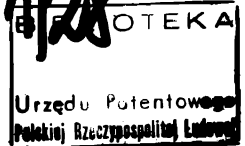


CO8f 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 46538

64, 1/28
Kl. 39 ~~6, 25, 41~~
Kl. internat. C 08 f

Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób polimeryzacji dwuolefinów, o co najmniej jednym winylowym podwójnym wiązaniu

Patent trwa od dnia 5 lutego 1959 r.

Pierwszeństwo: 11 lutego 1958 r. dla zastrz. 11; 24 kwietnia 1958 r. dla zastrz. 1—10 (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji dwuolefinów, w szczególności butadienu w celu otrzymania liniowych, wysokocząsteczkowych polimerów o budowie regularnej za pomocą jednorodnych stereospecyficznych katalizatorów otrzymanych ze związków metali grupy VIII układu periodycznego pierwiastków i związków metaloorganicznych.

W opisie patentowym nr 44493 omówione są stereospecyficzne, niejednorodne katalizatory, otrzymywane ze związków metali grupy VIII periodycznego układu pierwiastków i alkilowych związków metali grupy II i III-ej stosowane do polimeryzacji dwuolefinów, zwłaszcza butadienu, na wysokocząsteczkowe polimery, zasadniczo o budowie cis — 1,4. Zaznaczono tam, że faktyczny czynnik polimeryzacji znajdował się w roztworze zawierającym

monomer, w połączeniu z niejednorodnym produktem, otrzymanym przez reakcję stałego związku metalu z grupy VIII, a w szczególności związku kobaltu z alkilowym związkiem metalu. Za pomocą tego rodzaju katalizatorów można było otrzymywać, w ciągu 10 lub więcej godzin, polimery butadienowe, zasadniczo o budowie cis — 1,4 z dobrą wydajnością. Otrzymane polimery wymagały starannego oczyszczenia, w celu uwolnienia ich od pozostałości katalizatora.

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzacji dwuolefinów, posiadających co najmniej jedno podwójne wiązanie winylowe za pomocą jednorodnego stereospecyficznego katalizatora, otrzymanego przez działanie roztworu związku metalu z grupy VIII periodycznego układu pierwiastków na związek metaloorganiczny me-

talu z grup II lub III tego układu, przy czym produkt tej reakcji jest rozpuszczalny w rozpuszczalniku stosowanym przy tej polimeryzacji. Związki metali z grupy VIII-ej rozpuszczają się przez tworzenie kompleksów z różnego rodzaju związkami organicznymi, np. z organicznymi zasadami, takimi jak pirydyna.

Wspomniano już, że jeśli na przykład do znanych niejednorodnych katalizatorów doda się pirydyny, otrzymuje się katalizatory o znacznie wyższej aktywności, powodujące o wiele szybszą polimeryzację i większą wydajność. Rzeczywiście, w ten sposób zaktywowane niejednorodne katalizatory umożliwiły osiągnięcie porównywalnych przemian w ciągu 30–60 minut, zamiast w 8–10 godzin, przy użyciu znacznie mniejszych ilości związku metalu z grupy VIII.

Katalizator można wytwarzać przez wprowadzenie, na przykład do starannie oczyszczonego i wysuszonego naczynia, zaopatrzonego w mieszało i urządzenia chłodzące, pożądanej ilości związku metalu z grupy VIII, np. soli kobaltu, takiej jak stały CoCl_2 i bezwodnego benzenu, następnie dodanie do tej mieszaniny pirydyny w ilości 0,01–0,02 mola na mol CoCl_2 . Podczas wprowadzania pirydyny widać, że CoCl_2 częściowo rozpuszcza się w benzenie, który nabiera zdecydowanie niebieskiego zabarwienia.

Do tak utworzonej mieszaniny, zawierającej CoCl_2 , częściowo w stanie stałym, a częściowo w stanie rozpuszczonym jako związek kompleksowy z pirydyną, dodaje się związek organicznego glinu, a następnie dwuolefiny w stanie ciekłym, albo gazowym. Polimeryzacja zachodzi bardzo gwałtownie w temperaturze 5°–25°C i po uływie około 30–60 minut jest już całkowicie zakończona. Po zakończeniu tego procesu wyładowuje się z naczynia do polime-

ryzacji lepłą masę, wytrąca i starannie przemycywa metanolem, a w końcu suszy w suszarni próżniowej w temperaturze 40°C.

Można stosować również większe ilości pirydyny, w takim przypadku jednakże obserwuje się zmniejszenie aktywności katalizatora. Można tę aktywność przywrócić przez następne dodawanie zwiększonej ilości związku metaloorganicznego.

Wyniki serii procesów polimeryzacji butadienu, przeprowadzonych z dodatkiem pirydyny lub bez pirydyny podaje tablica 1; tablica 2 przedstawia wyniki badań w podczerwieni otrzymanych polimerów. Analizy wykonywano na płytkach stałego polimeru. Optyczne gęstości mierzono metodą „base line” przy 10,36 mikronach dla nienasyconego wiązania *trans*, 13,6 mikronach dla nienasyconego wiązania *cis* i 11,0 mikronach dla nienasyconego wiązania winylowego. Zastosowane molowe współczynniki ekstynkcji (absorbencji światła) wynosiły 10,6 i 12 odpowiednio dla wiązań *trans* — 1,4 *cis* — 1,4 i 1,2. Ta sama tablica podaje wartości liczby żelowej i lepkości istotnej polimerów. Te wyniki otrzymano przez umieszczenie odważonej ilości polimeru (0,1 — 0,15 g) w małej klatce (1 cm wysokości) zrobionej ze stalowej siatki o 100 oczkach/cm². Klatkę zawierającą polimer zanurzone w 100 cm³ toluenu i pozostawiono w nim przez 40 godzin w ciemności. Po tym okresie czasu klatkę wyjmowano z toluenu, osuszano w suszarni w temperaturze 50°C, w próżni i ważono. Jeżeli *P* oznacza ciężar polimeru umieszczonego w klatce, *P*₁ — ciężar nierozpuszczonego polimeru po zanurzeniu w tolu-

*P*₁

enie przez 40 godzin, wówczas — $\frac{P_1}{P} \times 100$ daje

P

liczbę żelową. Lepkość istotną oznaczono w rozpuszczonej części polimeru, w temperaturze 26°C.

Tablica 1

L. p. procesu	CoCl_2 mole	$\text{Al/C}_2\text{H}_5/2\text{Cl}$ mole	Pirydyna „mole	Stosunek molowy Al/Co	Stosunek molowy pirydyna/Co	Temperatura °C	Czas godz.	Przemiana %
9	0,02	0,1	—	3	—	10	8	88,8
7	0,006	0,04	—	6,3	—	24	8	84
357	0,01	0,07	0,002	7	0,2	10	1/2	73
346	0,0025	0,025	0,0003	10	0,2	20	2	68
310	0,0025	0,0175	0,0003	7	0,2	20	2,5	90
326	0,0020	0,014	0,0004	7	0,2	30	1	93

Wszystkie procesy prowadzone ze 100 g butadienu w 100 cm³ benzenu.

