



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.10.1968 (P. 129588)

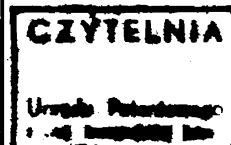
Pierwszeństwo: 20.10.1967 dla zastrz. 1, 2,
5—9;
08.05.1968 dla zastrz. 3 i 4
Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1976

MKP C08d 3/04

Int. Cl.² C08F 36/04



Twórcy wynalazku: Akira Onishi, Shiro Anzai, Koichi Irako, Ryota Fujio, Mitsuo Enomoto, Minoru Kojima

Uprawniony z patentu: Bridgestone Tire Company Limited, Tokio (Japonia)

Sposób wytwarzania polimeru sprzężonej dwuolefiny lub kopolimerów sprzężonych dwuolefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów sprzężonych dwuolefin w obecności katalizatora alfinowego, z dodatkiem nowego moderatora ciężaru cząsteczkowego, zawierającego jeden lub kilka nienasyconych węglowodorów i umożliwiającego regulowanie ciężaru cząsteczkowego elastomerów.

Użyte w niniejszym opisie i w zastrzeżeniach określenie „polimer”, „polimeryzacja” i pokrewne, odnoszą się nie tylko do polimerów czy polimeryzacji sprzężonej dwuolefiny, ale także kopolimerów czy kopolimeryzacji jednej sprzężonej dwuolefiny z inną lub z innymi sprzężonymi dwuolefinami, z propylenem, z monoolefinem czy monoolefinami i z węglowodorem lub węglowodarami aromatycznymi podstawionymi grupami winylowymi.

Katalityczne działanie katalizatorów alfinowych w procesie polimeryzacji sprzężonych dwuolefin, takich jak 1,3-butadien, izopren i inne, jest znane (A.A. Morton, J. Am Chem. Soc. 69, 950, 1947). Polimery wytwarzane przy użyciu takich katalizatorów mają znacznie większy ciężar cząsteczkowy niż polimery, otrzymane przy zastosowaniu znanych związków organicznych sodu jako katalizatorów i na przykład w przypadku 1,3-butadienu zawierają znaczny procent wiązania trans-1,4.

Katalizatory alfinowe stosowano również przy procesie kopolimeryzacji sprzężonej dwuolefiny z innymi monomerami, jak również przy kopolimeryzacji sprzężonych dwuolefin i sprzężonej dwuolefiny

2

z aromatycznym węglowodorem podstawionym grupą winylową (R. A. Stewart, Ind. Eng. Chem. 45, 173, 1953) oraz przy polimeryzacji 1,3-butadienu z olefinami, takimi jak propylen, buten-2 i penten-2 (japońskie zgłoszenia patentowe nr nr 13241/60, 15038/62 i 4797/63). Jednakże ciężary cząsteczkowe elastomerów wytwarzanych znanyymi sposobami przy użyciu katalizatorów alfinowych są wysokie, a mianowicie wynoszą 3 000 000 lub więcej, toteż za pomocą znanych metod nie można takich elastomerów kształtować. Znane stosowanie katalizatorów alfinowych jest również niekorzystne podczas procesu polimeryzacji, gdyż zwiększają znacznie lepkość reagentów poddawanych polimeryzacji, co utrudnia mieszanie i odprowadzanie ciepła, a poza tym w toku polimeryzacji często następuje nagłe zestalenie się mieszaniny reakcyjnej. W obecności katalizatorów alfinowych jest również bardzo trudno regulować przebieg reakcji, zwłaszcza przy pracy na skalę przemysłową.

W celu uniknięcia opisanych trudności proponowano stosować katalizatory o różnych składnikach, zmieniać stosunek składników katalizatora, na przykład stosunek molowy izopropanolanu sodu do allilosodu, czy też stosować różne rozpuszczalniki. Zaden z tych zabiegów nie daje jednak zadowalających wyników. Z drugiej zaś strony proponowano także stosować różne dodatki do reagentów, działające jako moderatory ciężaru cząsteczkowego polimeru. Według opisu patentowego Stanów Zjed-

noczonych Ameryki nr 2 841 574 dodatkami takimi są aminy lub etery, ale okazały się one nieodpowiednie, gdyż przy ich zastosowaniu polimeryzacja przebiega nie dość aktywnie, a otrzymane polimery zawierają więcej grup winylowych niż w przypadku procesu bez użycia tych dodatków.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 067 187 znany jest sposób regulowania procesu polimeryzacji przez dodawanie związku dwuwodoroaromatycznego, na przykład dwuwodoronaftalenu, dwuwodorobenzenu, w ilości 1,5–6 części na 100 części monomeru, to jest około 7–27 milimoli dwuwodoronaftalenu na 1 mol monomeru. W publikacji V. L. Hansley i inni, Rubber Age 94, 87 (1963), stwierdza się, że ten związek dwuwodoroaromatyczny ulega związaniu z łańcuchem polimeru w miarę postępowania procesu polimeryzacji. Związki dwuwodoroaromatyczne wytwarza się zwykle przez redukcję odpowiednich związków aromatycznych za pomocą sodu. W przypadku dwuwodorobenzenu syntezę tę należy prowadzić w bardzo niskiej temperaturze, na przykład w temperaturze ciekłego amoniaku, przy czym produkt łatwo izomeryzuje do 1,2-dwuodorobenzenu. Synteza dwuwodoronaftalenu nie jest tak łatwa, ze względu na wyższą temperaturę wrzenia tego związku i konieczność stosowania azotanu rtęciowego w celu wyosobnienia krystalicznego produktu. W związku z powyższym moderatory tego typu są kosztowne, jak również często nietrwałe.

