

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49873

3963. 1/14
608d 1/14

Kl. - 39e, 25/05

MKP C 08 d 1/14

UKD

BIBLIOTEKA

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.III.1964 (P 104 090)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 11.IX.1965

Współtwórcy wynalazku: Józef Obłój, Maria Nowakowska, Hanna Maciejewska, Maria Uhniat, Tadeusz Zawada, Henryk Szewczyk, Piotr Szota
Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Urzedu Pat.
1965. 11. IX. 1965

Sposób otrzymywania nienasyconych kopolimerów α -olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimerów α -olefin z węglowodorami o dwóch wiązaniach nienasyconych, wulkanizujących się za pomocą siarki.

Znane sposoby wytwarzania kopolimerów α -olefin z dienami wobec kompleksów katalitycznych metaloorganicznych na bazie związków metali o zmiennej wartościowości grupy V i związków metali grupy III układu okresowego polegają na tym, że najpierw wytwarza się kompleks katalityczny w rozpuszczalniku organicznym, a następnie do reaktora wprowadza się substraty poddawane kopolimeryzacji. Otrzymane w wyniku tego postępowania kopolimery albo nie nadają się do wulkanizowania siarką, albo też tworzą wulkanizaty o niskich wytrzymałościach mechanicznych, co uczyni je mało przydatnymi w technologii kauczuków syntetycznych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że otrzymuje się kopolimery, których wulkanizaty siarkowe posiadają wysoką wytrzymałość na zerwanie powyżej 150 kG/cm² jeżeli proces kopolimeryzacji prowadzi się wobec wspomnianego wyżej kompleksu katalitycznego, który według wynalazku wytwarza w środowisku mieszaniny poddawanych kopolimeryzacji α -olefin, w rozpuszczalniku węglowodorowym, zaś węglowódor o dwóch wiązaniach nienasyconych, zwłaszcza butadien wprowadza się do środowiska reakcji dopiero po rozpoczęciu kopolime-

2

ryzacji mieszaniny α -olefin. Proces kopolimeryzacji przebiega najkorzystniej w temperaturze -40 do $+20$ °C.

Jako α -olefiny stosuje się etylen i wyższe węglowodory o ogólnym wzorze $R-CH=CH_2$, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą od 1 do 6 atomów węgla. Jako węglowodory z dwoma wiązaniami nienasyconymi stosować można dieny sprzężone takie jak izopren, korzystnie butadien i jego pochodne a także niesprężone liniowe lub cykliczne — takie jak heksadien, dwuwinylobenzen, dwucyklopentadien i jego pochodne. Konieczne jest wprowadzenie dienu do polimeryzatora po pewnym czasie polimeryzacji α -olefin. W innym bowiem przypadku dien powoduje dezaktywację katalizatora w kierunku znacznego obniżenia ciężaru cząsteczkowego produktu. Do wytworzenia katalizatora w sposobie według wynalazku stosuje się najkorzystniej związki alkiloglinowe jak np. $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)Cl_2$, lub ich mieszaniny wraz ze związkami wanadowymi typu VOX_3 , lub VX_4 , przy czym X oznacza chlor lub grupę alkoksy.

Stwierdzono, że kompleks katalityczny jest aktywny, jeśli średnia wartościowość wanadu jest w granicach $V^{+2,5} - V^{+3}$.

Spektrofotometryczne badania w podczerwieni kopolimerów otrzymanych sposobem według wynalazku wykazują obecność grup nienasyconych w paśmie 970 cm^{-1} .

Przykład I. Do suchego reaktora z doszlifowaną pokrywą, zaopatrzonego w mieszkadło, termometr oraz urządzenie umożliwiające wprowadzenie azotu i monomerów, przepłukanego azotem wprowadza się 500 ml toluenu zawierającego poniżej 20 ppm. zanieczyszczeń tlenowych. Przez reaktor przepuszcza się strumień gazowej mieszaniny monomerów α -olefin (etylenpropylen) z szybkością 80 Nl/h. Skład mieszaniny odpowiada stosunkowi molowemu etylenu: propylenowi wynoszącemu 1:1. Po schłodzeniu reaktora do -20°C wprowadza się 0,01 mola $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, a następnie 0,003 mola VOCl_3 . Po 3 minutach dodaje się do reaktora 0,3 ml ciekłego butadienu, który dozuje się w dalszym ciągu co 5 minut w tej samej ilości. Po 30 minutach reakcję przerywa się dodając metanol. Po dwukrotnym myciu metanolem produkt suszy się w próżni. Otrzymany kopolimer w ilości 19 g wykazuje graniczną liczbę lepkościową (η) = 1,3. Analiza spektrofotometryczna w podczerwieni otrzymanego kopolimeru wykazała obecność podwójnych wiązań typu trans w paśmie 970 cm^{-1} i zawartość propyleny w ilości 39% molowych.

