

2
dat 106813

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52434

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.VI.1964 (P 104 946)

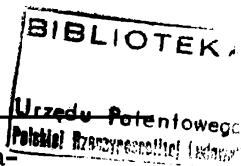
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1966

64, 15/02
Kl. 39 ~~C 08 f~~

MKP C 08 f 15/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Józef Oblój, mgr inż. Jerzy Polaczek, mgr inż. Jan Pielichowski, dr Maria Nowakowska, mgr inż. Kazimierz Frączek

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania nienasyconych kopolimerów α -olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych kopolimerów α -olefin które dają się sieciować do elastomerów kauczukopodobnych.

Według dotychczas znanych sposobów nienasycone kopolimery α -olefin otrzymuje się poprzez kopolimeryzację α -olefin z dienami takimi jak: dwucyklopentadien, dwuwinylobenzen, cyklopentadien. W obecności katalizatorów metaloorganicznych wymienione dieny obniżają jednak znacznie wydajność kopolimeryzacji.

Stwierdzono natomiast, że przy zastosowaniu N-winylokarbazolu, jako komponentu do kopolimeryzacji z α -olefinami zachodzi wzrost wydajności kopolimeru, a otrzymany produkt posiada cechy elastomeru i daje się wulkanizować.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się kauczukopodobne kopolimery przez kopolimeryzację mieszaniny etylenu i propylenu z winylokarbazolem, w obecności katalizatorów o jonowo-koordynacyjnym mechanizmie polimeryzacji, w organicznym rozpuszczalniku. W szczególności przydatne okazały się katalizatory wytworzone w rozpuszczalniku organicznym, ze związków metali przejściowych grupy V i metaloorganicznych związków metali grupy III układu okresowego w atmosferze mieszaniny α -olefin, które pozwalają otrzymać wysokocząsteczkowe bezpostaciowe kopolimery. Jako α -olefiny stosuje się etylen i wyższe węglowodory nienasycone

2

o ogólnym wzorze $R-CH=CH_2$ w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą od 1 do 6 atomów węgla. Jako czynnik wprowadzający wiązania podwójne do kopolimeru stosuje się N-winylokarbazol. Kopolimeryzację przeprowadza się w rozpuszczalniku alifatycznym, albo aromatycznym n-heptanietoluenie lub w ich mieszaninie. Do rozpuszczalnika zawierającego kompleks katalityczny, składający się z chlorodwuetyloglinu oraz tlenochlorku wanadu, wprowadza się w sposób ciągły mieszaninę etylenu z propylenem, oraz N-winylokarbazolu w temperaturze od $-20^{\circ}C$ do $+40^{\circ}C$ przy stałym mieszanii cieczy i chłodzeniu reaktora.

15 Przykład I. Do reaktora o pojemności 1 litra, zaopatrzonego w mieszkadło, termometr, oraz urządzenie umożliwiające wprowadzenie azotu i monomerów, przepłukanego azotem wprowadza się 900 ml toluenu zawierającego poniżej 20 ppm zanieczyszczeń tlenowych. Przez reaktor przepuszcza się strumień gazowej mieszaniny α -olefin z szybkością 60 NI/h. Skład mieszaniny odpowiada stosunkowi molowemu etylenu do propylenu wynoszącemu 1:2. Po schłodzeniu reaktora do $-20^{\circ}C$ wprowadza się 0,01 mola $Al(C_2H_5)_2Cl$, a następnie 0,003 mola $VOCl_3$ i jednocześnie dodaje się 100 ml 5% roztworu N-winylokarbazolu w toluenie. Po 30 minutach reakcję przerywa się i dodaje metanol. Po przemyciu metanolem produkt suszy się w próżni. Otrzymany kopolimer w ilości 50 g

posiada graniczną liczbę lepkościową (η)=1,4. Liczba bromowa otrzymanego kopolimeru wynosi 14,1, wskazując na niski stopień nienasycenia kopolimeru. Otrzymany produkt posiada wytrzymałość 20 kG/cm² i gęstość 0,892 g/cm³.

Przykład II. Kopolimeryzację przeprowadza się w warunkach jak w przykładzie I, tylko że przed wprowadzeniem katalizatora rozpoczyna się wprowadzenie N-winylokarbazolu. Cały czas utrzymuje się temperaturę -10°C. Reakcję przerywa się, dodaje metanol po 15 minutach. Otrzymuje się 20 g kopolimeru, posiadającego wytrzymałość 20 kG/cm² i gęstość 0,889 g/cm³.

Przykład III. Warunki jak w przykładzie I, tylko że zmieniony jest stosunek molowy etylenu z propylenem na 1:3. Reakcję przerywa się po 20 minutach i dodaje metanol. Wyszuszony produkt waży 34 g, posiada wytrzymałość 22 kG/cm² i gęstość 0,884 g/cm³. Liczba bromowa otrzymanego kopolimeru wynosi 12,5.

Przykład IV. Warunki jak w przykładzie I, tylko że stosuje się mieszaninę rozpuszczalników

n-heptanu i toluenu w stosunku 1:3 i prowadzi się nasycanie mieszaniną α -olefin w ciągu 5 minut przed wprowadzeniem katalizatora. Reakcję przerywa się po 30 minutach dodaje metanol. Wyszuszony produkt w ilości 42 g posiada gęstość 0,890, wytrzymałość 21 kG/cm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych, kauczukopodobnych, nienasyconych kopolimerów α -olefin z pochodnymi N-winyłowymi w obecności katalizatorów metaloorganicznych **znamienny tym**, że jako pochodną N-winyłową stosuje się N-winylokarbazol.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję kopolimeryzacji prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego, rozpuszczającego N-winylokarbazol i α -olefiny, w temperaturze od -20°C do +40°C.