Tablica 2.

L. p. procesu	Badania w podczerwieni			Liczba żelowa	Lepkość istotna w temperaturze 30°C w benzenie
	cis — 1,4 %	trans — 1,4 %	1,2 %		
9	95,5	2,5	2	—	—
7	92,8	3,4	3,8	—	—
357	95	2,5	2,5	0,9	1,51
346	92	2	6	0,8	1,52
310	95,5	1,9	2,9	0	3,75
326	94,1	3,5	2,4	1	5,62

Doskonałe wyniki otrzymuje się również jeśli zamiast mieszaniny stałej soli kobaltowej i roztworu benzenowego, otrzymanego przez dodanie zasady azotowej, stosuje się roztwór oddzielony od produktu stałego, zmieszany z roztworem związku alkiloglinowego. W ten sposób otrzymane jednorodne, rozpuszczalne katalizatory, wykazują niespodziewanie wyjątkową aktywność w polimeryzacji butadienu i umożliwiają otrzymywanie polimerów o doskonałych, powtarzalnych właściwościach. Szczególnie interesujące jest i godne zauważenia, że te wyniki można otrzymać przy krańcowo małych ilościach katalizatora, w szczególności soli kobaltowej.

Za pomocą tych rozpuszczalnych katalizatorów można otrzymać, przy dużej szybkości polimeryzacji, wydajności, które w przypadku użycia chlorku kobaltowego wynoszą 100 kg polimeru na 5 g użytej soli kobaltu. Oprócz korzyści zmniejszenia do minimum zużycia związku metalu z grupy VIII, uzyskuje się dalszą korzyść, wynikającą zarówno z możliwości łatwego przeprowadzenia zarówno procesu polimeryzacji sposobem ciągłym, jak i procesu oczyszczania polimeru, który wskutek obecności nadzwyczaj małych ilości związku metalu jest bardzo uproszczony. Inna jeszcze korzyść wynika z faktu, że otrzymuje się bardziej stałe wyniki pod względem budowy i ciężaru cząsteczkowego po-

limerów i ich rozpuszczalności w węglowodorach.

Proces wytwarzania rozpuszczalnego katalizatora można przeprowadzić na przykład następująco: 2 g bezwodnego CoCl_2 zawieszonego w 1000 cm^3 benzenu umieszcza się w kolbie, zaopatrzonej w mieszadło, dodaje się 1,23 cm^3 pirydyny i miesza się przez 30 minut. Benzen zabarwia się na ciemno-niebieski kolor, podczas gdy pozostałość, składająca się z niezmienionego CoCl_2 oraz związku kompleksowego CoCl_2 — pirydyna, który ma ograniczoną rozpuszczalność w benzenie, pozostaje na dnie kolby. Część stałą oddziela się przez odfiltrowanie od zupełnie przezroczystego niebieskiego roztworu benzenowego. Analiza tego roztworu wykazuje, że zawiera on 0,1 g/litr rozpuszczonego $\text{CoCl}_2 \cdot 50 \text{ cm}^3$ roztworu benzenowego związku kompleksowego CoCl_2 — pirydyna (zawierającego 0,0000375 mola CoCl_2) rozcieńczonego 450 cm^3 benzenu dodaje się do 0,0172 mola $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ rozpuszczonego w 500 cm^3 benzenu.

Tak otrzymany roztwór można stosować do polimeryzacji dwuolefinów w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej. Tablica 3 podaje niektóre przykłady polimeryzacji butadienu za pomocą tych roztworów katalizatora. Wyniki potwierdzają to co już było stwierdzone powyżej w odniesieniu do aktywności roztworów katalitycznych, nadzwyczaj małej ilości użyte-

Tablica 3

L. p. procesu	CoCl_2 milimole	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ milimole	Czas poli- meryzacji minuty	Przemiana %	Badanie w podczerwieni		
					cis — 1,4 %	trans — 1,4 %	1,2 %
404	0,0375	16,9	30	80	94,2	2,8	3
405	"	37,5	60	92	94	3	3
405 ₁	"	"	"	90	94,7	1,9	3,4
405 ₂	"	"	"	91	94	3	3
405 ₃	0,0375	37,5	60	93	95,1	2,3	2,6
405 ₄	"	18,7	"	89	95,8	2,1	2,1

go związku kobaltu i osiągniętej stałości właściwości polimerów. Polimery wydzielano z lepkiej masy, która pozostaje w autoklawie na końcu polimeryzacji, przez proste wytrącanie metanolem i następnie suszenie w suszarni próżniowej w temperaturze 40°C.

Wszystkie procesy prowadzone ze 100 g butadienu w 1000 cm³ benzenu w temperaturze 15°C.

Ilości substancji reagujących podane w tablicy są orientacyjne i mogą być zmieniane w szerokim zakresie.

Stosunek soli metalu z VIII grupy do zasady azotowej przy przygotowaniu roztworu może się zmienić na przykład w przypadku użycia chlorku kobaltowego i pirydyny, w stosunku 1:1 do 1:3 (moli). Podobne zmiany mogą mieć miejsce przy stosowaniu innych soli metali z VIII grupy, takich jak siarczany, bromki, jodki i octany oraz innych zasad na przykład podstawionych pirydyn i chinolin.

Stężenie soli metali z VIII grupy w końcowych roztworach katalizatora może wynosić setne części milimola na litr, bez dostrzegalnego zmniejszenia się aktywności katalitycznej roztworu.

Stwierdzono również, że można otrzymywać jednorodne katalizatory o takich samych właściwościach, wychodząc ze związków kobaltu i niklu, posiadających pewną, choć ograniczoną rozpuszczalność w niektórych rozpuszczalnikach, które mogą być stosowane w procesach polimeryzacji w obecności związków metaloorganicznych, albo mogących stać się rozpuszczalnymi przez utworzenie związków kompleksowych o innej budowie od wyżej wspomnianych związków kompleksowych pirydyny i innych zasad azotowych.

Jako rozpuszczalniki tych katalizatorów mogą być używane wszystkie rozpuszczalniki, które nie reagują ze związkami metaloorganicznymi, są ciekłe w warunkach reakcji i należą do grupy składającej się z cykloalifatycznych węglowodorów, jak cykloheksan i jego homologi, węglowodorów aromatycznych jak benzen, toluen i ksylen i węglowodorów alkiloaromatycznych jak czterowodoronaftalen i fenylocykloheksan. Także można stosować aromatyczne pochodne chlorowcowe, np. chlorobenzen.

