



# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 45907

Kl. 39 <sup>63,1/12</sup>

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

### Sposób polimeryzowania butadienu do cis — 1,4 polibutadienu

Patent trwa od dnia 30 lipca 1960 r.

Pierwszeństwo: 3 sierpnia 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu regulowania ciężaru cząsteczkowego cis — 1,4 polibutadienu otrzymanego przy zastosowaniu katalizatorów opartych na jednohaloidkach dwualkiloglinu i związkach metali należących do grupy VIII układu periodycznego, a w szczególności kobaltu, w obecności mieszaniny rozpuszczalników, składającej się co najmniej z jednego węglowodoru alifatycznego i jednego aromatycznego.

Sposoby polimeryzowania butadienu z takimi katalizatorami są znane. Jednakże takie procesy, które prowadzi się stosując monomer wolny od substancji zdolnych do rozłożenia katalizatora i w obecności aromatycznego rozpuszczalnika, ściślej benzenu, dają polimery, których ciężary cząsteczkowe mają tendencję do stałego zwiększania się, gdy polimeryzacja postępuje naprzód, aż do osiągnięcia bardzo wysokich wartości (500.000 lub więcej).

Cis — 1,4 polibutadieny mające tak wysoki ciężar cząsteczkowy wymagają przy zastosowaniu

ich w produkcji wyrobów elastycznych raczej długiego okresu obróbki w mieszałniku (rzędu godzin), z wynikającym z tego znacznym zużyciem siły, ponieważ polimery te w porównaniu z naturalnym kauczukiem, ulegają z trudnością degradacji.

Wiadomo, że w obecności wyżej wspomnianych katalizatorów otrzymuje się polimery butadienu bogate w jednostki cis — 1,4, jeżeli polimeryzację prowadzi się w obecności rozmaitego rodzaju rozpuszczalników, np. węglowodorów aromatycznych i alifatycznych lub ich mieszanin.

Nie było wiadomo jednakże i nie można było przewidzieć, że przez zmianę stosunku rozpuszczalnika aromatycznego do alifatycznego, średni ciężar cząsteczkowy otrzymanego polibutadienu będzie można zmieniać.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że średni ciężar cząsteczkowy polibutadienu można regulować w bardzo szerokich granicach, przez zmianę stosunku objętościowego między węglowodorem aro-

matycznym i alifatycznym w mieszaninach stosowanych jako rozpuszczalnik podczas polimeryzacji.

Ponadto stwierdzono, że wpływ działania mieszaniny rozpuszczalników na ciężar cząsteczkowy nie zależy od stosowania specjalnych rodzajów związków alifatycznych lub aromatycznych, lecz tylko od ilości jednego składnika w stosunku do ilości drugiego składnika mieszaniny. Im wyższy jest udział składnika alifatycznego w stosunku do składnika aromatycznego w mieszaninie, tym niższa jest średnia wartość ciężaru cząsteczkowego otrzymanego polimeru. Według wynalazku stosunek objętościowy rozpuszczalnika aromatycznego do alifatycznego utrzymuje się wyższy niż 70:30.

Jako rozpuszczalnik alifatyczny może być stosowany każdy rodzaj alifatycznego rozpuszczalnika nie ulegającego polimeryzacji w warunkach procesu, pod warunkiem, że miesza się on ze składnikiem aromatycznym. Jako składnik alifatyczny można np. stosować butan, pentan, eter naftowy, heptan, izooktan itd.

Jako składnik aromatyczny można stosować benzen, toluen lub wyższe homologi. Jednakże najkorzystniej stosuje się benzen, ponieważ ma niską temperaturę wrzenia i wskutek tego łatwiej go regenerować.

Otrzymany wynik z zastosowania mieszanego rozpuszczalnika jasno wskazują krzywe na fig. 1; ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru wyrażony w tysiącach znajduje się na osi rzędnych, a ciężar w gramach na osi odciętych.

Krzywe przedstawiają jak ciężar cząsteczkowy cis - 1,4 polibutadienu, otrzymanego przy stosowaniu rozpuszczalnika benzenowego (krzywa a) lub mieszanin benzenu i pentanu w różnym składzie (krzywa b: 70% benzenu + 30% pentanu, krzywa c: 60% benzenu + 40% pentanu, krzywa d: 50% benzenu + 50% pentanu, przy czym wartości wykazano jako objętościowe) zmieniają się gdy polimeryzacja posuwa się naprzód.

Dane eksperymentalne procesów polimeryzacji, do których odnoszą się krzywe fig. 1 są podane w tablicy 1 (patrz przykład I).

W przypadku stosowania samego benzenu ciężar cząsteczkowy wzrasta w sposób ciągły w miarę posuwania się polimeryzacji naprzód, przy stosowaniu natomiast mieszaniny benzenu i pentanu otrzymuje się inne wyniki.

Stosując jako rozpuszczalnik mieszaniny benzenu z pentanem lub butanem, ciężar cząstecz-

kowy polimeru w miarę postępu polimeryzacji szybko osiąga praktycznie stałą wartość, która zależy od stosunku benzenu do pentanu; im wyższa jest ilość składnika alifatycznego w mieszaninie tym wartość ta, jest niższa.