Wynalazek umożliwia skuteczne i niekosztowne prowadzenie procesu polimeryzacji sprzężonych dwuolefin z propylenem lub wewnętrznym monoolefinem albo kopolimeryzację sprzężonych dwuolefin z węglowodorem podstawionym grupą winylową, przez zastosowanie moderatora ciężaru cząsteczkowego elastomerów znacznie tańszego i trwalszego od znanych moderatorów. Według wynalazku jako moderator stosuje się co najmniej jeden z nienasyconych węglowodorów o wzorze $R^1R^2C=CR^3-CH_2-CR^4=CR^5R^6$, w którym R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 i R^6 oznaczają atomy wodoru lub rodniki węglowodorów alifatycznych. Takimi rodnikami alifatycznymi są korzystnie rodniki metylowe i etylowe, chociaż mogą to być rodniki alifatyczne mające do 20 atomów węgla.

Według wynalazku jako moderatory stosuje się na przykład 1,4-pentadien, 1,4-heksadien, 2-metylo-1,4-pentadien, 3-metylo-1,4-pentadien, 2,3-dwumetylo-1,4-pentadien, 2,4-dwumetylo-1,4-pentadien, 2-metylo-1,4-heksadien, 3-metylo-1,4-heksadien, 4-metylo-1,4-heksadien, 5-metylo-1,4-heksadien, 2,3-dwumetylo-1,4-heksadien, 2,4-dwumetylo-1,4-heksadien, 2,5-dwumetylo-1,4-heksadien, 3,4-dwumetylo-1,4-heksadien, 3,5-dwumetylo-1,4-heksadien, 4,5-dwumetylo-1,4-heksadien, 2,3,4-trójmetylo-1,4-heksadien, 2,3,5-trójmetylo-1,4-heksadien, 2,3,5-trójmetylo-1,4-heksadien, 2,5-heptadien, 2-metylo-2,5-heptadien, 3-metylo-1,4-heptadien, 3-metylo-2,5-heptadien, 4-metylo-2,5-heptadien, 2,3-dwumetylo-2,5-heptadien, 2,4-dwumetylo-2,5-heptadien, 2,6-dwumetylo-2,5-heptadien, 1,4-heptadien, 1,4-oktadien, n-dekatrien-1,4,9, 1-fenilo-1,4,8-dekatrien, 3-etylo-1,4-pentadien, 3-n-propylo-1,4-pentadien i ich homologi.

Szczególnie korzystnymi moderatorami według wynalazku są związki o wzorze $R^7HC=CR^8-CH(CH_3)-CR^9=CHR^{10}$, w którym R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} oznaczają atomy wodoru lub rodniki nasyconych węglowodorów alifatycznych o nie więcej niż 4 atomach węgla, a najkorzystniejszymi są 1,4-pentadien, 1,4-heksadien, i 3-metylo-1,4-pentadien.

Należy podkreślić, że nie jest konieczne stosowanie tych moderatorów w postaci czystych, wyosobnionych związków, gdyż są one skuteczne nawet w postaci mieszanin z różnymi nasyconymi lub nienasyconymi związkami, otrzymywanymi jako produkty uboczne przy wytwarzaniu właściwych moderatorów.

Stosowanie moderatorów według wynalazku daje liczne korzyści. Jeżeli przy polimeryzacji 1,3-butadienu za pomocą katalizatora alfinowego nie stosuje się moderatora w ogóle, to otrzymuje się polimer o ciężarze cząsteczkowym około 5 000 000, a często i wyższym, zawierający wiele żelu. Natomiast przy użyciu moderatora według wynalazku łatwo jest regulować ciężar cząsteczkowy elastomeru i otrzymuje się produkty o ciężarze cząsteczkowym 50 000–1 250 000, nie zawierające żelu. Poza tym lepkość tych produktów polimeryzacji jest znacznie mniejsza, toteż można z mieszaniny reakcyjnej łatwo odprowadzać ciepło. Prędkość procesu polimeryzacji przy użyciu moderatora według wynalazku ulega wyraźnemu zwiększeniu, wydajność wzrasta i proces przebiega ilościowo. Wynika to stąd, że ciężar cząsteczkowy polimeru zawartego w reagentach jest utrzymywany w takich granicach, że masa reagująca jest homogeniczna i stykanie się katalizatora z monomerami ułatwione. Mikrostruktura otrzymanego polimeru jest prawie niezmienna i zawartość grup winylowych nie ulega zwiększeniu, niezależnie od ilości użytego moderatora, a w przypadku kopolimeryzacji stosunek zawartości składników w polimerze nie zmienia się.

Ilość nienasyconego węglowodoru, jaką trzeba zastosować w celu osiągnięcia wyżej podanych efektów może się zmieniać w szerokich granicach, w zależności od pożądanych właściwości produktu, ale ogólnie biorąc stosuje się 0,001–0,5 mola, a zwłaszcza 0,005–0,1 mola węglowodoru na 1 mol monomeru lub mieszaniny monomerów. W przypadku polimeryzacji 1,3-butadienu wychodząc z 1,4-pentadienu, odpowiada to 0,6–12 częściom węglowodoru na 100 części monomeru, a więc koszt moderatora według wynalazku jest niższy od kosztu moderatora, stosowanego w podanych wyżej znanych sposobach. Katalizator według wynalazku stosuje się w ilości takiej samej lub nieco mniejszej od tej ilości dwuwodoronaftalenu, jaka według znanych metod stosowania związków dwuwodoroaromatycznych uważana jest za optymalną.

W porównaniu ze znanymi sposobami, sposób według wynalazku ma tę zaletę, że większość nienasyconych węglowodorów, stosowanych zgodnie z wynalazkiem, wytwarza się na skalę przemysłową tanimi metodami. Przeważnie otrzymuje się je przez reakcję olefiny, na przykład etylenu, propylenu itp. z dwuolefiną, na przykład 1,3-butadienem, izoprenem, itp. a więc z surowców stosunkowo tanich. Reakcja ta przebiega łatwo, przy użyciu znanych

metod, na przykład 1,4-heksadien otrzymuje się przez reakcję etylenu z 1,3-butadienem w obecności metalicznego katalizatora. Poza tym zbędne jest oczyszczanie otrzymanych związków, gdyż przy użyciu mieszaniny uzyskanej w wyniku reakcji otrzymuje się dobre rezultaty. Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest to, że węglowodory stosowane jako moderatory można odzyskiwać z mieszaniny poreakcyjnej i stosować je ponownie. Nie przereagowane monomery i rozpuszczalniki przeważnie oddziela się od polimeru po zakończeniu procesu. Stwierdzono, że nienasycone węglowodory, stosowane według wynalazku, również można odzyskiwać z mieszaniny reagentów. Dzięki temu zużycie tych węglowodorów jest nieznaczne. Odzyskiwanie moderatorów może odbywać się równocześnie z odzyskiwaniem rozpuszczalnika lub oddzielnie. W pierwszym przypadku moderator wraz z rozpuszczalnikiem można stosować ponownie na miejscu, ewentualnie po uzupełnieniu odpowiednią ilością nienasyconego węglowodoru.