Można oczywiście stosować również mieszaniny wymienionych rozpuszczalników, jak też mieszaniny tych rozpuszczalników z innymi rozpuszczalnikami, takimi jak węglowodory alifatyczne, które są rozpuszczalnikami wyjścio-

wych związków metali z grupy VIII i chociaż są słabymi rozpuszczalnikami katalizatora, dają końcowe mieszaniny, będące rozpuszczalnikami końcowego katalizatora.

Ilość alifatycznego węglowodoru, która może być obecna w mieszaninie zależy zasadniczo od rodzaju wyjściowego związku metalu z grupy VIII. Obecność np. grup organicznych związanych z wyjściowym związkiem metalu pozwala na użycie większej ilości węglowodurów alifatycznych w mieszaninie rozpuszczalników.

Do wytworzenia katalizatorów można stosować związki metali z grupy VIII, rozpuszczalne w poprzednio wymienionych rozpuszczalnikach, aczkolwiek w niewielkich ilościach, na przykład acetyloacetony, alkilodwutiokarbaminiany, ksantogeniany i karbonyli. W tym przypadku można otrzymać katalizatory przez proste zmieszanie roztworu związku metalu z grupy VIII ze związkiem metaloorganicznym w rozpuszczalnikach tego samego rodzaju obojętnych wobec związków metaloorganicznych.

W niektórych przypadkach, jeśli związek metalu z grupy VIII jest nierozpuszczalny albo bardzo mało rozpuszczalny w rozpuszczalnikach tego rodzaju, a z drugiej strony jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach polarnych, na ogół nieobojętnych wobec związków metaloorganicznych, można równie dobrze wytwarzać katalizatory przez użycie roztworu związku metalu z grupy VIII w możliwie najmniejszej ilości polarnego rozpuszczalnika i dodanie go do rozcieńczonego roztworu związku metaloorganicznego w obojętnym rozpuszczalniku, stosując wystarczająco dużą ilość związku metaloorganicznego, żeby zastąpić ilość zużytą w reakcji z polarnym rozpuszczalnikiem. W ten sposób można stosować dużą liczbę związków wyżej wspomnianych metali, w szczególności niklu i kobaltu, które jak wiadomo mają znaczną skłonność do tworzenia związków kompleksowych rozpuszczalnych w różnych rozpuszczalnikach.

Wychodząc z soli kobaltu lub niklu można otrzymać związki kompleksowe nie tylko z organicznymi zasadami jak pirydyna lub podstawione pirydyny lecz także ogólnie ze związkami azotowymi takimi jak różne aminy alifatyczne, dwuaminy, amidy jak acetamid i dwumetyloformamid, anilina i inne aromatyczne aminy, fenylohydrazyny, alkoksymy i ketoksymy i związki takie jak pirol i morfina.

Inne rozpuszczalne związki kompleksowe, szczególnie w przypadku kobaltu, można otrzymywać przez zespolenie soli kobaltu z alkoholami, ketonami, nityrami i związkami organicznymi, zawierającymi pierwiastki podgrupy V grupy układu periodycznego, takimi jak fosfiny, arsiny, stibiny, alkilo- i aryloalkilofosforany i fosforyny. Te związki przedstawiają tylko niektóre z rozległego zakresu rozpuszczalnych związków i kompleksów, które można używać jako składniki katalizatora zgodnie z wynalazkiem. W praktyce można powiedzieć, że wszystkie związki metali z grupy VIII, w szczególności kobaltu i niklu, które można przeprowadzić do roztworu, można stosować jako składniki katalizatorów, stosowanych w sposobie według wynalazku.

Większość tak otrzymywanych katalizatorów jest bardzo aktywna w polimeryzacji dwuolefinów, nawet jeśli stosuje się małe stężenia, umożliwiając w ten sposób stosowanie ilości katalizatora rzędu ułamków 1 mg na 1 g wyprodukowanego polimeru.

Na ogół przy prowadzeniu procesu polimeryzacji z jednorodnymi katalizatorami można otrzymywać polimery dwuolefinów o wysoce regularnej budowie. W szczególności w przypadku butadienu można otrzymywać polimery o zawartości w łańcuchu monomerycznych jednostek o budowie *cis* — 1,4 na ogół wyższej od 90%, często rzędu 87—98%.

Ponadto stwierdzono, że prowadząc proces z tymi rozpuszczalnymi katalizatorami, zwłaszcza z otrzymanymi ze związków kobaltu, w odpowiednich warunkach można w pewnych granicach regulować dowolnie stopień polimeryzacji polimeru, przy czym zróżnicowanie ciężarów cząsteczkowych w polimerze jest ograniczone do bardzo małego zakresu, to też polimer odznacza się w wysokim stopniu jednorodnością. Istotnie stwierdzono, że stopień spolimeryzowania polimeru jest ściśle związany ze stężeniem związku metalu z grupy VIII i ze stężeniem polimeru w układzie. Dlatego przez regulowanie stężenia albo związku metalu, albo utworzonego polimeru w roztworze polimeryzacyjnym, można w praktyce zmieniać ciężar cząsteczkowy polimeru w granicach praktycznego zainteresowania to jest 100.000—1.000.000. Jeśli się tego pragnie, większe zmiany są oczywiście możliwe.

Ta zależność procesu polimeryzacji od stężenia związku metalu i stężenia otrzymywanego polimeru, wskazuje, że katalizatory, o

których mowa, działają za pomocą mechanizmu odmiennego od mechanizmu zwykłych katalizatorów, opartych na związkach metali przejściowych i związkach metaloorganicznych. Dowodzi tego również jednorodność otrzymywanych polimerów, którą można stwierdzić np. w przypadku butadienu przez frakcjonowane wytrącanie polimeru za pomocą substancji nie będących rozpuszczalnikami. Wychodząc z roztworów benzenowych polibutadienu i następnie dodając metanolu w dokładnych proporcjach, w dokładnych proporcjach benzenu do metanolu, otrzymuje się frakcje o ciężarze cząsteczkowym, mieszczącym się w bardzo wąskich granicach. W ten sposób ustalono, że w polimerach butadienowych otrzymywanych za pomocą opisanych jednorodnych katalizatorów, więcej niż 80% całego polimeru ma stopień spolimeryzowania zawarty w granicach bardzo wąskich. Polimery otrzymane w tych warunkach można uważać za rodzaj ostatnio nazwany przez Szwarcza i innych „żyjącymi polimerami”.

Do wytwarzania katalizatorów można według wynalazku stosować bardzo proste sposoby.

