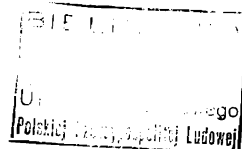


C08d 1/14



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44994

Kl. 39 ^{63, 1/14} ~~2, 15/65~~

Montecatini Società Generale per l' Industria Mineraria e Chimica
Mediolan, Włochy

Sposób polimeryzacji 1,3 – butadienu

Patent trwa od dnia 20 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 26 listopada 1958 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia polimeryzacji 1,3 – butadienu w celu otrzymania wartościowych polimerów, o wysokiej zawartości produktu o strukturze cis – 1,4.

Było już opisane zastosowanie katalizatorów opartych na metalach z VIII grupy układu okresowego, szczególnie kobaltie i jednohalogenkach alkiloglinu do polimeryzacji butadienu w celu otrzymania polimerów zasadniczo składających się z postaci cis – 1,4 i odznaczających się wartościowymi właściwościami elastycznymi.

W szczególności znane jest stosowanie związków metali z grupy VIII, rozpuszczalnych w rozpuszczalniku stosowanym do reakcji. Różne związki metali i związki kompleksowe metali należących do VIII grupy, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach, które można stosować w polimeryzacji, są odpowiednie do tego celu.

Za pomocą tego sposobu katalizator wytwarza

się natychmiast przez reakcję haloidku dwu-alkiloglinu i związku metali z grupy VIII (w przeciwieństwie do tego co zachodzi, gdy wychodzi się z nierozpuszczalnych związków metali z grupy VIII, w którym to przypadku obserwuje się pewien okres indukcji w reakcji prowadzącej do wytworzenia katalizatora, przez co reakcja zachodzi w ciągu pewnego okresu czasu).

Możliwość wykorzystania znanej ilości katalizatora odpowiedniej do rozpoczęcia polimeryzacji jest pożyteczna, o ile odnosi się do regulowania średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru.

W przypadku polibutadienu, otrzymanego za pomocą tego rodzaju katalizatorów, ciężar cząsteczkowy zależy głównie od ilości stosowanego katalizatora i od ilości polimeryzowanego monomeru. Ciężar cząsteczkowy zmienia się oczywiście w odwrotnym stosunku do ilości uży-

tego katalizatora (metal z grupy VIII) i wzrasta proporcjonalnie do ilości spolimeryzowanego butadienu.

Podczas procesu polimeryzacji stwierdzono wskutek tego, że ciężar cząsteczkowy polimeru wzrasta regularnie w miarę zachodzącej reakcji.

Ta właściwość procesu polimeryzacji dostarcza prostego sposobu regulowania ciężaru cząsteczkowego, przy czym to regulowanie jest bardzo ważne, ponieważ liczne właściwości mechaniczne i technologiczne polimeru, posiadającego znaczne zastosowania praktyczne jako elastomer, zależą od jego ciężaru cząsteczkowego.

Regulowanie ciężaru cząsteczkowego oparte na ilości wprowadzonego katalizatora, daje zadowalające wyniki, jednakże tylko wtedy, gdy stosuje się do polimeryzacji bardzo czysty produkt wyjściowy. Rzeczywiście wrażliwość katalizatora na liczne związki jest bardzo znaczna i małe ilości powietrza, wody, alkoholu, aldehydów, kwasów, w ogóle utlenionych produktów wielu związków sulfonowanych i acetylenowych wystarcza do częściowego zniszczenia lub odaktywnienia katalizatora. Wskutek tego tylko część wprowadzonego katalizatora pozostaje aktywna i otrzymany przeciętny ciężar cząsteczkowy polimeru różni się bardzo od zamierzonego.

Nawet bardzo małe ilości zanieczyszczeń adsorbowanych na ścianach reaktora powodują odaktywnienie części katalizatora i wywołują powyższe niedogodności. Te niedogodności, których z trudem unika się w procesie laboratoryjnym, stają się praktycznie nie do uniknięcia w skali przemysłowej. W dodatku oczyszczanie produktów wyjściowych w celu osiągnięcia stopnia czystości odczynników laboratoryjnych pociąga za sobą zbyt duże koszty.