Inną wreszcie zaletą sposobu według wynalazku jest to, że nienasycone węglowodory stosowane jako moderator są trwałe, to znaczy nie ulegają polimeryzacji pod wpływem użytego katalizatora. W przeciwieństwie do tego, niektóre znane moderatory, na przykład dwuwodorobenzen, dwuwodoronaftalen, ulegają izomeryzacji lub polimeryzacji w pewnych warunkach w obecności organicznego związku sodu, będącego jednym ze składników katalizatora, który stosuje się w sposobie według wynalazku (N. D. Scott i in. *Ind. Eng. Chem.* 32, 312, 1940). Wiadomo również, że dwuwodoronaftalen, uważany za najlepszy ze znanych moderatorów, nie umożliwia skutecznej regulacji ciężaru cząsteczkowego polimeru i zdolność tej regulacji maleje, gdy moderator ten styka się z katalizatorem zanim monomer zetknie się z katalizatorem (V. L. Hanksley i in. *Rubber Age*, 94, 87, 1963). Zjawisko to nie zachodzi w przypadku stosowania jako moderatorów nienasyconych węglowodorów.

Należy podkreślić, iż stosowanie wspomnianych węglowodorów nienasyconych jako moderatorów jest nowe. Próbowano wprowadzić stosować jako moderatory związki o analogicznej budowie, na przykład 1,3-pentadien, 1,3-heksadien, 1,5-heksadien, 2-metylo-1,5-heksadien, 1,7-oktadien i inne, ale nie stwierdzono ich skuteczności w zakresie regulowania ciężaru cząsteczkowego polimerów.

Katalizatory alfinowe, stosowane zgodnie z wynalazkiem, wytwarza się dowolnymi sposobami, proponowanymi przez A. A. Mortona i in. Składają się one z alkoholu sodowego, alkenylosodu i halogenku sodowego. Typowym ich przykładem jest izopropanolan sodu z allilosodem i halogenkiem sodowym. Stwierdzono, że te 3 składniki tworzą ściśłą, zwartą siatkę krystaliczną tak, że monomery ulegają absorpcji w aktywnych punktach kryształu i wówczas zachodzi polimeryzacja. Jeden ze sposobów wytwarzania takich katalizatorów polega na tym, że metaliczny sód dysperguje się jako drobny proszek w ksylenie, w obecności kwasu olejowego, w atmosferze obojętnego gazu i w określonej z góry temperaturze, za pomocą mieszadła o ilości obrotów powyżej 10 000/minutę, po czym

otrzymany produkt dysperguje się w pentanie lub heksanie i po przereagowaniu z chlorkiem n-amylu w ilości równoważnej 0,5 mola tworzy się n-amylósód i chlorek sodowy. Do tego produktu dodaje się 8 alkoholu izopropylowego w stosunku 0,5 mola na 1 mol n-amyllosodu, po czym do mieszaniny wprowadza się gazowy propylen, powodując powstawanie izopropanolanu sodu i allilosodu. W ten sposób uzyskuje się zdyspergowany katalizator.

10 Podobnie skuteczny katalizator można otrzymać stosując zamiast propylenu wyższą α -olefinę, na przykład buten-1, a zamiast wspomnianego wyżej alkoholu izopropylowego metylo-n-alkilokarbinol, na przykład butanol-2. Sposób wytwarzania takiego 15 aktywnego katalizatora, w którym zamiast chlorku n-amylu jest użyty chlorek n-butyli jest korzystny ze względów ekonomicznych. Przy stosowaniu sposobu według wynalazku nie ma znaczenia, jaki katalizator alfinowy jest użyty.

20 Ilość katalizatora alfinowego, stosowanego przy polimeryzacji, nie jest ściśle ustalona, ale ogólnie biorąc stosuje się go w ilości około 0,1–5% wagowych w stosunku do ilości monomerów, biorąc pod uwagę całkowitą zawartość sodu w katalizatorze.

25 Sposobem według wynalazku można polimeryzować lub kopolimeryzować monomery takie jak 1,3-butadien, izopren, 1,3-pentadien, 2-arylobutadien, 2-metoksybutadien, itp. Do wytwarzania elastomerów nadających się do różnych celów szczególnie 30 korzystnie jest stosować jako monomery 1,3-butadien i izopren. W przypadku prowadzenia procesu kopolimeryzacji nie ma żadnych ograniczeń co do ilościowego stosunku użytych sprzężonych dwuolefin. Szczególnie korzystnie jest kopolimeryzować 35 1,3-butadien z 1,3-pentadienem oraz 1,3-butadien z izoprenem. W drugim z tych przypadków stosunek ilościowy można zmieniać w szerokich granicach, ale elastomery o najlepszych właściwościach fizycznych otrzymuje się przy użyciu 1,3-butadienu 40 w ilości nie mniejszej od ilości izoprenu, a mianowicie korzystnie przy stosunku wagowym 1,3-butadienu do izoprenu od 99:1 do 50:50, a zwłaszcza od 95:5 do 85:15.