Jeśli pożądanym jest rozpuszczalny związek kompleksowy soli metalu z VIII grupy, sól zawieszają się w wybranym rozpuszczalniku w obecności czynnika tworzącego kompleks i miesza się aż do otrzymania pożądanego stężenia kompleksu. Następnie dodaje się roztwór związku metaloorganicznego. Otrzymany roztwór stanowi katalizator, który można wprost użyć do polimeryzacji.

W przypadku, gdy związek metalu z VIII grupy jest rozpuszczalny w rozpuszczalniku użytym do polimeryzacji, sposób postępowania będzie oczywiście prostszy, ponieważ wystarczy zmieszać roztwory obu składników w chwili użycia ich.

Polimeryzację dwuolefinów, w szczególności butadienu, za pomocą omawianych katalizatorów można korzystnie prowadzić w temperaturze pokojowej lub w temperaturze nieco niższej, albo nieco wyższej.

Jako związki metaloorganiczne korzystnie stosuje się hologenki alkiloglinu, aczkolwiek można użyć również pochodne innych pierwiastków, szczególnie berylu, cynku i boru.

Ilość związku metaloorganicznego w stosunku do ilości związku metalu grupy VIII nie jest krytyczna, ponieważ stosunek ten nie wywiera szczególnego wpływu na aktywność katalizatora, albo na właściwościach otrzymy-

wanych polimerów. Prowadząc proces z bardzo czystymi rozpuszczalnikami, przy całkowitej nieobecności zanieczyszczeń, reagujących ze związkami metaloorganicznymi, można stosować bardzo małe stężenia związku metaloorganicznego w roztworze katalizatora, rzędu milimoli na 1 litr, chociaż w praktyce nie należy schodzić poniżej 10–20 milimoli na 1 litr.

Sposobem według wynalazku można polimerizować z dwuolefinów oprócz butadienu dwuolefiny, posiadające co najmniej jedno podwójne wiązanie winylowe, w szczególności izopren, pentadien-1,3 i inne dwuolefiny sprzężone, albo niesprężone o podobnej budowie. W wyniku polimerizacji sprzężonych dwuolefinów, otrzymuje się polimery o łańcuchu jednostek monomerycznych z wiązaniami zasadniczo 1,4 — i zawierające tylko małe ilości grup winylowych. Wybitna przewaga budowy cis występuje jako ogólna skłonność, podobnie jak w przypadku butadienu.

Bardzo interesującą właściwość jednorodnych stereospecyficznych katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku stanowi fakt, że działają one stereospecyficznie nawet w przypadku, gdy wyjściowy monomer zawiera inne nienasycone i (lub) nasycone węglowodory. Jak widać z niektórych przykładów dalej zamieszczonych, nawet przy stosowaniu tego rodzaju monomeru otrzymuje się polimery butadienowe, wykazujące budowę cis — 1,4. Jest to szczególnie niespodziewane, biorąc pod uwagę fakt, że pracując z dotychczas znanymi katalizatorami niejednorodnymi musiano używać bardzo czystego butadienu w celu otrzymania polimerów o regularnej budowie przestrzennej.

W celu otrzymania z dobrą wydajnością polibutadienu, zasadniczo o budowie cis — 1,4, można z powodzeniem stosować mieszaniny butadienu z izobutenem, albo z różnymi ilościami butenu-1 lub nawet gazy, zawierające bardzo mały procent butadienu, jak na przykład frakcje C₄ z krakowania w rafinerii.

Ta możliwość oczywiście jest w technice bardzo korzystna, ponieważ wiadomo, że otrzymywanie czystego butadienu z tych frakcji jest bardzo skomplikowane i kosztowne. Przy użyciu wymienionych katalizatorów w procesie polimerizacji żaden ze składników frakcji C₄ nie przeszkadza polimerizacji zawartego w niej butadienu, z wyjątkiem substancji (takich jak woda, związki siarki itd.), reagujących z użytym katalizatorem. Obecność węglowodorów acylo-

lenowych w zasilającym monomerze może wywierać ujemny wpływ na szybkość polimerizacji i korzystnie jest ich unikać lub zmniejszyć ich zawartość. Polimery butadienu, otrzymywane przy zastosowaniu opisanych jednorodnych katalizatorów, wykazują budowę typową, przedstawioną we wspomnianym wcześniejszym patencie, stwierdzoną za pomocą badań w podczerwieni w połączeniu z badaniem promieniami X i badaniem krystalizacji. Są one utworzone z makrocząstek, wykazujących zasadniczo budowę cis — 1,4 w całej swojej długości. W tej samej makrocząsteczce polimeru, zasadniczo nie stwierdza się obecności makrocząsteczki która wykazywałaby różną budowę. Tego rodzaju polimery są szczególnie użyteczne do wytwarzania elastycznych kauczuków, o cennych właściwościach mechanicznych.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło, miesza się 2 g bezwodnego CoCl₂ z 1000 cm³ benzenu, zawierającego 1,2 g pirydyny, przez około 2 godziny, po czym otrzymany niebieski roztwór filtruje się. Te operacje można prowadzić w obecności powietrza. Roztwór zawiera 0,089 g CoCl₂/1 litr.

Do drugiej kolby zaopatrzonej w mieszadło, z której usunięto powietrze, przez napełnienie azotem, wprowadza się 765 cm³ bezwodnego benzenu, zawierającego 2 g chlorku dwuetyloglinu i dodaje stopniowo 235 cm³ (0,0208 CoCl₂) oddzielnie przygotowanego niebieskiego roztworu. Otrzymuje się zupełnie przezroczysty, żółty roztwór, który wprowadza się do autoklawu z nierdzewnej stali na 2 litry, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz chłodzący, z którego uprzednio powietrze zostało usunięte przez azot.

Następnie wprowadza się do autoklawu 100 g butadienu, regulując szybkość dopływu tak, żeby uniknąć wzrostu temperatury, którą utrzymuje się w granicach 10–15°C, za pomocą krążącego w płaszczu czynnika chłodzącego. Reakcja przebiega tak długo, aż stałe ciśnienie wskaże, że praktycznie cały monomer uległ konwersji. Produktem reakcji jest roztwór jednorodny, przezroczysty, o dużej lepkości.

Polimer wyosobnia się z rozpuszczalnika przez działanie metanolem, który przemienia się w białą kauczkową masę. Ostatnie porcje rozpuszczalnika i metanolu usuwa się umieszczając masę w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C.

Z widma podczerwieni, otrzymanych polimerów można oznaczyć 96,9% — 97,9% zawartość polimeru o konfiguracji cis — 1,4. Badanie widma podczerwieni przeprowadzono na próbkach stałego polimeru, otrzymanego przez odparowanie rozpuszczalnika lub próbkach polimeru emulgowanego w CS₂ i umieszczonego między dwoma płytkami z chlorku sodowego.