Obecnie stwierdzono, i to jest przedmiotem wynalazku, że w polimeryzacji butadienu za pomocą wyżej wymienionych katalizatorów, można regulować dowolnie wysokość ciężaru cząsteczkowego polimeru w obrębie pewnych granic, niezależnie od ilości stosowanego katalizatora, i ilości przekształcanego monomeru i wskutek tego niezależnie także od obecności małych ilości zanieczyszczeń, które mogłyby zmniejszyć aktywność katalizatora, przez dodanie do polimeryzacji szeregu różnych związków, które z innego punktu widzenia nie mają wpływu na układ katalityczny lub na właściwości oraz na ciężar cząsteczkowy otrzymywanego polimeru.

Sposób według wynalazku polega na wy-

ważaniu polimerów 1,3 — butadienowych, o wysokim ciężarze cząsteczkowym i zasadniczo o budowie cis — 1,4, przez polimeryzowanie w obecności rozpuszczalnego katalizatora, otrzymywanego ze związków alkilometali i związków metali lub związków kompleksowych metali z grupy VIII układu periodycznego, przy czym polimeryzację przeprowadza się w obecności α — olefinu lub niesprzężonego α — dwuolefinu.

Substancjami zdolnymi do wywołania tej reakcji są: liczne nienasycone węglowodory, które albo w bardzo małym stopniu, albo w ogóle nie polimeryzują do wysokocząsteczkowych polimerów z wyżej wymienionymi katalizatorami, mianowicie z etylenem, wyższymi α — olefinami, szczególnie z propylenem i butenem — 1 i niektórymi niesprzężonymi dwuolefinami, specjalnie z posiadającymi liczne podwójne wiązania, w szczególności allenami (propadien) i ich pochodnymi, takimi jak 1,2 — butadien, etyloallen i inne wyższe homologi.

Aktywność zmienia się w widoczny sposób, w zależności od zastosowania tego czy innego związku, lecz dla każdego związku jest ona w przybliżeniu proporcjonalna do jego stężenia w cieczy układu polimeryzacyjnego.

Można przyjąć, że te związki działają przez przemieszczenie z katalizatorów powiększającego się łańcucha polimeryzowanego butadienu, a wskutek tego spowodowanie zapoczątkowania nowego łańcucha. Średnia częstotliwość tych przemieszczeń określa ciężar cząsteczkowy otrzymywanych polibutadienów i zależy od stężenia i właściwości dodawanego związku. Z tego wynika, że przeciętny ciężar cząsteczkowy polibutadienu można ustalić ze znaczną dokładnością przez dodawanie odpowiedniego produktu w danym stosunku molowym względem butadienu. Warunki reakcji, to znaczy ilość stosowanego katalizatora i przemiana monomeru musi być oczywiście ustalona w taki sposób, żeby prowadziły teoretycznie do polimeru o ciężarze cząsteczkowym znacznie większym od tego, do którego się dąży przez dodawanie wchodzącego w grę produktu. Działanie wywierane przez ten produkt polega w rzeczywistości tylko na zmniejszeniu ciężaru cząsteczkowego, który byłby normalnie oczekiwany, przy użyciu tej ilości katalizatora i stopnia osiągniętej przemiany.

W związku ze stopniem aktywności różnych związków obserwuje się, że spośród olefinów największą aktywność wykazuje etylen. Ta aktywność zmniejsza się stopniowo, lecz szyb-

ko ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego stosowanego olefinu. Olefiny o więcej niż 4 atomach węgla wykazują bardzo niską aktywność, dochodzącą aż do obniżenia ciężaru cząsteczkowego polimeru. Najbardziej aktywnym związkiem z wyżej wymienionych okazuje się, że jest alien, którego działanie jest widoczne z niżej podanych przykładów i którego aktywność przejawia się nawet w bardzo małych stężeniach.