W przypadku kopolimeryzowania olefin ze sprzężonymi dwuolefinami stosuje się tylko propylen 45 lub wewnętrzne monoolefiny, a zwłaszcza propylen, buten-2 i penten-2. Korzystnymi zestawieniami są 1,3-butadien z propylenem, 1,3-butadien z butenem-2, 1,3-butadien z pentenem-2, 1,3-butadien z oktenem-2, 1,3-butadien z 2-metylopentenem, izopren z pentenem-2, 1,3-pentadien z propylenem 50 1,3-pentadien z butylenem-2 oraz 1,3-pentadien z pentenem-2. Najlepsze wyniki osiąga się stosując 1,3-butadien z propylenem lub z butenem-2. Również i w tych procesach polimeryzacji nie ma ograniczeń co do stosunku ilościowego składników, ale najkorzystniej jest zachować wagowy stosunek sprzężonej dwuolefiny do olefiny od 99:1 do 50:50, to znaczy, aby ilość sprzężonej dwuolefiny nie 60 była mniejsza niż olefiny.

Z aromatycznych węglowodorów podstawionych grupami winylowymi, dających się kopolimeryzować ze sprzężonymi dwuolefinami, należy wymienić styren, α -metylostyren, winylotoluen, p-izopropylstyren, dwuwinylobenzen, p-chlorostyren i p-

metoksytyren, przy czym najodpowiedniejsze jest stosowanie styrenu i α -metylostyrenu, a zwłaszcza 1,3-butadienu ze styrenem lub z metylostyrenem. I w tym przypadku nie ma ograniczeń co do ilościowego stosunku, ale korzystne jest stosowanie sprężonej dwuolefiny w stosunku wagowym do aromatycznego winylowęgłowodoru wynoszącym od 99 : 1 do 50 : 50.

Jako rozpuszczalniki stosuje się węglowodory alifatyczne zawierające do 20 atomów węgla, na przykład pentan, heksan, heptan, oktan i węglowodory aromatyczne zawierające do 20 atomów węgla, na przykład benzen, toluen, ksylen i węglowodory cykloalifatyczne zawierające do 20 atomów węgla, na przykład cykloheksan, dekalinę. Najkorzystniej jest stosować pentan, heksan, benzen, toluen lub cykloheksan. Proces polimeryzacji metodą według wynalazku prowadzi się w atmosferze obojętnego gazu, na przykład azotu lub argonu.

Sposób dodawania moderatora do reagentów jest opisany poniżej. Określoną ilość rozpuszczalnika i moderatora umieszcza się w reaktorze i chłodzi do temperatury około -10°C , po czym do reaktora dodaje się określoną ilość monomeru lub monomerów i katalizatora alfinowego w atmosferze obojętnego gazu, mieszając. Moderator może być dodawany i w inny sposób, na przykład można najpierw mieszać moderator z katalizatorem i następnie dodawać monomer, albo też mieszać katalizator z monomerem i natychmiast dodawać moderator. Z powyższego wynika, że moderator według wynalazku może być stosowany przy pracy systemem periodycznym półciągłym i ciągłym. Temperatura polimeryzacji przy zastosowaniu moderatora według wynalazku nie podlega szczególnym ograniczeniom, a przeważnie wynosi -25°C do 120°C , a korzystnie 0°C — 80°C .

Po przeprowadzeniu polimeryzacji polimer oddziela się, dwufazną, znaną metodą, na przykład zatrzymuje się proces polimeryzacji przez dodanie metanolu, wody lub podobnego środka i wymywa polimer dużą ilością wody lub metanolu. W razie potrzeby, w celu rozpuszczenia pozostałości katalizatora, podczas przemywania dodaje się małą ilość kwasu solnego lub kwasu octowego. Otrzymany polimer suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem i oznacza jego lepkość wewnętrzną w toluenie, w celu ustalenia średniego ciężaru cząsteczkowego. Następnie 0,25 g polimeru wstrząsa się z 100 ml toluenu w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C , po czym oddziela się nie rozpuszczoną pozostałość, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem i oblicza zawartość żel.

W przypadku polimeryzacji 1,3-butadienu sposobem według wynalazku stwierdzono, że lepkość wewnętrzną otrzymanego polimeru może być regulowana w granicach 2,0—2,6, w zależności od ilości dodanego moderatora, przy czym produkt nie zawiera zasadniczo wcale żelu, podczas gdy bez zastosowania moderatora lepkość wewnętrzną polimeru wynosi około 10—16 i produkt zawiera znaczną ilość żelu. Stwierdzono również, że mikrostruktura polimeru otrzymanego sposobem według wynalazku jest zasadniczo taka sama bez względu na ilość użytego moderatora. W przypadku poli-

meryzacji 1,3-butadienu analiza widma w podczerwieni wykazuje około 70% wiązania trans-1,4, około 20—30% zawartości winylu i około 0—10% wiązania cis-1,4. Otrzymany polimer może być łatwo wulkanizowany jak zwykły, techniczny kauczuk i zwulkanizowany produkt ma lepsze właściwości odnośnie odporności na ścieranie, zmęczenie, zgięcie oraz większą wytrzymałość na rozciąganie i ścinanie, niż polimery otrzymane bez użycia moderatora według wynalazku. Ponieważ zaś zgodnie z wynalazkiem można regulować przebieg polimeryzacji i równocześnie wytwarzać polimer zasadniczo nie zawierający żelu, przeto można również stosować różne dodatki, na przykład olej ułatwiający obróbkę, związki alifatyczne lub aromatyczne, sadza węglowa i inne plastyfikatory, dzięki czemu otrzymuje się stosunkowo tanie elastomery.

Przykład I. 92 g (4 mole) metalicznego sodu dodaje się do 184 g oczyszczonego ksylenu i 0,92 g kwasu olejowego. Mieszaninę tę miesza się w kolbie z czterema szybkami, stosując mieszadło o 10 000 obrotów/minutę w temperaturze 105°C w ciągu 30 minut, przepuszczając azot.