Optyczne gęstości mierzone za pomocą metody „base line” przy 10,36 mikronach dla nienasyconego wiązania *trans*, przy 11,0 mikronach dla grupy winylowej i 13,60 mikronach dla wiązania nienasyconego cis.

Stosowano następujące współczynniki molowe absorpcji światła: 10 dla wiązania *trans* — 1,4 6 dla cis — 1,4 i 12 dla wiązania 1,2.

Następująca tablica przedstawia otrzymane wyniki:

Butadien	22 g	30 g	41,5 g	51,5 g	55 g	117 g
lepkość istotna	1,55	1,80	2,20	2,40	2,45	4,08
ciężar cząsteczkowy	108.000	125.000	160.000	180.000	192.000	342.000

W drugiej serii ilość CoCl₂ zmieniła się, a ilość monomeru była stała i wynosiła 146 g i dlatego (przeprowadzając operacje tak, żeby nastąpiła całkowita przemiana) także stała by-

W celu wyjaśnienia podany jest na fig. 1 wykres widma podczerwieni, charakterystyczny dla polimeru, otrzymanego opisanym sposobem. Na tym wykresie długości fali w mikronach zamieszczone są na dole, częstotliwość w cm⁻¹ na górze, a procent przepuszczalności na osi rzędnych.

Polimer posiada 97,2% budowy cis — 1,4, 1,4% budowy *trans* — 1,4 i 1,4% budowy 1,2.

Przeprowadzono dwie serie procesów stosując opisaną wyżej technikę. W pierwszej serii ilość monomeru zmieniła się od 22 g do 117 g, przy zachowaniu bez zmian pozostałych warunków. Otrzymano polimery, w których ciężar cząsteczkowy wzrastał przy wzroście stężenia polimeru.

ła ilość polimeru. W tej serii ciężar cząsteczkowy wzrastał przy obniżeniu ilości CoCl₂, jak wskazuje następująca tablica:

CoCl ₂ mg	40	30	20	14	12
lepkość istotna	2,00	3,15	5,05	6,00	7,32
ciężar cząsteczkowy	140.000	235.000	455.000	560.000	720.000

W celu oznaczenia ciężaru cząsteczkowego, polimer rozpuszcza się w toluenie (w ciągu 48 godzin), i żel występujący w ilości na ogół mniejszej od 1%, oddziela się przez filtrowanie przez siatkę o 6000 oczkach/cm².

Lepkość istotną oznacza się w porcji rozpuszczonego polimeru w temperaturze 26°C. Z otrzymanej wartości oblicza się ciężar cząsteczkowy według wzoru Johnson'a i Wolfangeta (Ind. Eng. Chem. 44, 752 (1952)).

$$[\eta] = 1,53 \times 10^{-4} \times M^{0,60}$$

100 części polibutadienu, otrzymanego według wyżej opisanego sposobu, o następujących właściwościach:

ciężar cząsteczkowy 860.000
2 x % żelu 8,2

w widmie podczerwieni budowy cis

— 1,4 96,3%

w widmie podczerwieni budowy *trans*

— 1,4 1,3%
1,2 2,4%

miesza się w walcach o dwóch walcach, z następującymi składnikami:

fenyl — β — naftyloamina 1 część
kwas stearynowy 2 części
tlenek cynkowy 3 części
przyśpieszacz 1 część
siarka 0,8 części
i wulkanizuje w temperaturze 160°C przez 25 minut.

Wulkanizowany produkt posiada następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie (według ASTM 412—49) próbka B, z szybkością rozsuwania uchwytów 500 mm/minutę 205 kg/cm²
wydłużenie przy zerwaniu 800%
współczynnik sprężystości przy 300% wydłużenia 20 kg/cm²

Przykład II. Do starannie oczyszczonego, wysuszonego i odpowietrzonego autoklawu na 3000 cm³, zaopatrzonego w miesządko i płaszcz do cyrkulacji cieczy chłodzącej, wprowadza się 6 g (0,05 mola) jednochlorku dwuetylglinu, 985 cm³ chlorobenzenu i następnie 15 cm³ roztworu związku kompleksowego chlorku kobaltu z pirydyną w chlorobenzenu o stężeniu 0,606 g CoCl₂/litr. Natychmiast po tym wprowadza się 100 g 98,5%-owego butadienu.

Miesza się przez 5 godzin, utrzymując wewnętrzną temperaturę 15°C, po czym autoklaw otwiera się i wyładowuje bardzo gęstą masę polibutadienu. Polimer wytrąca się, przemywa metanolem i wreszcie suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C.

Otrzymuje się 79 g białego, elastycznego polimeru o następujących właściwościach:

Badanie podczerwieni:

budowa <i>cis</i> — 1,4	93,7%
„ <i>trans</i> — 1,4	3,0%
1,2	3,3%

Lepkość istotna polimeru oznaczona w tolenie w temperaturze 26°C wynosi 4,97.

Przykład III. Proces prowadzi się jak opisano w przykładzie I, lecz stosuje się zamiast pirydyny metyloetylopirydynę. Także w tym przypadku, przy użyciu 2 g bezwodnego CoCl₂ i 1000 cm³ benzenu, zawierającego 1,5 g metyloetylopirydyny, otrzymuje się niebieski roztwór zawierający 0,105 g CoCl₂/1 litr.

100 g butadienu polimeryzuje się stosując 900 cm³ benzenu o zawartości 2 g chlorku dwuetylglinu, do którego zostało dodane 100 cm³ roztworu CoCl₂ (0,0105 g CoCl₂).

Polimeryzacja prowadzona w temperaturze 10—15°C zostaje całkowicie zakończona po mniej niż 2 godzinach. Otrzymuje się 95 g suchego polimeru, który w badaniu w podczerwieni wykazuje, zawartość 97,1% — budowy *cis* — 1,4, 1,4% — *trans* — 1,4 i 1,5% budowy — 1,2.

Oznaczony w lepkościomierzu ciężar właściwy wynosi 595.000.

Przykład IV. Stosuje się sposób opisany w przykładzie I, z tym, że zamiast pirydyny stosuje się heksyloaminę. Do polimeryzacji 100 g butadienu stosuje się 100 cm³ roztworu benze-

nowego, zawierającego 0,110 g CoCl₂/1 litr oraz 900 cm³ benzenu, zawierającego 2 g chlorku dwuetylglinu. Otrzymuje się 95 g suchego polimeru który w badaniu w podczerwieni wykazuje następujący skład:

95,7% budowy <i>cis</i> — 1,4
2,2% budowy <i>trans</i> — 1,4
2,12 budowy 1,2

Ciężar cząsteczkowy wynosi 565.000.

