

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89767.

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.11.68 (P. 130092)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.73

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP

C08d 1/09

Int. Cl.².

C08F 36/04

C08F 2/60

Twórcy wynalazku: Andre Miletto, Jean Teitgen

Uprawniony z patentu: Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego „Petrochemia”,
Kraków (Polska)

Sposób polimeryzacji dienów sprzężonych

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzacji dienów sprzężonych w emulsji wodnej, zwłaszcza butadienu.

Polimeryzacja lub kopolimeryzacja dienów w emulsji wodnej jest dobrze znana i obecnie stosowana, przebiega ona w obecności jednego lub kilku katalizatorów rodnikowych, środków emulsyjnych i na ogół środka ograniczającego długość łańcuchów, którym jest najczęściej merkaptan.

W procesie klasycznym nie można przekroczyć konwersji monomerów ponad 70%. Na ogół zatrzymuje się reakcję, gdy konwersja osiąga około 60%, ponieważ w tym momencie polimeryzacja znacznie się zwalnia samoczynnie i jeśli usiłujemy przyspieszyć ją za pomocą znanych środków — jakość wytwarzanych polimerów jest gorsza. Powyżej konwersji 60% klasyczny proces nie może dać produktów o żądanych właściwościach mechanicznych i dynamicznych, pojawia się żel i polimery mają bardzo silną tendencję do usieciowania tak, że nie nadają się do zastosowania w wielu dziedzinach jak np. do produkcji opon samochodowych. Z drugiej strony rozrzut ciężaru cząsteczkowego polimerów, bardzo duży w produktach wytwarzanych według znanego procesu, jeszcze bardziej zwiększa się, jeśli usiłujemy zwiększyć konwersję ponad 60%.

Ostatecznie w praktyce przemysłowej klasycznego procesu, polimeryzacja powinna być zatrzymana na tej stosunkowo niskiej granicy, przy czym monomery pozostają oddzielone od środowiska reakcji a następnie zawrócone do obiegu.

W opisie patentowym francuskim nr 1 452 064 zgłoszonym przez firmę Phillips Petroleum Company, omówione zostało stopniowe dodawanie regulatora np. merkaptanu w dwóch częściach, przy czym część pierwsza wynosi minimum 50% całej ilości merkaptanu, a pozostała część jest wprowadzana przy osiągnięciu konwersji 7–40%. Jednak taki sposób postępowania, zgodnie z opisem patentowym, prowadzi jedynie do oszczędności merkaptanu przez zwiększenie wydajności działania regulatora, natomiast nie chroni produktu reakcji przed pewnym żelowaniem, jeśli konwersje będą wyższe niż 60% i nie zabezpiecza wymaganej szybkości reakcji.

Natomiast w opisie patentowym francuskim nr 1 437 472 zgłoszonym przez firmę Société Nationale des Petroles d'Aquitaine opisano zjawisko stopniowego dodawania inicjatora, polegające na sukcesywnym wprowadzaniu w czasie polimeryzacji określonych ilości inicjatora co zmienia wzajemny rodzaj polimeru winyl 1–2 cis i trans 1–4.

Przedmiotowy wynalazek ulepsza dotychczasowy sposób postępowania umożliwiając znaczne podwyższenie wskaźników konwersji monomeru lub monomerów na polimery, nie obniżając jakości tych ostatnich. Wynalazek umożliwia zwłaszcza osiągnięcie konwersji rzędu 80–85% i otrzymanie równie dobrego produktu, jak produkty otrzymywane dotychczas przy zatrzymaniu polimeryzacji przy około 60% konwersji. Szczególnie prowadząc do przereagowania monomerów 80% lub wyższego, sposób według wynalazku zapobiega tworzeniu się żelu w stosunku przekraczającym przyjętą granicę 2%. Poza tym polimery otrzymane tym sposobem przedstawiają bardziej ograniczony rozrzut ciężaru cząsteczkowego niż produkty wytworzone w emulsji według dotychczasowego sposobu; są to znane zalety.

Sposób według wynalazku polega na polimeryzacji lub kopolimeryzacji dienów sprzężonych w emulsji wodnej, z ciągłym wyprowadzaniem środka ograniczającego tworzenie się łańcuchów, przy zwiększeniu konwersji monomeru lub monomerów na polimery do 70–90, w obecności katalizatorów rodnikowych i emulgatorów w takim stosunku, że przeciętna szybkość tej konwersji 70–90% jest przynajmniej równa średniej szybkości, przy której dokonuje się normalnie ta sama polimeryzacja, przy czym ta ostatnia zatrzymuje się na konwersji około 60%. Szybkość według wynalazku jest 1–1,5 razy większa od szybkości według dotychczasowego sposobu polimeryzacji.