Jeżeli polimeryzacja przebiega w obecności jednego z wyżej wymienionych związków stwierdzono, że zmiana przeciętnego ciężaru cząsteczkowego polimeru z czasem jest bardzo różna od zmiany występującej w nieobecności tych związków. Podczas gdy istotnie w nieobecności tych związków ciężar cząsteczkowy polibutadienu wzrasta regularnie w miarę postępującej naprzód polimeryzacji, w obecności etylenu i innych wyżej wymienionych związków, ciężar cząsteczkowy polimeru w całym procesie początkowo wzrasta a następnie ustala się i pozostaje na takim samym poziomie aż do zakończenia polimeryzacji. W ostatnim stadium procesu obserwuje się nawet tendencję do obniżenia, co jest spowodowane faktem, że w miarę zachodzącej polimeryzacji butadienu stosunek butadienu do dodanej substancji regularnie zmniejsza się.

Ponieważ ciężar cząsteczkowy w procesie polimeryzacji zależy głównie od stosunku molowego butadienu i dodawanego związku w fazie ciekłej (oprócz właściwej aktywności związku) więc dla każdego ze związków wchodzących w grę można przygotować doświadczalny wykres, w którym ciężar cząsteczkowy byłby funkcją stosunku butadienu do dodawanego związku.

W ten sposób przez odpowiednie regulowanie tego stosunku można otrzymywać dowolnie pożądany ciężar cząsteczkowy w sposób powtarzalny, w praktyce niezależnie od stosowanej ilości katalizatora i od stopnia przemiany.

Dodawanie etylenu, allenu lub innych z wyżej wymienionych związków można stosować jednocześnie z wprowadzaniem butadienu lub oddzielnie albo przed dodaniem roztworu związku metalu z grupy VIII (szczególnie związku kobaltowego) do jednochlorku dwualkiloglinu lub po, wytworzeniu katalizatora.

Dodawanie można również przeprowadzać po rozpoczęciu polimeryzacji, w tym przypadku zachodzi od chwili dodania działanie zmniejszania się ciężaru cząsteczkowego i ciężar cząsteczkowy polimeru jest nieznacznie wyższy

od ciężaru polimeru, który byłby otrzymany przez wprowadzanie tego związku na samym początku. Przez prowadzenie w ten sposób procesu osiąga się znaczne zmniejszenie ilości niskocząsteczkowych polimerów w produkcie.

Procent dodawanego związku może się zmieniać w bardzo szerokich granicach w zależności od pożądanej przeciętnej wartości ciężaru cząsteczkowego.

Ponieważ, jak stwierdzono powyżej, skuteczność regulowania ciężaru cząsteczkowego polimeru zmienia się bardzo w zależności od takiego czy innego związku dodawana ilość w celu otrzymania ciężaru cząsteczkowego o danej wartości również odpowiednio się zmienia.

W praktyce w celu otrzymania pożądanych wyników w otrzymywaniu właściwego ciężaru cząsteczkowego są następujące najniższe stosunki molowe, niezbędne w fazie ciekłej, między różnymi związkami i butadienem:

dla etylenu	1 : 500
dla propylenu	1 : 10
dla butadienu — 1	1 : 5
dla 1,2 — butadienu	1 : 25 000
dla allenu	1 : 50 000

Górna granica różnych stosunków odpowiednio się zmienia i wybór jej zależy od żadanego przeciętnego ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Stosowane w sposobie według wynalazku katalizatory są oparte na rozpuszczalnych związkach metali i związkach kompleksowych metali, należących do VIII grupy układu periodycznego i związkach alkilometali.

Jednym z najkorzystniejszych katalizatorów, wskutek łatwego i prostego sposobu wytwarzania go, jest katalizator oparty na kompleksowym związku chlorku kobaltowego z pirydyną i chlorku dwualkiloglinowego. W podanych dalej przykładach stosuje się tylko ten katalizator.