Przykład V. Do przygotowania roztworu CoCl₂ używa się roztworu pirolu w benzenie. Stosuje się takie same ilości jak podano w poprzednich przykładach.

Polimeryzuje się 100 g butadienu za pomocą 1000 cm³ benzenu, zawierającego 0,0102 g CoCl₂ w postaci kompleksu i 2 g chlorku dwuetylglinu. W ciągu około 3 godzin otrzymuje się 97 g suchego polimeru. W badaniu w podczerwieni oznaczono następujący skład.

90,8% budowy <i>cis</i> — 1,4
6,6% budowy <i>trans</i> — 1,4
2,6% budowy 1,2

Ciężar cząsteczkowy wynosi 620.000.

Polimeryzację powtarza się stosując zamiast 100 g — 150 g butadienu. Otrzymuje się 135 g suchego polimeru, o ciężarze cząsteczkowym 835.000.

Przykład VI. Wytwarza się rozpuszczalny związek kompleksowy kobaltu z morfoliną zamiast z pirolem. 100 g butadienu polimeryzuje się z 1000 cm³ benzenu, zawierającego 0,0125 g CoCl₂ w postaci kompleksu i 2 g chlorku dwuetylglinu. Otrzymuje się 94 g polibutadienu, zawierającego 94,3% budowy *cis* — 1,4. Ciężar cząsteczkowy wynosi 572.000.

Przykład VII. Katalizator wytwarza się przez działanie 100 cm³ benzenu, zawierającego 0,55 g dwuetylodwutiokarbaminianu kobaltu [(C₂H₅)₂NCS₂]Co na 900 cm³ benzenu zawierającego 4 g chlorku dwuetylglinu. W tym roztworze przebiega polimeryzacja 100 g butadienu, przy czym zachodzi praktycznie całkowita konwersja.

Otrzymuje się 96 g suchego polimeru, który w badaniu w podczerwieni wykazuje zawartość 96,3% budowy *cis* — 1,4.

Przykład VIII. Proces prowadzi się jak w przykładzie VII, lecz stosuje się dwuetylodwutiokarbaminian, zamiast odpowiedniego związku kobaltu. Otrzymuje się 93 g polimeru o 92%-ach budowy *cis* — 1,4.

Przykład IX. Stosując proces, opisany w przykładach VII i VIII wytwarza się katalizator z 0,019 g Ni(CO)₄.

Polimeryzuje się 50 g butadienu, otrzymując 46 g polimeru o 91,5% budowy cis — 1,4.

Przykład X. Wytwarza się katalizator stosując związek kompleksowy rozpuszczalny w n-heptanie i benzenie, składający się z CoCl_2 i $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, który otrzymuje się przez działanie 0,4 g CoCl_2 na 0,56 g fosforanu trójetylu w 100 cm^3 benzenu. Przefiltrowany niebieski roztwór zawiera 0,015 g CoCl_2 . Roztwór ten miesza się z 900 cm^3 benzenu zawierającego 4 g chlorku dwuetyloglinu w celu wytworzenia katalizatora.

Polimeryzuje się 100 g butadienu, przy czym reakcja zostaje zakończona w czasie około dwóch godzin. Otrzymuje się 92 g suchego polimeru, który w badaniu w podczerwieni wykazuje 95,5% budowy cis 1,4, 2,7% budowy trans — 1,4 i 1,8% budowy 1,2.

Ten sam proces powtarza się używając 100 cm^3 roztworu CoCl_2 — $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ w n-heptanie i dodając go do 4 g chlorku dwuetyloglinu w 900 cm^3 benzenu. W tym przypadku również otrzymuje się polibutadien o podobnej budowie.

Przykład XI. Prowadzi się jak w przykładzie X, z tym, że zamiast fosforanu trójetylowego stosuje się fosforyn trójetylowy ($\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$). Otrzymany polimer poddany badaniu w podczerwieni wykazuje 91,5% budowy cis — 1,4 i 5,5% budowy trans — 1,4 i 3% budowy 1,2.

Przykład XII. Proces prowadzi się jak opisano w przykładzie I, lecz stosuje się jednochlorek dwuizobutyloglinu zamiast jednochlorku dwuetyloglinu. Polimeryzuje się 110 g butadienu, używając 900 cm^3 benzenu, zawierającego 6 g chlorku dwuizobutyloglinu, do którego dodaje się 100 cm^3 roztworu związku kompleksowego CoCl_2 — pirydyna (0,0083 g CoCl_2) w benzenie.

Polimeryzacja prowadzona w temperaturze 10–15°C zachodzi całkowicie w czasie krótszym od dwóch tygodni. Ilość suchego polimeru wynosi 102 g. Badanie w podczerwieni wykazuje następujący skład: 95,6% budowy cis — 1,4, 1,8% budowy trans — 1,4 i 2,6% budowy 1,2.

Przykład XIII. 0,2 g CoCl_2 podaje się reakcji z 10,8 cm^3 acetonitrylu, rozpuszczonego w 200 cm^3 benzenu, przez mieszanie w ciągu około 30 minut. Po przefiltrowaniu otrzymuje się roztwór zawierający 0,5 g CoCl_2 /litr.

Katalizator wytwarza się przez dodanie 10 cm^3 uprzednio przygotowanego roztworu związku

kompleksowego, zawierającego 0,005 g CoCl_2 do 490 cm^3 benzenu, zawierającego 4 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Polimeryzację 45 g butadienu prowadzi się w temperaturze 12–20°C. Ilość otrzymanego suchego polimeru wynosi 48 g, a badanie w podczerwieni wykazuje zawartość 93% budowy cis — 1,4, 4,2% budowy trans — 1,4 i 2,8% budowy 1,2.

Przykład XIV. Wytwarza się roztwór CoCl_2 w benzenie wychodząc z 0,2 g CoCl_2 i 1,2 cm^3 dwumetyloformamidu, rozpuszczonego w 200 cm^3 benzenu. Roztwór po przefiltrowaniu zawiera 0,15 g CoCl_2 /litr.

Do wytworzenia katalizatora stosuje się 30 cm^3 tego roztworu (0,0045 g CoCl_2) i 470 cm^3 benzenu zawierającego 4 g chlorku dwuetyloglinu. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 15–20°C używając 55 g butadienu.

Ilość otrzymanego suchego polimeru wynosi 40 g, a badanie w podczerwieni wykazuje zawartość 90,5% budowy cis — 1,4, 6,1% budowy trans — 1,4 i 3,4% budowy 1,2.

Przykład XV. Roztwór przygotowuje się przez reakcję 0,02 mola CoCl_2 z 0,08 mola alkoholu izopropylowego, rozpuszczonego w 150 cm^3 benzenu, mieszając w ciągu 1 godziny. Po przefiltrowaniu niebieski roztwór zawiera 1,3 g CoCl_2 /litr.