Przykładami dienów sprzężonych dających się polimeryzować lub kopolimeryzować sposobem według wynalazku są: butadien-1,3, izopren, pentadien-1,3, heksadien-2,4, chloropren itd.

W przypadku polimeryzacji butadienu, nowy sposób polega na zwiększeniu konwersji monomerów z 70 do 90%, w obecności katalizatora i emulgatora w takich proporcjach, że średnia szybkość polimeryzacji wynosi 6% butadienu na godzinę, przy czym katalizator i regulator łańcucha dozowane są w sposób ciągły do środowiska reakcji podczas polimeryzacji. Inaczej mówiąc, polimeryzacja nie zatrzymuje się przed osiągnięciem 70% konwersji a ilości katalizatora i emulgatora zwiększa się w stosunku do ilości w dotychczasowym sposobie tak, że polimeryzacja 70% monomeru nie trwa dłużej niż $70 : 6 = 11,66$ godz., polimeryzacja 80% nie więcej jak $80 : 6 = 13,33$ godz. itd.

Te specjalne własności wynalazku wynikają z następującego nieoczekiwanego stwierdzenia – w klasycznej metodzie polimeryzacji, w której czynnik ograniczający łańcuchy wprowadzony zostaje w całości na początku procesu, przyspieszenie polimeryzacji wywiera niekorzystny wpływ na jakość polimerów; przeciwnie, jeśli regulator łańcuchów wprowadzamy nieprzerwanie możemy osiągnąć znacznie wyższe wskaźniki konwersji niż 60% bez nadmiernego tworzenia się żelu pod warunkiem wprowadzania katalizatora i regulatora w ten sposób, aby utrzymać średnią szybkość polimeryzacji przynajmniej równą szybkości procesu poprzedniego.

Ten nieoczekiwany fakt doprowadził do nowej koncepcji, że szybkość globalna polimeryzacji aż do wskaźnika 70% lub więcej powinna być przynajmniej równa szybkości, przy której dokonuje się reakcja sposobem dotychczasowym do około 60%. Jeśli chodzi o butadien, szybkość ta nie powinna być mniejsza niż 6% monomeru na godzinę, jeśli chcemy otrzymać dobre polimery do wysokiej konwersji 70–90%.

Zgodnie z wynalazkiem średnia szybkość polimeryzacji wynosi 6% do 8% monomeru na godzinę. Z drugiej strony polimeryzację prowadzi się raczej do uzyskania konwersji 73–85% monomeru. W szczególnym bardzo korzystnym przypadku, polimeryzację prowadzi się w obecności siarczana żelaza i wodorotlenku paramentanu, przy czym modyfikatorem łańcuchów jest trzeciorzędowy dodecylomerkaptan i środek emulgujący np. mydła potasowe kwasów żywiczych.

Najlepsze proporcje środków pomocniczych są więc następujące na 100 części wagowych butadienu: 0,024 do 0,048 części $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,07 do 0,15 części wodoronadtlenku paramentanu; 0,2 do 0,3 części merkaptanu i 5 do 10 części mydła. Ogólne warunki polimeryzacji według wynalazku są takie same jak w procesie dotychczasowym, zwłaszcza gdy proces odbywa się na zimno, przy pomocy aktywatora wyznaczonego przez system utleniania – redukcji, obejmującego taki reduktor jak siarczan żelaza, rongalit lub inne i nadtlenek lub wodoronadtlenek paramentanu.

W dotychczasowym sposobie, środkiem ograniczającym lub modyfikującym tworzenie się łańcuchów jest najczęściej merkaptan, zwłaszcza trzeciorzędowy dodecylomerkaptan. Jako środki emulgujące można stosować różne znane środki powierzchniowocenne, najczęściej stosuje się mydła potasowo-kalafoniowe.

Jeśli się wybierze koncentrację emulgatora dla zwiększenia szybkości ostatniej fazy polimeryzacji, lepiej jest dodawać kilkakrotnie emulgator, mianowicie część na początku a resztę gdy wskaźnik konwersji osiągnął pewną wartość np. rzędu 50%. W ten sposób utrzymuje się bardziej regularną kinetykę reakcji. Ewentualnie można dodawać w sposób ciągły emulgator uzupełniający. Przykłady II do VI nieograniczająco obrazują ten sposób, w przykładzie I podano dla porównania sposób dotychczasowy.

Przykład I. Butadien polimeryzuje się w emulsji wodnej według metody znanej, lecz regulator łańcuchów trzeciorzędowy dodecylo-merkaptan (w skrócie TDM), dodaje się w sposób ciągły w celu zmniejszenia rozrzutu ciężaru cząsteczkowego wytworzonego polimeru. Emulsja wodna o zawartości 33% butadienu zawierała na 100 części wagowych butadienu:

- 4,56 części żywiczianów potasu jako emulgatora,
- 0,016 części $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jako reduktora,
- 0,096 części roztworu 50% wodoronadtlenku paramantanu jako katalizatora.