Przez zmianę stosunku objętościowego węgłowodoru aromatycznego do alifatycznego można także regulować średni ciężar cząsteczkowy cis - 1,4 polibutadienu otrzymanego z katalizatorami opartymi na jednohaloidkach dwualkiloglinu i związkach niklu.

Ważną i nieoczekiwaną postacią wynalazku jest fakt, że otrzymane polimery mają niską dyspersję ciężarów cząsteczkowych.

Dyspersję polimeru mierzy się na ogół za pomocą stosunku  $\frac{M_w}{M_n}$  pomiędzy średnim ciężarem

cząsteczkowym i średnią liczbą ciężaru cząsteczkowego i wartość ta wynosi 1 w przypadku monodispersyjnych polimerów.

Otrzymane za pomocą sposobu według wynalazku produkty wykazują wartość  $\frac{M_w}{M_n} = 1 - 1,2$

i to wskazuje na to, że dyspersja jest bardzo wąska.

Dalszą korzyść wynalazku stanowi fakt, że jako składnik alifatyczny w mieszanym rozpuszczalniku można stosować niskowrzący węglowódor np. etan, propan lub butan, który można łatwo regenerować. Regeneracja rozpuszczalnika stanowi godny uwagi wydatek w ogólnej ekonomice procesu polimeryzacji.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Stosuje się reaktor szklany na 500 ml, zaopatrzony w mieszadło i wkraplacz. Wszystkie operacje prowadzi się w nieobecności powietrza i wilgoci.

Roztwór katalizatora wytwarza się we wkraplaczu stosując 50 ml rozpuszczalnika aromatycznego, 2,2 mg dwuacetyloacetonianu kobaltu (odpowiadającego 0,5 mg Co) i 1,5 ml  $Al/C_2H_5/2Cl$ .

Pozostała część aromatycznego rozpuszczalnika, rozpuszczalnik alifatyczny (w całości 200 ml) i 25 g butadienu umieszcza się w reaktorze.

Po dojrzwaniu w ciągu 30 minut wprowadza się roztwór katalizatora z wkraplacza do reaktora i polimeryzacja zaczyna się. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 0 - 4°C. W regularnych odstępach czasu usuwa się z reaktora część cieczy reakcyjnej i oznacza się w niej za-

wartość polimeru przez koagulację i przemycie metanolem, następnie wysuszenie w próżni w temperaturze pokojowej.

Z ciężaru polimeru, znajdującego się w każdej próbce można wyliczyć całą ilość polimeru jaka byłaby obecna w warunkach początkowej objętości. Następnie oznacza się ciężar cząsteczkowy otrzymanego suchego polimeru w każdej próbce za pomocą wiskozymetru.

W tablicy 1 są umieszczone wyniki otrzymane przy stosowaniu benzenu jako składnika rozpuszczalnika aromatycznego i butanu lub pentanu jako składnika rozpuszczalnika alifatycznego. W tablicy 2 znajdują się wyniki otrzymane przy stosowaniu toluenu i heptanu lub pentanu. Także w tym przypadku można zaobserwować, że ze wzrostem udziału procentowego alifatycznego rozpuszczalnika powyżej około 20% ciężar cząsteczkowy szybko osiąga praktycznie stałą wartość, podczas gdy jeśli procent ten jest niższy od około 20% zachodzi pośrednie zachowanie pomiędzy tym, gdy operuje się samym alifatycznym rozpuszczalnikiem a takim, jakie występuje jeśli operuje się mieszaniną bogatszą w alifatyczny rozpuszczalnik.

Zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego występuje w rzeczywistości w porównaniu z ciężarem cząsteczkowym otrzymanym, gdy operuje się z rozpuszczalnikiem aromatycznym lecz ciężar ten wzrasta znacznie, gdy polimeryzacja postępuje naprzód.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I stosując katalizator otrzymany z 3 mg dwuacetyloacetonianu niklu i 2 cm<sup>3</sup> Al/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/Cl oraz mieszaninę rozpuszczalnika, składającą się z 70% benzenu i 30%

pentanu i z 50% benzenu i 50% pentanu objętościowo.

Wyniki podaje tablica 3.

Z przykładów i tablic jasne jest, że przez zmienianie stosunku węglowodoru aromatycznego do alifatycznego można otrzymywać produkty o pożądanym średnim ciężarze cząsteczkowym w porównywalnie szerokim zakresie.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania butadienu do cis-1,4 polibutadienu o ciężarze cząsteczkowym poniżej 150.000, za pomocą katalizatora składającego się z jednohaloidku dwualkiloglinu i związku kobaltu lub niklu, w obecności mieszaniny rozpuszczalników, zawierającej co najmniej jeden węglowódor aromatyczny i jeden węglowódor alifatyczny, znamienny tym, że stosunek objętościowy rozpuszczalnika aromatycznego do alifatycznego utrzymuje się wyższy niż 70:30.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako węglowódor alifatyczny stosuje się butan, pentan, eter naftowy, heptan albo izooktan.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako węglowódor aromatyczny stosuje się benzen lub toluen.