1,94 mola otrzymanej zawiesiny sodu przenosi się do innej kolby i rozcieńcza nadmiarem heksanu, chłodzi do temperatury -20°C i w ciągu 2 godzin wkrapla 0,52 mola chlorku n-amylu. Otrzymany roztwór pozostawia się na okres kilku godzin w temperaturze pokojowej, po czym w ciągu jednej godziny, mieszając w temperaturze 0°C wkrapla 0,2 mola izopropanolu i miesza dalej w ciągu 1 godziny. Następnie do mieszaniny o temperaturze 10°C wprowadza się oczyszczony propylen i podaje reakcji w temperaturze 20°C w ciągu 2 godzin, po czym usuwa się nadmiar propylenu w temperaturze pokojowej, otrzymując roztwór katalizatora alfinowego w heksanie, mający barwę brązową z odcieniem żółtawozielonym. Stężenie czynnego sodu (allilosodu i izopropanolanu sodu) w katalizatorze wynosi 0,68 mola/litr. W dalszym opisie stężenie katalizatora jest wyrażone w podobny sposób w stosunku molowym w odniesieniu do czynnego sodu.

Do suchej butli ciśnieniowej o pojemności 150 ml przepłukanej azotem, dodaje się 35 g heksanu 3,0 milimola 1,4-pentadienu i 8,71 g (150 milimoli) 1,3-pentadienu, po czym dodaje się 3,0 milimole katalizatora alfinowego, otrzymanego w wyżej opisanym sposób. Po zamknięciu butli prowadzi się proces polimeryzacji, wstrząsając w temperaturze 25°C . Po upływie 2 godzin dodaje się roztworu fenylo- β -naftyloaminy w metanolu jako antyutleniacza, przemywa polimer dużą ilością metanolu i wody, a następnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność gumowatego polimeru wynosi 86,3% wagowych w przeliczeniu na monomer. Polimer ten ma wewnętrzną lepkość 3,5 i przeciętny ciężar cząsteczkowy obliczony na podstawie lepkości, około 446 000. Zawartości żelu nie stwierdza się. Analiza produktu w podczerwieni wykazuje 68,5% wiązania trans-1,4, 28,5% wiązania winylowego i 3,0% wiązania cis-1,4.

W celu uzyskania wyników porównawczych prowadzi się proces polimeryzacji jak opisano wyżej, lecz bez użycia 1,4-pentadienu. Po upływie 2 go-

dzin mieszanina staje się lepka i otrzymany polimer przerabia się dalej w sposób analogiczny do wyżej opisanego. Otrzymuje się polimer o zawartości 41,5 żelu, a wydajności w przeliczeniu na monomer wynosi 41,3% wagowych. Polimer ten w części rozpuszczalnej w toluenie ma lepkość wewnętrzną 13,9 i jego przeciętny ciężar cząsteczkowy, obliczony na podstawie lepkości, wynosi 4130 000. Polimer ten nie ma konsystencji gumy lecz jest raczej podobny do żywicy i obróbka jego jest trudna.

Przykład II. Postępując w sposób podany w przykładzie I, lecz stosując jako moderator 1,4-heksadien zamiast 1,4-pentadienu prowadzi się polimeryzację 1,3-butadienu. Otrzymuje się wyniki podane w tablicy I.

Tablica I

Próba nr	1,4-heksadien 1,3-butadien (stosunek molo- wy)	Wydaj- ność w %	Lepkość wew- nętrzną	Zawar- tość żelu w %
1	1,0 : 100	90,5	6,77	0
2	2,0 : 100	93,2	4,60	0
3	4,0 : 100	96,4	2,94	0

Przykład III. Katalizator przygotowuje się w sposób opisany w przykładzie I i stosuje go o stężeniu 0,72 mola/litr, poddając polimeryzację 1,3-butadien, przy czym stosuje się 1,5 mola katalizatora i 3-metylo-1,4-pentadien jako moderator. Wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

Próba nr	3-metylo-1,4-penta- dien 1,3-butadien	Wydajność w %	Lepkość wewnętrz- na	Zawartość żelu w %	Analiza w podczerwieni		
					Trans %	Winył %	Cis %
1	0,5 : 100	96,1	7,9	0			
2	2,0 : 100	90,5	4,1	0			
3	4,0 : 100	88,7	3,2	0	71,5	28,5	0
próba po- równawcza	0	98	15,1	76,5			

Przykład IV. W butli ciśnieniowej o pojemności 150 ml do 76,2 ml heksanu dodaje się 7,11 g (131,5 milimola) 1,3-butadienu i 1,26 g (18,5 milimola) izopropanu oraz moderator w ilości podanej w tablicy 3. Następnie dodaje się 2,1 milimola ka-

talizatora opisanego w przykładzie III, zamyka butlę i prowadzi kopolimeryzację w temperaturze 20°C w ciągu 2 godzin. Dalej postępuje się w sposób opisany w przykładzie I. Wyniki podano w tablicy III.

Tablica III

Próba nr	Moderator	Stosunek molo- wy moderatora do monomeru	Wydajność w %	Lepkość wewnętrz- na	Zawartość żelu w %
1	2-metylo-1,4-pentadien	3 : 100	84,1	4,49	0
2	1,4-heptadien	4 : 100	90,0	4,07	0
3	1,4-oktadien	3 : 100	82,5	6,0	0
4	5-metylo-1,4-heksadien	6 : 100	84,4	6,6	0
5	2,4-dwumetylo-1,4-pentadien	6 : 100	80,5	8,0	0
7	1-fenylo-1,4,9-dekatrien	2 : 100	27,0	8,59	0
kon- trolna	—	—	61,7	19,8	74,7

Próba porównawcza. Postępując w sposób opisany w przykładzie III, prowadzi się kopolimeryzację 1,3-butadienu z izoprenem, stosując zamiast moderatorów podanych w przykładzie IV,

1,3-pentadien, 1,3-heksadien, 2-metylo-1,5-heksadien i 1,7-oktadien. Wyniki tych prób podano w tablicy IV.

