

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

246060
(11) (32)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 15.04.83

(21) (PV 2712-83)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 15.04.82
(20747 A/82) Itálie

(40) Zveřejněno 16.01.86

(45) Vydáno 15.12.87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 4/66
C 08 F 36/04
C 08 F 136/04

(72)

Autor vynálezu

CARBONARO ANTONIO, MILÁN; RIPANI LUCIANO, SAN DONATO,
MILANESE (Itálie)

(73)

Majitel patentu

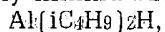
ENOXY CHIMICA S. p. A., SASSARI (Itálie)

(54) Katalytický systém pro polymeraci konjugovaných diolefinů

1

2

Katalytický systém pro polymeraci konjugovaných diolefinů sestávající z 1. neodymu, 2. sloučeniny hliníku vzorce



3. allylchloridu nebo chloridu cínitého a 4. vody, přičemž je poměr druhé složky k první složce v rozmezí 30 až 200, třetí složky k první složce v rozmezí 0,5 až 3 a čtvrté složky k první složce v rozmezí 4 až 100, a způsob přípravy katalytického systému spočívající v odpaření první složky v kovovém stavu ve vakuu v rozmezí 13,33 Pa až 0,133 mPa, kondenzaci takto získané páry při teplotě -20 až -200 °C s třetí složkou, reakci těchto složek při teplotě v rozmezí 20 až 100 °C a přidání první a třetí složky k vytvořené suspenzi.

Katalytický systém umožňuje provádět polymeraci za nepřítomnosti i přítomnosti inertního ředidla a získají se převážně lineární polydiolefiny s 1,4-cis strukturou.

Vynález se týká katalytického systému pro polymeraci konjugovaných diolefinů.

Je známo, že katalyzátory připravené ze sloučenin prvků náležejících do skupiny III B periodické soustavy jsou účinné při polymeraci konjugovaných olefinů.

Patetová literatura obsahuje přesné informace o použití sloučenin lanthanu, které se vytvoří buď z jednomocných, nebo dvojmocných bidentátových organických složek (cheláty) (viz USA patent č. 3 297 667 a č. 3 794 604) nebo z jednomocných monodentátových složek (viz belgický patent číslo 869 438, DOS patent č. 2 830 080 a 2 848 964).

Všechny sloučeniny uvedené ve stavu techniky nejsou stále a/nebo snadno dostupné. Jejich příprava vyžaduje často četné následné reakce a zdlouhavé zpracování.

Spojení uvedených sloučenin s dalšími sloučeninami organokovové povahy jako aluminiumalkyly vylučuje přítomnost reagentů jako kyslíku, vody, karboxylových alkoholů nebo karboxylových kyselin normálně používaných pro deaktivaci katalyzátoru (viz například patentní přihláška DOS č. 2 830 080 a 2 848 964).

Je proto považováno za podstatné, aby monomer i ředidlo byly zbaveny všech reaktivních nečistot a zejména vysušeny, aby se odstranila rozpuštěná voda.

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že je možné polymerovat a kopolymerovat konjugované diolefiny na lineární produkty v podstatě pouze 1,4-cis struktury tak, že se uvedou do styku s katalytickým systémem připraveným způsobem podle vynálezu.

Katalytický systém pro polymeraci konjugovaných diolefinů se vyznačuje tím, že sestává z 1. neodymu, 2. sloučeniny hliníku vzorce $Al(1C_4H_9)_2H$, 3. allylchloridu nebo a 4. vody, přičemž je poměr druhé složky k první složce v rozmezí 30 až 200, třetí složky k první složce v rozmezí 0,5 až 3 a čtvrté složky k první složce v rozmezí 4 až 100.

Způsob přípravy katalytického systému spočívá v tom, že se první složka odpaří v kovovém stavu ve vakuu v rozmezí 13, 33 Pa až 0,133 mPa, takto získaná pára se kondenzuje při teplotě -20 až $-200^\circ C$ s třetí složkou, reakce mezi těmito složkami se provádí za přítomnosti nasyceného nebo nenasyčeného alifatického uhlovodíkového ředidla při teplotě v rozmezí 20 až $100^\circ C$ a k vytvořené suspenzi první a třetí složky se potom přidá druhá a čtvrtá složka.