Reakcję prowadzi się w temperaturze $+5^\circ\text{C}$ przy ciągłym mieszanii. Katalizator wprowadza się w sposób ciągły w czasie 10 godzin. Ilość modyfikatora TDM wynosi 0,2% w stosunku do butadienu; 35,7% tej ilości wprowadzono do środowiska reakcji na początku tj. 0,0714 g, natomiast pozostałe 64,3% tj. 0,1286 g dodawano w sposób ciągły w czasie 10 godzin. W tych warunkach wskaźnik konwersji wynosił 60% w ciągu 10 godzin i 80% po 20 godzinach polimeryzacji. Średnia szybkość polimeryzacji wynosiła więc:

- | | |
|------------------|-----------------|
| do 60% | – 6% na godzinę |
| od 60 do 80% | – 2% na godzinę |
| średnia globalna | – 4% na godzinę |

Lepkość istotna polibutadienu, otrzymana po 20 godzinach, określona w cykloheksanie w temp. 20°C wynosiła 3,02 a lepkość Moneya w temp. 100°C wynosiła 140. Polimer otrzymany w ten sposób przy 80% konwersji miał strukturę silnie rozgałęzioną i zawierał około 4% żelu.

Przykład II. Prowadzono polimeryzację jak w przykładzie I z tą różnicą, że użyto podwójną ilość aktywatora. Na 100 części butadienu użyto:

- 0,032 części $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i
- 0,192 części roztworu 50% wodoronadtlenku paramantanu.

Katalizator wprowadzano w sposób ciągły do środowiska reakcji. W stosunku do butadienu użyto 0,24% modyfikatora; 30,2% tej dawki tj. 0,0725 g wprowadzono na początku, pozostałe 69,8% tj. 0,1675 g dodawano w sposób ciągły podczas całego przebiegu polimeryzacji. Po 11 godzinach osiągnięto konwersję 75%, co odpowiada średniej szybkości polimeryzacji $3:11 = 6,6\%$ na godzinę, a więc wynosiła ona 6,14%, w momencie osiągnięcia konwersji 60%. Polibutadien otrzymany tym sposobem miał lepkość istotną 2,87 i lepkość Moneya 100 (w temp. 100°C). Polimer ten miał wskaźnik żelu 2% i normalny wskaźnik rozgałęzienia dla polibutadienów przygotowanych w emulsji; posiadał niski rozrzut ciężaru cząsteczkowego.

Przykład III. Przeprowadzono próbę w tych samych warunkach jak w przykładzie II, lecz z użyciem 6,58 części mydła potasowego na 100 części butadienu, zamiast 4,56 jak w poprzednich przykładach. Ilość emulgatora była więc 1,45 razy większa niż stosowana dotychczas. W tej polimeryzacji używano w stosunku do butadienu 0,28% modyfikatora wtryskiwanego w sposób następujący:

- 30,2% tj. 0,0846 g na początku reakcji i
- 69,8% tj. 0,1954 g w sposób ciągły w czasie całej polimeryzacji.

Po 11 godzinach osiągnięto konwersję 85%, co odpowiada średniej szybkości 7,7% na godzinę. Otrzymany polimer posiadał lepkość istotną 3,01 i lepkość Moneya 108 w temp. 100°C . Nawet przy tym znacznym współczynniku konwersji i przy wysokiej szybkości 7,7% na godzinę, polimer ma niską zawartość żelu 2%, normalny współczynnik rozgałęzienia i ograniczony rozrzut ciężaru cząsteczkowego.

Przykład IV. Polimeryzację prowadzi się w tych samych warunkach jak w przykładzie III, stosując 6,58 części mydła potasowego na 100 części butadienu, lecz 4,56 części tego emulgatora wprowadza się na początku, natomiast resztę tj. 2,02 części dodaje się po osiągnięciu 50% konwersji monomeru. W stosunku do butadienu zużyto 0,24 części modyfikatora z czego:

- 30,2% tj. 0,0725 g wprowadzono na początku polimeryzacji,
- 69,8% tj. 0,1675 g dodawano w sposób ciągły w czasie całej polimeryzacji.

Po 12 godzinach konwersja wynosiła 78%. Lepkość istotna otrzymanego polimeru 2,87, lepkość Moneya – 98. Polimer zawierał poniżej 2% żelu.