Tablica IV

Próba nr	Moderator	Stosunek molo- wy moderatora do monomeru	Wydajność	Lepkość wewnętrz- na	Zawartość żelu w %
1	1,3-pentadien	4,0 : 100	52,2	12,1	11,0
2	1,3-heksadien	2,0 : 100	62,0	13,5	12,0
3	2-metylo-1,5-heksadien	2,0 : 100	42,2	12,1	5,50
4	1,7-oktadien	2,0 : 100	71,7	10,1	5,0

Podane wyżej wyniki dowodzą, że tylko takie węglowodory nienasycone jak wyżej wymienione, umożliwiają skuteczne regulowanie ciężaru cząsteczkowego polimeru, a inne nie są pod tym względem skuteczne.

Przykład V. W sposób opisany w przykładzie IV prowadzi się kopolimeryzację 1,3-butadienu i izoprenu. Wyniki podano w tablicy V.

5

Tablica V

Próba nr	Moderator	Stosunek molarowy moderatora do monomeru	Wydajność w %	Lepkość wewnętrzna	Zawartość żelu w %
1	2,3-dwumetylo-1,4-pentadien	3 : 100	82,5	7,60	0
2	3-metylo-1,4,6-heptadien	4 : 100	86,2	4,00	0

Przykład VI. Prowadzi się kopolimeryzację 1,3-butadienu i izoprenu, stosując 1,4-heksadien jako moderator i zmieniając sposób dodawania moderatora. W pierwszej próbie w butli ciśnieniowej o pojemności 150 ml miesza się w sposób opisany w przykładzie IV, 76,2 ml heksanu, 4,5 milimola 1,4-heksadienu, 7,11 kg 1,3-butadienu i 1,26 g izoprenu i do mieszaniny dodaje 2,1 milimola katalizatora. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 20°C, mieszając w ciągu 2 godzin. W dru-

giej próbie postępuje się podobnie, stosując te same ilości heksanu, 1,4-heksadienu i katalizatora oraz porządek dodawania składników, ale butlę pozostawia się na okres 1 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie chłodzi do temperatury -10°C i dopiero wówczas do mieszaniny dodaje mieszaninę 1,7 butadienu z izoprenem. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 20°C. Wyniki podano w tablicy VI.

25

Tablica VI

Próba nr	Sposób dodawania składników	Wydajność w %	Lepkość wewnętrzna	Zawartość żelu w %
1	Moderator + monomer + katalizator	82,5	3,14	0
2	(Moderator + katalizator) + monomer	89,7	3,20	0

W tablicy VI, przy wynikach próby nr 2, nawiasy oznaczają, że mieszaninę moderatora z katalizatorem utrzymuje się w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Z tabeli VI wynika, że skuteczność moderatora według wynalazku nie zależy od tego, czy przed rozpoczęciem polimeryzacji styka się on z katalizatorem.

Przykład VII. 1,3-butadien i 1,3-pentadien

w stosunku wagowym 85 : 15 (suma wynosi 150 milimoli) poddaje się kopolimeryzacji w obecności 3 milimoli katalizatora opisanego w przykładzie I, oraz 3 milimoli 1,4-pentadienu jako moderatora. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 2 godzin w temperaturze 20°C. Wyniki podano w tablicy VII, podając też dla porównania wyniki próby kontrolnej, bez użycia moderatora.

Tablica VII

Próba nr	Moderator	Wydajność w %	Lepkość wewnętrzna	Zawartość żelu w %
1	1,4-pentadien	79,0	3,2	0
porównawcza	—	79,0	9,8	4,5

Przykład VIII. W autoklawie z nierdzewnej stali, o pojemności 25 litrów, przepłukanym azotem, miesza się 10,20 kg toluenu i 0,5834 mola 1,4-heksadienu i chłodzi do temperatury -5°C. Do mieszaniny dodaje się 1,445 kg 1,3-butadienu i 0,255 kg styrenu (stosunek wagowy 1,3-butadienu do styrenu wynosi 85 : 15) i po wymieszaniu dodaje się

0,219 mola katalizatora, opisanego w przykładzie III. Proces polimeryzacji prowadzi się w ciągu 4 godzin, w temperaturze 25°C, mieszając, po czym dodaje się roztworu fenyl-β-neftyloaminy w metanolu. Roztwór polimeru rozcieńcza się toluenem w ilości dwukrotnie większej objętościowo od ilości użytego rozpuszczalnika, po czym przemywa się

dużą ilością wody i wydziela polymer przepuszczając parę wodną.

Otrzymany polymer ma lepkość wewnętrzną 3,7 i lepkość Mooneya 104,0. Nie zawiera on żelu, a analiza widma w podczerwieni wykazuje, że zawiera on 67,7% wiązania trans-1,4, 28,7% wiązania winylowego, 3,6% wiązania cis-1,4 oraz 15% wiązania styrenowego. Jeżeli do 100 części polymeru doda się 37,5 części aromatycznego oleju ułatwiającego obróbkę, wówczas po obróbce na walcach otrzymuje się gumę zawierającą olej i mającą lepkość Mooneya 56,6.

Przykład IX. Prowadzi się proces polimeryzacji 1,3-butadienu w sposób opisany w przykładzie I, lecz w temperaturze 20°C w ciągu 24 godzin, w butli ciśnieniowej o pojemności 300 ml, stosując 300 milimoli 1,3-butadienu, 150 ml heksanu, 9 milimoli 1,4-heksadienu i 4,5 milimoli katalizatora opisanego w przykładzie I. Otrzymany roztwór polymeru przenosi się bezpośrednio do zamkniętego naczynia szklanego i niezwłocznie przedmucha parą wodną, kondensując całkowicie ulatujące pary heksanu. Wydajność polymeru uzyskanego w szklanym naczyniu wynosi 100%. Polymer ten ma lepkość wewnętrzną 3,35 i nie zawiera żelu. Heksan zebrany w skraplaczu analizuje się chromatograficznie, stwierdzając tylko obecność n-heksanu i 1,4-heksadienu, a nie stwierdzając 1,3-butadienu. Określając stopień nienasywienia warstwy heksanowej w rozdzielaczu za pomocą J Cl, stwierdza się, że całkowita zawartość 1,4-heksadienu w odzyskanym rozpuszczalniku wynosi 95,8% ilości użytej początkowo.