Rozpuszczalny katalizator wytwarza się stosując 9 cm^3 tego roztworu (0,0117 g CoCl_2), 6 g chlorku dwuetyloglinu i 490 cm^3 benzenu. Za pomocą tego katalizatora polimeryzuje się w ciągu 4 godzin 5 g butadienu.

Otrzymuje się 49 g suchego polimeru, którego badanie w podczerwieni wykazuje następujący skład:

93,9% budowy cis — 1,4
2,5% budowy trans — 1,4
3,6% budowy 1,2 >

Przykład XVI. Przez zastąpienie benzenu technicznym heptanem i prowadzenie operacji w takich samych warunkach i z tymi samymi ilościami jak w poprzednim przykładzie otrzymuje się roztwór zawierający 0,297 g CoCl_2 /litr.

Katalizator wytwarza się stosując 40 cm^3 roztworu CoCl_2 (0,0119 g CoCl_2), 10 g chlorku dwuetyloglinu, rozpuszczonego w mieszaninie 400 cm^3 benzenu i 160 cm^3 heptanu. Za pomocą tego katalizatora polimeryzuje się 50 g butadienu w temperaturze 15°C.

Otrzymuje się 41 g suchego polimeru które-

go badanie w podczerwieni wykazuje następujący skład:

93,7% budowy — cis — 1,4
3,2% budowy — trans — 1,4
3,1% budowy — 1,2

Przykład XVII. Roztwór CoCl_2 wytwarza się z 0,02 mola CoCl_2 , 0,08 mola alkoholu etylowego i 200 cm^3 benzenu. Otrzymany po odfiltrowaniu niebieski roztwór zawiera 5,9 g CoCl_2 /litr.

Katalizator wytwarza się z 2 cm^3 tego roztworu (0,0118 g CoCl_2), 6 g chlorku dwuetyloglinu i 500 cm^3 benzenu. Polimeryzuje się 50 g butadienu w temperaturze 15°C w ciągu mniej niż 2 godziny, otrzymując 48 g suchego polimeru, który w badaniu w podczerwieni wykazuje skład: 94,9% budowy cis — 1,4, 2,9% budowy trans — 1,4 i 2,2% budowy 1,2.

Przykład XVIII. Jako związek kobaltu stosuje się związek kompleksowy azotynu kobaltu z aniliną $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, rozpuszczony w benzenie albo w heptanie.

Katalizator wytwarza się przez rozpuszczenie 0,079 g azotynu anilino-kobaltowego w 150 cm^3 benzenu i dodanie tego roztworu do 4,6 g chlorku dwuetyloglinu, rozpuszczonego w 350 cm^3 benzenu. W temperaturze pokojowej doprowadza się 40 g butadienu i prowadzi polimeryzację mieszając przez 30 minut, po czym pozostawia się otrzymaną masę. Po 8 godzinach otrzymuje się 32 g suchego polimeru, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

93,5% budowy cis — 1,4
2,6% budowy trans — 1,4
3,9% budowy 1,2

Przykład XIX. Wytwarza się rozpuszczalny związek kompleksowy stosując stearynian kobaltu, na który działa się roztworem pirydyny (5 g) w 1000 cm^3 technicznego heptanu. Otrzymuje się różowy roztwór, zawierający 0,38 g Co/litr.

Katalizator wytwarza się dodając 10 cm^3 wyżej wymienionego roztworu (0,0036 g Co) do 6 g chlorku dwuetyloglinu, rozpuszczonego w 490 cm^3 heptanu. Podczas tego procesu zabarwienie roztworu przechodzi z różowego do jasno-zielonego, a następnie podczas tworzenia się osadu do bursztynowo-żółtego.

47 g butadienu polimeryzuje się w temperaturze 15°C w ciągu 3 godzin. Otrzymuje się

45 g suchego polimeru, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

94,2% budowy cis — 1,4
3,1% budowy trans — 1,4
2,7% budowy 1,2

Ciężar cząsteczkowy polimeru wynosi 39.000 ($[\eta] = 0,72$).

Jeżeli taką samą ilość roztworu związku kompleksowego stearynianu kobaltu — pirydyny w n-heptanie dodaje się do roztworu 6 g chlorku dwuetyloglinu w 490 cm^3 mieszaniny równych ilości n-heptanu i benzenu, otrzymuje się jednorodny rozpuszczalny katalizator. Stosując ten katalizator do polimeryzacji takiej samej ilości butadienu, otrzymuje się 42 g suchego polimeru. Ten polimer, wykazując zasadniczo taką samą budowę, posiada znacznie wyższy ciężar cząsteczkowy (w przybliżeniu 320.000).

Podobne wyniki otrzymuje się stosując związki innych metali grupy VIII.

Przykład XX. Z 0,46 g ksantogenu nikielu i 100 cm^3 benzenu przygotowuje się roztwór przez mieszanie w ciągu 30 minut. Po przefiltrowaniu roztwór zawiera 0,0226 g Ni/litr.

Katalizator wytwarza się z 100 cm^3 wymienionego wyżej roztworu (0,00226 g Ni) i 12 g chlorku dwuetyloglinu w 400 cm^3 benzenu i stosuje do polimeryzacji 100 g butadienu w temperaturze 15°C. Otrzymuje się 20 g suchego polimeru, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

93,5% budowy cis — 1,4
3,5% budowy trans — 1,4
3,0 budowy 1,2

Przykład XXI. Przygotowuje się roztwór wychodząc z CoCl_2 , rozpuszczonego w benzenie, zawierającym trójetylofosfinę. Stosuje się 0,13 g CoCl_2 0,25 g trójetylofosfiny i 1000 cm^3 benzenu.

Katalizator wytwarza się stosując 50 cm^3 wymienionego roztworu, który dodaje się do 2 g chlorku dwuetyloglinu, rozpuszczonego w 450 cm^3 benzenu. Za pomocą tego katalizatora polimeryzuje się 49 g butadienu w temperaturze 15°C w ciągu 4 godzin. Otrzymuje się 46 g polimeru, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

95,2% budowy cis — 1,4
2,7% budowy trans — 1,4
2,1% budowy 1,2

Przykład XXII. Handlowy butadien do wytwarzania kauczuku polimeryzuje się za pomocą rozpuszczalnego katalizatora, wytworzonego w następujący sposób: do kolby zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 2 g bezwodnego CoCl_2 w 1000 cm^3 benzenu, dodaje się 1,23 cm^3 pirydyny i mieszaninę miesza się przez 30 minut. Benzen nabiera ciemno-niebieskiego zabarwienia. W kolbie pozostaje stała pozostałość, składająca się ze związku kompleksowego CoCl_2 — pirydyna, bardzo mało rozpuszczalna w benzenie. Ten stały związek oddziela się przez odfiltrowanie od niebieskiego roztworu, zawierającego rozpuszczoną 0,1 g CoCl_2 /1 litr. 50 cm^3 benzenowego roztworu związku kompleksowego CoCl_2 — pirydyna (o zawartości 0,000375 mola CoCl_2), rozcieńczonego 200 cm^3 benzenu dodaje się do 0,0172 mola $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, rozpuszczonego w 250 cm^3 benzenu. Operację tę wykonuje się w kolbie, zaopatrzonej w mieszadło, w okresie czasu wynoszącym 10 minut.