Montecatini Società  
Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy

T a b l i c a 1

| Proces<br>Nr | Rozpusz-<br>czalnik aro-<br>matyczny<br>– benzen<br>% obje-<br>tościowo | Rozpu-z-<br>czalnik<br>alifatyczny<br>% obje-<br>tościowo | Ilość i ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru w podanym czasie<br>mierzonym od rozpoczęcia polimeryzacji |                             |          |                             |           |                             |                       |                             |           |                             |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
|              |                                                                         |                                                           | 30 minut                                                                                                    |                             | 45 minut |                             | 1 godzina |                             | 1 godzina<br>30 minut |                             | 2 godziny |                             |
|              |                                                                         |                                                           | g                                                                                                           | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g        | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g                     | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy |
|              |                                                                         |                                                           |                                                                                                             |                             |          |                             |           |                             |                       |                             |           |                             |
| 1*)          | 100                                                                     | –                                                         | 6.5                                                                                                         | 448.000                     | 8.55     | 500.000                     | 11.3      | –                           | 16.4                  | –                           | –         | –                           |
| 2            | 70                                                                      | pentan 30                                                 | 10.4                                                                                                        | 218.000                     | 14.5     | 226.000                     | 18.0      | 222.000                     | –                     | –                           | –         | –                           |
| 3            | 60                                                                      | pentan 40                                                 | 6.6                                                                                                         | 124 0 0                     | 9.4      | 130.000                     | 12.6      | 131.000                     | 16                    | 134.000                     | 18        | 136.000                     |
| 4            | 50                                                                      | pentan 50                                                 | 6.4                                                                                                         | –                           | 9.1      | 79.000                      | 11.4      | 80.000                      | 14.5                  | 81.000                      | 16.8      | 81.000                      |
| 5            | 60                                                                      | butan 40                                                  | 6.3                                                                                                         | 121.000                     | 9.3      | 127.000                     | 12        | 127.000                     | 15.5                  | 150.000                     | 17.3      | –                           |

\*) Użyto ilość katalizatora odpowiadającą połowie ilości stosowanej w następnych procesach.

T a b l i c a 2

| Proces<br>Nr | Rozpusz-<br>czalnik aro-<br>matyczny<br>— toluen<br>% objętoś-<br>ciowo | Rozpuszczalnik<br>alifatyczny<br>% objętościowo | Ilość i ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru w podanym czasie<br>mierzanym od rozpoczęcia polimeryzacji |                             |           |                             |                       |                             |           |                             |                       |                             |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
|              |                                                                         |                                                 | 30 minut                                                                                                    |                             | 1 godzina |                             | 1 godzina<br>30 minut |                             | 2 godziny |                             | 2 godziny<br>30 minut |                             |
|              |                                                                         |                                                 | g                                                                                                           | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g                     | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g                     | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy |
| 1            | 100                                                                     | —                                               | 3,85                                                                                                        | 252,000                     | 7         | 334,000                     | 9,1                   | 390,000                     | 10,8      | 430,000                     | —                     | —                           |
| 2            | 87,5                                                                    | heptan 12,5                                     | 1,8                                                                                                         | 206,000                     | 3,9       | 276,000                     | 5,35                  | 302,000                     | 6,8       | 310,000                     | 8,5                   | 332,000                     |
| 3            | 75                                                                      | heptan 25                                       | 2,2                                                                                                         | —                           | 4,35      | 175,000                     | 6,5                   | 174,000                     | 7,8       | 176,000                     | 10                    | 171,000                     |
| 4            | 50                                                                      | heptan 50                                       | 1                                                                                                           | 65,000                      | 3         | 81,500                      | 4,85                  | 89,000                      | 6,6       | 90,000                      | 8,1                   | 96,000                      |
| 5            | 50                                                                      | pentan 50                                       | —                                                                                                           | 66,000                      | 1,22      | 85,000                      | —                     | 100,000                     | 3,6       | 107,000                     | —                     | 110,000                     |

T a b l i c a 3

| Proces<br>Nr | Rozpusz-<br>czalnik aro-<br>matyczny-<br>-benzen<br>% objętoś-<br>ciowo | Rozpuszczalnik<br>alifatyczny-<br>pentan<br>% objętościowo | Ilość i ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru w podanym czasie<br>mierzanym od rozpoczęcia reakcji |                             |           |                             |           |                             |           |                             |           |                             |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
|              |                                                                         |                                                            | 30 minut                                                                                              |                             | 1 godzina |                             | 2 godziny |                             | 3 godziny |                             | 4 godziny |                             |
|              |                                                                         |                                                            | g                                                                                                     | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy | g         | ciężar<br>cząstecz-<br>kowy |
| 1            | 70                                                                      | 30                                                         | 4                                                                                                     | 21.000                      | 7.2       | 20.000                      | 13.3      | 20.000                      | 18        | —                           | 21.7      | 23.000                      |
| 2            | 50                                                                      | 50                                                         | 3.5                                                                                                   | 10.000                      | 6.5       | 16.000                      | 12.4      | 15.000                      | 16.7      | 15.000                      | 19        | —                           |