Przykład X. Postępując w sposób opisany w przykładzie IX prowadzi się proces polimeryzacji 1,3-butadienu, stosując n-heksan uzyskany w przykładzie IX, zawierający 1,4-heksadien. Otrzymuje się polymer o lepkości wewnętrznej 4,03, nie zawierający żelu, przy czym wydajność wynosi prawie 100%. Dowodzi to, że odzyskany 1,4-heksadien może być skutecznie stosowany ponownie jako moderator.

Przykład XI. W wysuszonej kolbie o 4 szybkach, przepłukanej azotem, miesza się 550 ml rafinowanego heksanu i zawieszinę zawierającą 0,776 mola metalicznego sodu. Do mieszaniny wkrapla się w ciągu 30 minut w temperaturze pokojowej 0,258 mola izopropanolu i miesza dalej w ciągu 30 minut po czym chłodzi się do temperatury -10°C i mieszając wkrapla 0,258 mola chlorku n-butyli, a następnie wprowadza w ciągu 1 godziny propylen. Całość ogrzewa się stopniowo do temperatury pokojowej i mieszając usuwa nadmiar propylenu. W otrzymanym katalizatorze stężenie czynnego sodu metalicznego wynosi 0,827 mola/litr.

W butli ciśnieniowej o pojemności 300 ml umieszcza się 150 ml heksanu, 0,3 mola 1,3-butadienu, 18 milimoli 1,4-heksadienu i 3,0 milimola opisanego wyżej katalizatora. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 20°C w ciągu 1 godziny, otrzymując polymer o lepkości wewnętrznej 3,1 i ciężarze cząsteczkowym około 355 000. Wydajność procesu wynosi 62,2% wydajności teoretycznej, a otrzymany polymer nie zawiera żelu.

Próbe porównawczą prowadzi się w sposób opisany w przykładzie X, ale nie dodając moderatora. Otrzymuje się polymer zawierający 73% żelu, z wydajnością wynoszącą 60,5% wydajności teoretycznej, przy czym część polymeru rozpuszczalna w toluenie ma lepkość wewnętrzną 16,3.

Przykład XII. Katalizator przygotowuje się w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując większą ilość izopropanolu, mianowicie na 1,00 mol dyspersji metalicznego sodu i 1300 ml heksanu wkrapla się w temperaturze -20°C 0,50 mola chlorku n-amylu. Otrzymuje się 0,421 mola n-amylku sodu z wydajnością wynoszącą 84,1% wydajności teoretycznej. Następnie wkrapla się 0,236 mola izopropanolu w temperaturze 0°C w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi i przepuszcza w ciągu 2 godzin oczyszczony propylen. Po zakończeniu przepuszczania miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 2 godzin. Stężenie czynnego sodu w otrzymanym katalizatorze wynosi 0,64 mola/litr ale stosunek molarowy do izopropanolanu sodu wynosi 0,44 : 0,56, podczas gdy w przykładzie I wynosi 1 : 1.

Stosując tak wytworzony katalizator prowadzi się proces kopolimeryzacji 1,3-butadienu z propylenem. W szklanym reaktorze, odpornym na ciśnienie 20 kg/cm² umieszcza się 9,75 kg 1,3-butadienu, 9,71 kg propylenu, 90 ml heksanu i 5,4 milimola 1,4-heksadienu. Do mieszaniny tych reagentów dodaje się pod ciśnieniem 3,6 mola katalizatora i prowadzi polimeryzację w temperaturze 20°C w ciągu 20 godzin. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się 8,24 kg elastomeru o konsystencji gumy, o lepkości wewnętrznej 3,5 i nie zawierającego żelu. Stopień nienasywienia określa się metodą T. S. Lee i inn., J. Polymer Sci. 3, 66 (1948). Wyniki ustalone przez obliczenie jednostek propylenu zawartych w polimerze z różnicy pomiędzy stopniem nienasywienia polibutadienu i otrzymanego polymeru, wykazują, że 6,4% propylenu ulega związaniu z 1,3-butadienem. Można stąd wywnioskować, że propylen sam nie ulega polimeryzacji pod wpływem użytego katalizatora. Ponieważ zaś w produktach rozkładu pod wpływem utleniania metodą I. M. Kolthoff i inn., J. Polymer Sci. 1, 429 (1946), polegającej na utlenianiu za pomocą kompleksowego związku wodoroctlenku III-n-butyli i czteroctlenku osmu w p-dwuchlorobenzynie, nie wykrywa się cząstek zawierających jednostki propylenowe, przeto można stwierdzić, że wiązanie 1,3-butadienu i propylenu ma charakter przypadkowy.

Przykład XIII. Postępując w sposób opisany w przykładzie XII i stosując katalizator opisany w przykładzie I, prowadzi się proces kopolimeryzacji 1,3-butadienu z wewnętrznymi monoolefinami, takimi jak buten-2, penten-2, okten-2 i 2-metylopenten. Ilość olefin zawartą w polimerach określa się przez oznaczanie stopnia nienasywienia. Wyniki prób podano w tablicy VIII, przy czym podaną w tablicy wydajność określa się w stosunku wagowym do użytego monomeru butadienowego, a uzysk produktu utleniania określa się metodą I.M. Kolthoffa i inn. W próbach tych stosunek mo-

lowy katalizatora do monomeru, to jest do sumy butadienu i olefiny wynosi 20:100, jako rozpuszczalnik stosuje się heksan, przy czym stosunek wa-

gowy heksanu do sumy monomerów wynosi 6:1, a proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 60°C w ciągu 20 godzin.