Jednakże proces można prowadzić z pomocą każdego innego rozpuszczalnego katalizatora, opartego na organicznych lub nieorganicznych związkach metali należących do grupy VIII układu periodycznego, szczególnie kobaltu i niklu i związkach alkilometalu, odpowiednich do otrzymywania polimerów butadienowych o bardzo wysokiej zawartości makrocząsteczek posiadających budowę cis — 1,4, krystalizujących w temperaturze pokojowej przy rozciąganiu.

Polibutadien otrzymany w obecności jednego z tych związków zawsze wykazuje bardzo wysoką zawartość budowy cis — 1,4 i z tego względu nie różni się zasadniczo od otrzymywanego w poprzednio opisanych warunkach.

Jednakże, przy poddawaniu polibutadienów otrzymywanych sposobem według wynalazku ułastycznianiu, stwierdzono, że ich zdolność do obróbki jest znacznie lepsza w porównaniu do polimerów, posiadających taki sam ciężar cząsteczkowy i taką samą ilość budowy cis — 1,4, otrzymywanych sposobami poprzednio opisanymi, które można tylko z wielkimi trudnościami kalandrować.

Polimer otrzymywany w obecności etylenu i innych wyżej wymienionych związków, przy zachowaniu takich samych innych właściwości, można wytwarzać w czasie krótszym od połowy czasu wymaganego dla otrzymania polimerów dotychczas znanymi sposobami.

Przykład I. 1 litr bezwodnego benzenu, jednochlorek dwuetyloglinu, chlorek kobaltowy w postaci roztworu benzenowego związku kompleksowego chlorku kobaltowego i pirydyny, w stężeniu 0,124 g na litr i butadien (Phillips rubber — grade) wprowadza się w ilościach podanych w tablicy 1, do 3 — litrowego, z nierdzewnej stali autoklawu, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz do krążenia cieczy oziębiającej. Następnie wprowadza się do autoklawu pewną ilość etylenu, mierząc ją za pomocą zmiany ciśnienia w autoklawie, oznaczonego manometrem rtęciowym.

Mieszanina reaguje w temperaturze 15°C w ciągu kilku godzin, w trakcie mieszania, po czym polimeryzację zatrzymuje się wprowadzając do autoklawu 50 cm³ metanolu.

Polimer odzyskuje się z masy reakcyjnej przez wytrącenie metanolem, przemycie metanolem, wysuszenie w próżni w temperaturze 40°C. Oznacza się zawartość budowy cis — 1,4 i lepkość właściwą.

Skład polibutadienu z punktu widzenia rozdzielenia w postaci stereolizomeryczne trans — 1,4, cis — 1,4 i 1,2 oznacza się badaniem w podczerwieni stałego polimeru w kształcie płytek. Gęstość optyczną oznacza się metodą podstawowej linii widma przy 10,36 mikronach dla nienasyżenia trans, przy 11,00 mikronach dla nienasyżenia winylowego i 13,6 mikronach dla nienasyżenia cis.

Stosowane współczynniki natychmiastowej cząsteczkowej ekstrakcji są: 10,6 i 12 w stosunku do trans — 1,4, cis — 1,4 i wiązań 1,2. Lepkość właściwą oznacza się w roztworach polibutadienu w toluenie, w temperaturze 26°C za pomocą viskozymetru Bischoffa. Ciężar cząsteczkowy wylicza się z lepkości właściwej za pomocą wzoru:

$$[\eta] = 1,53 \times 10^{-4} M^{0,8}$$

(Johnson i Wollfangel Ind. Chem. Eng. 44, 752 (1952).

Ilość stosowanych reagentów, czas reakcji i właściwości otrzymywanych polibutadienów znajdują się na tablicy 1, z której wynika jasno, że ciężar cząsteczkowy obniża się, jeśli wzrasta ilość etylenu, ponieważ w obecności tego olefinu jest on zawsze niezależny od ilości stosowanego katalizatora i ilości przekształconego monomeru.