Umożliwia to zwulkanizowanie produktu w następującej mieszaninie:

- 100 części kopolimeru etylenowo — propylenowo — butadienowego
- 1,5 części fenylo — β naftylo-amin
- 0,5 części siarki
- 5,0 części tlenku cynku
- 3,5 części dwusiarczku morfoliny
- 0,5 części merkaptobenzotiazolu
- 1,0 części dwusiarczku czterometylotiuamu.

Po wulkanizacji w temp. 145°C w czasie 30 minut próbka wykazuje następujące własności mechaniczne:

- wytrzymałość na rozerwanie = 54 kg/cm^2
- wydłużenie przy zerwaniu = 400%
- odkształcenie trwałe = 10%

Przykład II. W warunkach jak w przykładzie I przeprowadzono kopolimeryzację stosując gazowy butadien. Trzy minuty po utworzeniu katalizatora rozpoczyna się wprowadzać butadien strumieniem równoległym do strumienia etylenu z propylenem. Szybkość wprowadzania butadienu wynosi 2 Nl/h. Po 1 godzinie reakcję przerywa się, rozkładając kompleks katalizatora metanolem zawierającym fenylo — β naftylo-aminę. Po przemyciu polimer suszy się w próżni w temperaturze 40°C . 35 g uzyskanego kopolimeru w analizie spektrofotometrycznej w podczerwieni wykazuje obecność nienasyconych wiązań typu trans w pa-

śmie 970 cm^{-1} . Zawartość propyleny wynosi 40% molowych. Kopolimer wulkanizuje się w warunkach podanych w przykładzie I, dodając jednak 50 części sadzy na 100 części polimeru, co polepsza znacznie własności wulkanizatu:

- wytrzymałość na rozciąganie = 168 kg/cm^2
- wydłużenie przy zerwaniu = 560%
- odkształcenie trwałe = 7%

Przykład III. Do reaktora opisanego w przykładzie I przepłukanego azotem wprowadza się 1 litr mieszaniny n-heptanu i benzenu w stosunku 1:2. Obydwa rozpuszczalniki uprzednio oczyszcza się od związków tlenowych do zawartości poniżej 20 ppm. Z kolei do roztworu wprowadza się strumień mieszaniny gazowej etylenu z propylenem w stosunku 1:2 z szybkością 120 Nl/h. Po schłodzeniu reaktora do 3°C wprowadza się 4 milimole $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ i 0,6 milimoli $\text{VO}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Cl}$. Po 5 minutach wprowadza się do reaktora równolegle z mieszaniną etylenu z propylenem strumień butadienu z szybkością 6 Nl/h. Temperaturę reakcji utrzymuje się na poziomie 3 do 8°C . Po 45 minutach przerywa się reakcję dodatkiem metanolu zawierającego fenylo- β -naftyloaminę. Otrzymany w ilości 70 g produkt wykazywał zawartość 50% molowych propyleny i obecność wiązań nienasyconych typu trans w paśmie 970 cm^{-1} , oraz bezpo-

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych kopolimerów α -olefin przez kopolimeryzację mieszaniny α -olefin z węglowodorami o dwóch wiązańach nienasyconych, zwłaszcza butadienem, w obecności metaloorganicznego kompleksu katalitycznego na bazie związków metali o zmiennej wartościowości grupy V i związków metali grupy III układu okresowego, **znamienny tym**, że proces kopolimeryzacji prowadzi się wobec kompleksu katalitycznego, który wytwarza się w atmosferze mieszaniny poddawanych kopolimeryzacji α -olefin, w rozpuszczalniku węglowodorowym, zaś węglowódor o dwóch wiązańach nienasyconych wprowadza się do środowiska reakcji dopiero po rozpoczęciu kopolimeryzacji α -olefin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -40 do $+20^{\circ}\text{C}$.