Tablica VIII

Próba nr	Ilość moli butadienu	Olefina i jej ilość w molach	Wydażność	Lepkość wewn.	Zawartość żelu w %	Zawartość olefinu w %	Uzysk po utlenianiu
1	0,1	buten-2 0,2	106,0	2,59	0	19,3	0
2	0,2	penten-2 0,1	100,0	2,78	0	4,1	0
3	0,15	okten-2 0,15	97,3	4,38	0	22,1	0
4	0,20	2-metylo-penten 0,1	98,3	2,91	0	15,6	0

Przykład XIV. Przygotowuje się katalizator w sposób opisany w przykładzie I, przy czym stężenie czynnego sodu w katalizatorze wynosi 0,763 mola/litr. W autoklawie z nierdzewnej stali o pojemności 100 litrów, wyposażonym w mieszadło, wysuszonym i przemytym azotem, umieszcza się 45,04 kg toluenu, chłodzi do temperatury -5°C i dodaje 4,11 mola 1,4-heksadienu, 7,467 kg (138,05 mola) 1,3-butadienu i 0,393 kg (5,77 mola) izoprenu. Stosunek wagowy 1,3-butadienu do izoprenu wynosi 95:5. Po wymieszaniu dodaje się 0,863 mola wymienionego wyżej katalizatora i miesza w temperaturze 25°C. Po upływie 3 godzin, gdy wydajność polimeru wynosi 98% otrzymuje się reakcję przez dodanie metanolu zawierającego małą ilość fenylo-β-naftyloaminy, a następnie rozcieńcza się polimer toluenem i przemywa dużą ilością wody.

Pobiera się małą próbkę polimeru i analizuje po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem. Jego lepkość wewnętrzna wynosi 4,78, ML₄ wynosi 105,0 i nie zawiera on żelu. Analiza widmowa w podczerwieni wykazuje, że polimer zawiera 69,5% wiązania trans-1,4; 26,8% wiązania winylowego, 3,8% wiązania 1,4 i 5% izoprenu.

Do 100 części polimeru w roztworze dodaje się 37,5 części aromatycznego oleju ułatwiającego przeróbkę i przedmuchiwa parą wodną w celu usunięcia toluenu. Otrzymaną masę polimeru rozdrabnia się i suszy. Otrzymany polimer, zawierający olej, ma lepkość wewnętrzną 2,94 i lepkość Mooneya 56,5. Daje się on dobrze przerabiać. Z polimeru tego przygotowuje się mieszaninę o składzie podanym w tablicy IX i wulkanizuje w temperaturze 145°C w ciągu 30 minut, a następnie poddaje badaniom, których wyniki uwiadcza tablica X, w której dla porównania podano również właściwości fizyczne produktu SBR 1712 nie zawierającego oleju, otrzymanego przez polimeryzację metodą emulsyjną.

Tablica IX

Polimer	100 części
olej aromatyczny JSR	37,5 części
ISAF	68 części
kwasy stearynowy	2 części
tlenek cynku	3 części
siarka	1,5 części
przyspieszacz	1,45 części

Tablica X

Badanie	Polimer według przykładu XIV	SRB 1712
Twardość 22	50	51
Wydłużalność w %	640	640
Wytrzymałość na rozciąganie w kg/cm ²	200	195
300% moduł sprężystości w kg/cm ²	53	67
Elastyczność odbicia	48	46
Strata przy ścieraniu w %	83	100

Podaną w tablicy X stratę przy ścieraniu oznacza się po wykonaniu opony samochodowej z badanego tworzywa i z tworzywa porównawczego i bada ścieralność opony na drodze. Opona z tworzywa otrzymanego sposobem według wynalazku wykazuje ścieralność o 14% mniejszą niż wzorcowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimeru sprzężonej dwuolefiny lub kopolimeru sprzężonych dwuolefin albo kopolimeru sprzężonej dwuolefiny z propylenem, monoolefiną lub aromatycznym węglowodorem o podstawniku winylowym, na drodze polimeryzacji w obojętnym rozpuszczalniku w temperaturze od -25°C do 120°C, korzystnie 0-80°C i w obecności alfinowego katalizatora, **znamienny tym**, że w celu regulowania ciężaru cząsteczkowego polimeru do reagentów dodaje się nienasyconego węglowodoru o wzorze $R^1R^2C = CR^3 - CH_2 - CR^4 = CR^5R^6$, w którym R¹, R², R³, R⁴, R⁵ i R⁶ oznaczają atomy wodoru lub rodniki alifatycznego węglowodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nienasycony węglowódor stosuje się 1,4-pentadien lub 1,4-heksadien.

3. Sposób wytwarzania polimeru sprzężonego dwuolefinu lub kopolimeru sprzężonych dwuolefin albo kopolimeru sprzężonej dwuolefiny z propylenem, monoolefiną lub aromatycznym węglowodorem o podstawniku winylowym, na drodze polimeryzacji w obojętnym rozpuszczalniku, w temperaturze od -25°C do 120°C, korzystnie 0-80°C i obecność alfinowego katalizatora, **znamienny tym**, że w celu regulowania ciężaru cząsteczkowego po-

límeru do reagentów dodaje się nienasyconego węglowodoru o wzorze $R^7HC = CR^8 - CH/CH_3/ - CR^9 = CHR^{10}$ w którym R^7 , R^8 , R^9 i R^{10} oznaczają atomy wodoru lub rodniki nasyconych węglowodorów alifatycznych o nie więcej niż 4 atomach węgla.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako nienasycony węglowodór stosuje się 3-metylo-1,4-pentadien.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, **znamienny tym**, że nienasycony węglowodór dodaje się w ilości 0,005—0,1 mola na 1 mol dwuolefinu poddawane go polimeryzacji.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się

mieszaninę 1,3-butadienu i izoprenu w stosunku wagowym od 50 : 50 do 90 : 1.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się mieszaninę 1,3-butadienu z propylenem w stosunku molowym 50 : 50 do 99 : 1.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się mieszaninę 1,3-butadienu z butanem 2 w stosunku wagowym 50 : 50 do 99 : 1.

9. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, **znamienny tym**, że kopolimeryzacji poddaje się mieszaninę 1,3-butadienu lub izoprenu ze styrenem lub z α -metylostyrenem.