Stosowane ilości różnych reagentów, czas zachodzenia reakcji i właściwości otrzymywanych polibutadienów przedstawia tablica 2, z której wynika, że ciężar cząsteczkowy zmniejsza się podczas gdy zwiększa się ilość etylenu, przy czym w obecności tego olefinu ciężar cząsteczkowy jest prawie niezależny od ilości użytego katalizatora i od ilości przekształconego monomeru.

Tablica 1

Warunki reakcji (c)							Własności polimeru			
Proces Nr	Czas	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl mole	CoCl ₂ milimole	Ciśnienie etylenu mm Hg	Butadien g	Stosunek mowy etylenu do butadienu w fazie ciekłej	Ciężar g	Zawartość cis—1,4 %	[η]	Ciężar cząsteczkowy
8	3	0.036	0.0617	38.5	100	1/271	95.5	93.6	4.70	415.000
9	3	0.036	0.0925	44	99	1/219	77.5	95.7	4.47	387.000
10	3	0.025	0.0925	54	102	1/163	97.5	95.4	4.26	366.000
11	3	0.025	0.077	75	99	1/97	80	94.5	3.90	330.000
12	3	0.025	0.1155	120	101	1/51	94	95.4	2.90	227.000
13	4	0.030	0.077	164	99	1/34	78	93.1	2.45	185.000
14	4	0.030	0.077	215	101	1/24	47.5	94.6	2.07	147.000
15	4	0.030	0.166	215	100	1/24	90	95.0	2.02	145.000
16	5	0.025	0.0923	321	101	1/16	91.7	93.6	1.78	123.000
17	5	0.025	0.1155	835	102	1/5.4	81	95.6	1.18	74.000

(c) Wszystkie procesy przeprowadzono w 1000 cm³ benzenu w temperaturze 15°C.

Przykład II. Przeprowadza się dwa procesy w autoklawie, stosowanym w poprzednim przykładzie, wprowadzając do niego w warunkach już opisywanych 1000 cm³ benzenu, 2,4 g/0,02 mola (Al/C₂H₅)₂Cl i 0,0116 g/0,09 mili-mola) CoCl₂ w postaci roztworu benzenowego związku kompleksowego chlorku kobaltowego i pirydyny.

W pierwszym z tych procesów dodaje się 101 g butadienu (Phillips rubber — grade), a do drugiego 102 g butadienu, tego samego rodzaju oraz 107 g propylenu.

Po mieszanii w ciągu 3 godzin w temperaturze 15°C polimeryzację zatrzymuje się przez wprowadzenie do autoklawu 50 cm³ metanolu. Polimer wytrąca się, myje i suszy w sposób opisany w poprzednim przykładzie.

W tablicy 2 podane są właściwości otrzymanych polibutadienów. Jest jasne, że polimery otrzymane w obecności propylenu mają wyraźnie niższy ciężar cząsteczkowy. Badanie tego polimeru w podczerwieni nie ujawnia obecności dostrzegalnych ilości polipropylenu.

Tablica 2

Nr procesu	Właściwości polimeru			
	Ciężar g	zawartość cis — 1,4 %	[η]	Ciężar cząsteczki kowy
18 (Tylko butadien)	100	93,2	3,70	528000
19 (z dodatkiem propylenu)	99	93,6	8,80	216000

Przykład III. Przeprowadza się dwa procesy polimeryzacji, w autoklawie, stosowanym w poprzednich przykładach, w takich samych warunkach, stosując 1000 cm³ benzenu, 2,4 g (0,02 mola/Al/C₂H₅)₂Cl 0,011 g/0,085 mili-mola) CoCl₂ w postaci roztworu benzenowego związku kompleksowego CoCl₂ i pirydyny.

W pierwszym z tych dwóch procesów stosuje się 99 g butadienu, a w drugim 100 g buta-

dienu i 195 g butenu — 1. Po polimeryzacji w temperaturze 15°C w ciągu 3 godzin, podczas mieszania rozkłada się katalizator przez wprowadzenie do autoklawu 50 cm³ metanolu. Otrzymany polimer wytrąca się, myje i suszy, jak opisano poprzednio.