První složka, neodym, je v kovovém stavu a protože musí být ve velmi reaktivním stavu, je jemně rozptýlená vakuovým vypařováním při výše uvedeném tlaku, potom kondenzovaná při nízké teplotě (v rozmezí 20 až $-200^\circ C$) na podložku tvořenou třetí složkou buď v čistém stavu, nebo zředěnou v nasyceném nebo nenasyčeném alifatickém uhlovodíku. Reakce mezi první a třetí složkou nastane potom buď při teplotě okolí, nebo podle povahy třetí složky několika-

nutovým zvýšením teploty suspenze (například na $100^\circ C$).

Jak výše uvedeno, může být třetí složka organická nebo anorganická. Obzvláště vhodným organickým halogenovaným derivátem je allylchlorid a allylbromid, krotylchlorid a krotylbromid, methalychlorid a methalylbromid, benzylchlorid a benzylbromid a terc.butylchlorid a terc.butylbromid. Obzvláště výhodný je allylchlorid. Halogenidy prvků schopných existovat ve vyšším stavu než jednomocném zahrnují chlorid cínčitý, chlorid antimonitý a chloridy a bromidy fosforu, fosforylu, sulfurylu atd. Obzvláště výhodný je chlorid cínčitý.

Reakce první a třetí složky s dalšími katalytickými složkami a monomerem nebo monomery se může provádět za různých podmínek a různým způsobem, vždy s pozitivním výsledkem.

Avšak výhodné metody provedení zahrnují následnou reakci druhé a čtvrté složky a konečně monomerů buď za přítomnosti, nebo nepřítomnosti inertního ředidla.

Voda, která je málo rozpustná v alifatických uhlovodících, je dobře rozpustná v diolefinech v kapalném stavu a může se proto tímto způsobem přivádět. Bylo však neočekávaně zjištěno, že i voda dispergovaná jako kapičky v uhlovodíkovém prostředí umožňuje společný katalytický účinek.

Výhoda použití kovů se doplňuje další výhodou týkající se způsobu, kterým se provádí proces podle vynálezu. Například je možné použít monomery a případně ředidla bez jakékoliv operace k odstranění vody a všech obsažených hydroxylovaných nečistot.

Další výhodou je, že vhodným výběrem přechodného kovu je možné získat polymery konjugovaného diolefinu mající lineární strukturu, vysokou molekulovou hmotnost a obsah 1,4-cis strukturálních jednotek přesahující 90 % a obvykle přesahující 97 %.

Použití inertního ředidla není nezbytné, protože je možné také regulovat polymeraci za jeho úplné nepřítomnosti. Jestliže je výhodné použít ředidlo, může se použít uhlovodíkové rozpouštědlo, s výhodou alifatické nebo cykloalifatické.

Polymerační teplota není rozhodující a může se proto zvolit velice široké rozmezí, například 0 až $200^\circ C$ a mimo toto rozmezí. Neovlivňuje podstatně charakteristiku polymeru, nehledě na jeho průměrnou molekulovou hmotnost a molekulové hmotnostní rozptýlení.

Monomer se může úplně převést na polymer za nepřítomnosti ředidla.

Další výhodou je, že teplota není rozhodující a že i při práci v bloku se získají kopolymery konjugovaného diolefinu, které mají vysoký obsah 1,4-cis jednotek společně s regulovanou molekulovou hmotností a lineární strukturou, aby byly dokonale rozpustné i v alifatických uhlovodících a v monomerech v kapalném stavu.

Technologické, mechanické a elastické vlastnosti polymerových produktů jsou vynikající i po vytvrzování, obsah 1,4-cis jednotek je vždy velmi vysoký ($\geq 98\%$) a struktura je dokonale lineární.

Teplota tání polybutadienu se pozoruje obzvláště vysoká, zejména v rozmezí $+3$ až $+7^\circ\text{C}$ (měřeno při vrcholu DSC spektra).

Monomery, které se mohou polymerovat zde popsaným způsobem, zahrnují všechny konjugované diolefiny a zejména 1,3-butadien, 1,3-pentadien a isopren. Kopolymery dvou nebo více těchto monomerů jsou zajímavé pro jejich mikrostrukturu, která je v podstatě typu 1,4-cis a pro statistické rozptýlení monomerových jednotek.

Všechny pracovní údaje vyplývají z následujících příkladů, jejichž účelem je pouze objasnění vynálezu a nikoliv omezení jeho rozsahu.

