczyna się polimeryzację przez dodanie 100 części wagowych izoprenu. Po upływie 3 godzin, przy przemianie wynoszącej około 90%, polimeryzacja jest praktycznie zakończona. Lepkość ML-4 polimeru wynosi 38. Następnie dodaje się w trzech porcjach w odstępach 15 minut roztwór benzenowy chlorku III-rzęd. butylu (1,8 mola na 12,5 moli trójizobutyloglinu lub czterochloru tytanu, obydwa te związki występują w katalizatorze polimeryzacji w stosunku 1:1). Po upływie 45 minut rozkłada się katalizator acetonem, wytrąca polimer przez dodanie metanolu zawierającego 2% dwu-III-rzęd. butylo-p-krezolu i suszy. Lepkość ML-4 otrzymanego produktu wynosi 110.

Przykład V. Polimeryzację i przeróbkę polimeru prowadzi się jak w przykładzie IV. Związki dodane w celu zwiększenia ciężaru cząsteczkowego oraz lepkość przed i po procesie polimeryzacji podano w tabeli 3.

Tabela 3

| Dodawany związek                            | ML-4 przed reakcją | ML-4 po reakcji |
|---------------------------------------------|--------------------|-----------------|
| JCl                                         | 29                 | 85              |
| JCl <sub>3</sub>                            | 43                 | 118             |
| SOCl <sub>2</sub>                           | 30                 | 69              |
| SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>             | 34                 | 105             |
| VOCl <sub>3</sub>                           | 36                 | 60              |
| PCl <sub>5</sub>                            | 30                 | 88              |
| CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>            | 45                 | 63              |
| Chlorek benzylu                             | 33                 | 86              |
| Chlorek benzylidenu                         | 36                 | 73              |
| Trójfenylochlorometan                       | 36                 | 64              |
| Bromobenzen                                 | 38                 | 76              |
| Chlorek czterochlorokrotonoidu              | 45                 | 115             |
| Chlorek benzoilu                            | 37                 | 68              |
| Chlorek p-toluenosulfonylu                  | 50                 | 80              |
| J <sub>2</sub>                              | 32                 | 74              |
| Chlorowany polistyren (8% Cl <sub>2</sub> ) | 27                 | 39              |
| Kwas chlorosulfonowy                        | 36                 | 78              |

Przy zastosowaniu heksanu i innych alifatycznych lub cykloalifatycznych węglowodorów otrzymuje się podobne wyniki.

Przykład VI. Do pracującego w sposób ciągły urządzenia do kopolimeryzacji etyleny, propyleny i dwucyklopentadienu wprowadza się na jednostkę czasu 1900 części wagowych heksanu jako rozpuszczalnika, 37 części etyleny, 58 części propyleny i 5 części dwucyklopentadienu. Polimeryzację utrzymuje się w toku przez dodanie 2,15 części seskwichloru etyloglinowego i 0,25 części tlenochloru wanadu. Otrzymany polimer ma lepkość ML-5 = 60.

Przed rozkładem katalizatora dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 0,27 mola chlorku siarki S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> na 1 mol seskwichloru etyloglinowego. Po upływie 1 godziny rozkłada się katalizator nadmiarem acetonu (3 mole na 1 mol seskwichloru etyloglinowego) i przerabia polimer przez wytrącenie metanolem. Lepkość ML-4 produktu wynosi 84.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób określonego zwiększania ciężaru cząsteczkowego spolimeryzowanych nienasyconych węglowodorów, wytworzonych przez polimeryzację dwuolefin lub kopolimeryzację jednoolefin z dwuolefinami albo przez kopolimeryzację różnych dwuolefin w obojętnych organicznych rozpuszczalnikach, za pomocą mieszanych katalizatorów składających się ze związków pierwiastków z IV, V i VIII grupy okresowego układu pierwiastków z halogenkami wodorków lub związków alkilo-, arylo- lub aralkilometalicznych metali II i III grupy okresowego układu pierwiastków, **znamięny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej po zakończeniu polimeryzacji lub po uzyskaniużądanego stopnia przemiany, ale przed rozłożeniem katalizatora, dodaje się związków o wzorze ogólnym R<sub>n</sub>X<sub>m</sub>, w którym R oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy, cykloalkilowy, aryłowy lub aralkilowy, grupę acylową, tionyłową, sulfuryłową, chromyłową, wanadynyłową lub sulfonową, albo atom fosforu lub siarki, X oznacza atom chlorowca, a n i m oznaczają liczby 1—7, przy czym związki te dodaje się w ilości 0,002 — 2 mole, korzystnie 0,005 — 1 mola, a zwłaszcza 0,01 — 0,6 mola na 1 mol metaloorganicznego składnika katalizatora.