Przykład V. Polimeryzację butadienu emulsyjnego przeprowadzono w ogólnych warunkach przykładu II. Do środowiska reakcji wprowadzono najpierw 24% całej ilości TDM tj. 0,072 g na 100 g butadienu, pozostałe 76% modyfikatora tj. 0,228 g wprowadzono w sposób ciągły podczas całego czasu trwania polimeryzacji. W całości zużyto więc 0,3 części wagowych modyfikatora na 100 części butadienu. Współczynnik konwersji 80% osiągnięto po 12 godzinach reakcji tj. przy średniej szybkości 6,7% na godzinę. W tym momencie polimer posiadał lepkość istotną 2,61 i lepkość Moneya – 87. Nie ma rozgałęzienia a jego zawartość żelu wynosi poniżej 2%. Dzięki ciągłemu wprowadzaniu TDM zachowano ograniczony rozrzut ciężaru cząsteczkowego, mimo wysokiej konwersji 80%. Polimery otrzymane w poprzednich przykładach zmieszano z olejem aromatycznym 1:890 w celu wytworzenia polibutadienu napełnionego w 37,5 częściach olejem.

Podobną mieszaninę przygotowano z polibutadienami wytworzonymi sposobem dotychczasowym w warunkach przykładu I, przy czym polimeryzację zatrzymano na konwersji 60%. Własności mechaniczne określono dla produktów wulkanizowanych w znany sposób w temp. 145°C w ciągu 55 minut, po dodaniu do 100 części mieszaniny polimeru z olejem – 54,5 części sadzy HAF, 3 części ZnO, 1 części kwasu stearynowego, 1,3 części siarki, 0,7 części NOBS Speciale i 0,2 części DPG. W otrzymanych mieszankach własności mechaniczne dały następujące wyniki:

Przykłady	2	3	4	5	Dotychczasowy proces
Lepkość Moneya ML 1+4 100°C	51	55	51	41	43 do 45
Odporność na pęknięcie kg/cm ²	145	145	140	150	140 do 150
Współczynnik 300% wydłużenia kg/cm ²	130	120	120	105	90 do 110
Wydłużenie przy pęknięciu %	320	340	340	390	380 do 420
Twardość	61	60	59	60	58

Widzimy, że produkty otrzymane sposobem według wynalazku przy konwersji od 73 do 85% mają te same własności mechaniczne jak polimery według sposobu dotychczasowego, wytwarzane przy zachowaniu ostrożności, aby nie przekroczyć 60% konwersji.

P r z y k ł a d VI. Izopren polimeryzuje w emulsji wodnej w temp. 5°C. Emulsja wodna o zawartości 35% izoprenu zawierała na 100 części wagowych izoprenu:

- 4,93 części żywiczynu potasu,
- 0,04 części $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
- 0,192 części roztworu 50% wodoronadtlenku paramentanu.

Katalizator wprowadzano w sposób ciągły w czasie 10 godzin. Ilość modyfikatora TDM wynosiła 0,05% w stosunku do izoprenu; 52% tej ilości wprowadzono na początku tj. 0,026 g, natomiast pozostałe 48% tj. 0,024 g dodawano w sposób ciągły w czasie 10 godzin. Po 10 godzinach osiągnięto konwersję 71%, co odpowiada średniej szybkości polimeryzacji $71 : 10 = 7,1\%$ na godz. Lepkość istotna poliizoprenu wytworzonego tym sposobem określona w cykloheksanie w temp. 20°C wynosiła 3,52 a lepkość Moneya w temp. 100°C – 102. Poliizopren ten przeznaczony był do napełnienia z 37,5 częściami oleju.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji dienów sprzężonych w emulsji wodnej w obecności emulgatora, katalizatora redukcyjno-oksydacyjnego i regulatora długości łańcucha, z n a m i e n n y t y m, że katalizator i regulator wprowadza się w sposób ciągły w środowisko reakcji, zatrzymując polimeryzację dopiero po przereagowaniu od 70 do 90% monomeru i prowadzi się ją aż do zatrzymania ze średnią szybkością, która jest równa przynajmniej szybkości polimeryzacji prowadzonej w sposób dotychczasowy, zatrzymywanej przy osiągnięciu konwersji 60%.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że średnia szybkość polimeryzacji jest 1 do 1,5 razy większa niż szybkość podobnych polimeryzacji, zatrzymywanych po uzyskaniu konwersji około 60% monomeru.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację dienów sprzężonych, zwłaszcza butadienu prowadzi się z szybkością przynajmniej 6% monomeru na godzinę.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację prowadzi się przy użyciu 0,024 do 0,048% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,07 do 0,15% wodoronadtlenku paramentanu w stosunku do ciężaru monomeru oraz 0,2 do 0,3% terdodecyl-merkaptanu wprowadzanych w sposób ciągły do środowiska reakcji.