Příklad 1

Použije se rotační odpařovák vybavený litrovou baňkou uspořádanou horizontálně a ponořenou v lázni z kapalného vzduchu. Kelímek vytvořený z wolframové spirály se uspořádá ve středu baňky a připojí se k elektrickému zdroji 10 kWh. Spirála je pokryta slinutým Al_2O_3 .

Přístroj se vybaví přípojkou na dusík a vakuum. Do kelímku se umístí asi 200 mg neodymu v kusech a do baňky se dá 100 ml petroleje t. v. 180 až 210°C a 0,5 ml allylchloridu.

Po ochlazení baňky se aplikuje vakuum ($0,133\ 322\ \text{Pa}$), potom se spirála elektricky zahřeje, dokud nenastane odpaření (vytvoří se fialová pára kovu).

Přidá se dusík a baňka se nechá ohřát za míchání na teplotu okolí, než se mírně zahřeje (50°C , 30 minut).

Analýza suspenze ukazuje $\text{Nd } 3 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$.

Do skleněné baňky o obsahu 200 ml se umístí 16,5 ml uvedené suspenze a pod dusíkovou atmosférou se přidá 2,5 mmolu $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ a směs 8,8 ml isoprenu a 60 g

butadienu obsahujícího 3,6 mg rozpuštěného H_2O (0,2 mmolu).

Baňka se zazátkuje a umístí na lázni regulované při teplotě 30°C . Reakční směs se míchá magnetickou kotvou předem umístěnou v baňce. Po 3 hodinách se přidá přebytek alkoholu a izoluje se polymer, který takto koaguluje. Získají se 4 g suchého produktu.

Infračervené spektrum indikuje přítomnost 6 % isoprenových jednotek a celkový obsah 1,4-cis jednotek je 98,9 %. Teplota tání měřena DSC je -5°C .

Příklad 2

Podle postupu v příkladu 1 se odpaří 180 mg neodymu za vakua a kondenzuje se na studené stěny baňky (-190°C), ve které je umístěno 100 ml petroleje a 0,7 ml SmCl_4 . Baňka se nejprve nechá ohřát na teplotu okolí a potom se zahřeje po dobu 5 minut na 80°C .

Elementární analýza suspenze ukazuje, že Nd molarita je $3,5 \times 10^{-3}$.

Uvedená suspenze se použije pro test butandiové polymerace prováděné v ocelovém autoklávu o objemu 1 l vybaveném mechanickým mícháním a regulací teploty. Do autoklávu se nasaje 350 g butadienu.

Katalyzátor se připraví odděleně ve skleněné zkušební trubici reakcí 75 ml výše uvedené suspenze (0,26 mmolu Nd) s 10,4 mmolu $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ a 63 mg H_2O .

Takto vytvořený katalyzátor se přidá k butadienu přítomnému v autoklávu, který se již zahřál na regulovanou teplotu 50°C .

Reakce pokračuje za míchání po dobu dvou hodin při uvedené teplotě.

Po odstranění přebytku butadienu se polymerová hmota odstraní z ochlazeného autoklávu a po sušení ve vakuu se získá 285 g.

Infračervené spektrum ukazuje přítomnost 1,4-cis butadienových jednotek v rozsahu 97,5 %.

$[\eta]$ v toluenu při 30° je 3,8 dl/g a t. t. měřená pomocí DSC je $+4^\circ\text{C}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytický systém pro polymeraci konjugovaných diolefinů, vyznačený tím, že sestává z 1. neodymu, 2. sloučeniny hliníku vzorce $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, 3. allylchloridu nebo chloridu cíničitého a 4. vody, přičemž je molární poměr druhé složky k první složce v rozmezí 30 až 200, třetí složky k první složce v rozmezí 0,5 až 3 a čtvrté složky k první složce v rozmezí 4 až 100.

2. Způsob přípravy katalytického systému podle bodu 1, vyznačený tím, že se první

složka odpaří v kovovém stavu ve vakuu v rozmezí 13, 33 Pa až 0,133 mPa, takto získaná pára se kondenzuje při teplotě -20 až -200°C a třetí složkou, reakce mezi těmito složkami se provádí za přítomnosti nasyceného nebo nenasyčeného alifatického uhlovodíkového ředidla při teplotě v rozmezí 20 až 100°C a k vytvořené suspenzi první a třetí složky se potom přidá druhá a čtvrtá složka.