Tak wytworzony katalizator wprowadza się w atmosferze obojętnego gazu do autoklawu i dodaje się 100 g butadienu do wytwarzania kauczuku.

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze

15°C. Po zakończeniu jej utworzony polimer wytrąca się metanolem w nieobecności antyutleniaacza i suszy w próżni. Otrzymuje się 80 g sprężystego, kauczukowatego produktu, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

95% budowy *cis* 1,4

2,5% budowy *trans* 1,4

2,5% budowy 1,2

Jeśli z tym samym katalizatorem polimeryzuje się mieszaninę 95% butadienu do wytwarzania kauczuku i 5% izobutenu w tych samych warunkach w temperaturze 15°C, otrzymuje się sprężysty, kauczukowaty polimer, wykazujący następującą budowę w badaniu w podczerwieni:

96,9% *cis* 1,4

1,7% *trans* 1,4

1,4% 1,2

Przykład XXIII. W tych samych warunkach i z tymi samymi ilościami katalizatora, jak w przykładzie XXII polimeryzuje się mieszaniny, zawierające różne ilości butadienu i butanu — 1. We wszystkich przypadkach otrzymuje się sprężyste kauczukowate polimery, które w badaniu w podczerwieni wykazują następującą budowę:

Skład wyjściowych mieszanin % wagowe			Skład polimerów (w badaniu w podczerwieni)		
Butadien	Izobutien	Buten	<i>cis</i> %	<i>trans</i> %	1,2 %
90	—	10	93,3	2,0	2,6
75	—	25	96,2	2,6	2,1
50	10	40	96,5	2,4	2,8
50	25	25	96,7	1,2	2,0
30	30	40	96,6	1,3	2,1

Należy zauważyć, że butan — 1 nie polimeryzuje w obecności użytego rozpuszczalnego katalizatora kobaltowego i dlatego można go regenerować w postaci gazu w końcu polimeryzacji, podczas gdy izobuten daje mieszaninę (która przedstawia 5—10% wyjściowego izobutenu), składającą się z 80% dwuizobutenu i 20% trójizobutenu, a pozostałość regeneruje się razem z butanem.

Przykład XXIV. Za pomocą katalizatora i w warunkach, opisanych w przykładzie XXII polimeryzuje się frakcję C_4 gazów z krakowania nafty o następującym składzie wagowym:

etylen	0,2%
propylen	3,6%

izobutan	1,7%
butan	4,2%
izobuten	34,7%
<i>trans</i> — buten-2	7,8%
<i>cis</i> — buten-2	3,7%
buten — 1	28,3%
butadien	15,8%

Otrzymany polibutadien wykazuje w badaniu w podczerwieni następującą budowę:

cis — 1,4 96,5%; *trans* — 1,4 10%; 1,2 2,5%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji dwuolefinów, o co najmniej jednym winylowym podwójnym wiązaniu za pomocą jednorodnego, stereospecyficznego katalizatora, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się produkt re-

- akcji otrzymany przez działanie roztworem związku metalu z grupy VIII układu periodycznego pierwiastków zwłaszcza kobaltu lub niklu na związek metaloorganiczny metalu z grup II lub III tego układu, zwłaszcza glinu, przy czym otrzymany produkt jest rozpuszczalny w rozpuszczalniku stosowanym przy polimeryzacji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się roztwór związku metalu z grupy VIII w rozpuszczalniku obojętnym w stosunku do związku metaloorganicznego.
 3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik związku metalu z grupy VIII stosuje się nasycony lub nienasycony węglowodór alifatyczny o co najmniej 3 atomach węgla, węglowodór cykloalifatyczny, węglowodór aromatyczny lub alkiloaromatyczny, lub chloropochodną węglowodoru aromatycznego.
 4. Sposób według zastrz. 2—3, znamienny tym, że jako związek metalu z grupy VIII stosuje się ksantogenian-, dwutiokarbaminian-, acetyloacetonian- lub naftenian- kobaltu lub niklu.
 5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się rozpuszczalny związek kompleksowy otrzymany ze związku metalu z grupy VIII i związku organicznego dającego związki kompleksowe.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że jako związek tworzący kompleks stosuje się I, II i III-rzędową aminę, pirydynę, podstawioną pirydynę, pirol, morfolinę, chinolinę, nityl alifatyczny, amid alifatyczny, fenylhydrazynę, alifatyczny alkohol lub keton.
7. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że jako związek tworzący kompleks stosuje się fosfinę, arsyne, stibinę lub alkilofosforan albo fosforyn.
8. Sposób według zastrz. 5—7, znamienny tym, że jako związek metalu z grupy VIII stosuje się chlorek, bromek, jodek, siarczan lub octan kobaltu albo niklu.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tym, że jako związek metaloorganiczny stosuje się halogenuk alkiloglinu.
10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że jako związek glinu, stosuje się chlorek dwuetylo — lub dwuizobutyloglinu.
11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się roztwór związku kompleksowego CoCl_2 — pirydyny i halogenuk dwualkiloglinu w benzenie.

Montecatini, Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

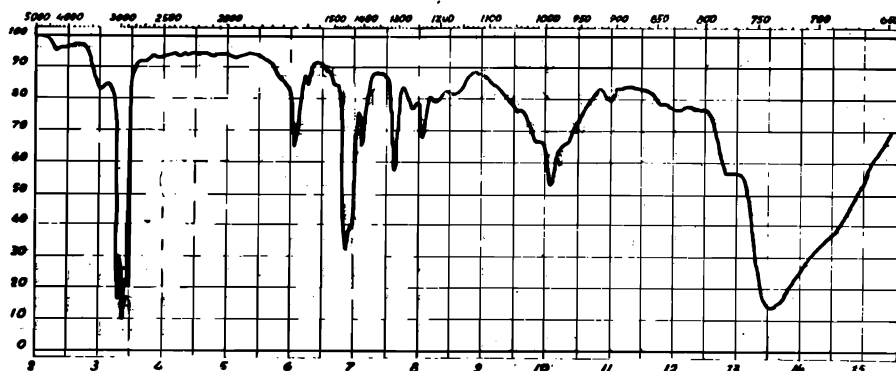


Fig. 1