Z tablicy 3, w której podane są właściwości otrzymanego produktu można zauważyć, że polibutadien wytworzony w obecności butenu — 1 posiada ciężar cząsteczkowy wyraźnie znacznie niższy. Badanie w podczerwieni tego polimeru nie wykazuje obecności dających się zauważyć ilości polibutenu — 1.

Tablica 3

Nr procesu	Właściwości polimeru			
	Ciężar g	cis-1,8%	[η]	Ciężar cząsteczki kowy
20 (sam butadien)	98	94,4	6,03	570000
21 (z dodatkiem butenu — 1)	94,8	95,3	2,85	221000

Przykład IV. W autoklawie stosowanym w poprzednich przykładach i przy zastosowaniu tego samego sposobu przeprowadza się szereg procesów odznaczających się tym, że wprowadza się do autoklawu razem z butadienem małą ilość allenu, mieszanego w stanie gazowym za pomocą biurety. Po reakcji w temperaturze 15°C w ciągu 2½ godziny katalizator rozkłada się przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu do autoklawu. Po wytrąceniu, myciu i suszeniu w zwykły sposób oznacza się lepkości właściwe polibutadienów i poddaje się polibutadieny badaniu w podczerwieni.

W tablicy 4 podane są stosowane ilości różnych reagentów i właściwości otrzymanych polibutadienów. Widoczne jest zjawisko wywołane przez allen obniżenia ciężaru cząsteczkowego.

Tablica 4

W a r u n k i r e a k c j i (o)					Właściwości polimeru			
Proces Nr	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl mole	CoCl ₂ millimole	Allen cm ³	Butadien g	ciężar g	zawartość cis—1,4	[η]	ciężar cząsteczkowy
22	0.036	0.077	0	103	101	93.8	6.60	640.000
23	0.036	0.077	5	102	95.5	94.0	4.37	379.000
24	0.036	0.077	9	99	96.7	95.1	4.09	349.000
25	0.036	0.077	27	100	92.6	94.9	2.85	221.000
26	0.036	0.0923	60	99	93.5	94.2	1.90	132.000
27	0.036	0.1155	90	99	96.8	95.3	1.46	96.000

(o Wszystkie procesy przeprowadzano w temperaturze 15°C, w ciągu 2½ godz. w 1000 cm³ benzenu.

Przykład V. W autoklawie, stosowanym w poprzednich przykładach i przy użyciu tego samego sposobu, przeprowadza się szereg procesów polimeryzacji przez wprowadzenie do autoklawu, razem z 1,3 — butadienem małej ilości 1,2 — butadienu, mierzonego w stanie gazowym za pomocą biurety. Po reakcji w temperaturze 15°C, w ciągu 2½ godziny rozkłada się katalizator przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu do autoklawu.

Po wytrąceniu, myciu i suszeniu w zwykły sposób, oznacza się lepkość właściwą otrzymanego polibutadienu i polimer poddaje się badaniu w podczerwieni.

Tablica 5 podaje stosowane ilości różnych reagentów i właściwości otrzymanych polibutadienów; widoczne jest obniżenie ciężaru cząsteczkowego wywołane obecnością 1,2 — butadienu.

Tablica 5

Proces Nr	Warunki reakcji (o)				Właściwości polimeru			
	Aj(C ₂ H ₅) ₂ Cl mole	CoCl ₂ milimole	1,2-buta- dien cm³	1,3-buta- dien g	ciężar g	zawartość cis—1,4	[η]	ciężar cząstecz- kowy
32	0.036	0.077	0	100	97	94.3	6.40	617.000
33	0.036	0.077	9	100	98	93	4.56	400.000
34	0.036	0.077	36	102	97.4	94.1	3.46	282.000
35	0.036	0.1	93	99	95.5	92.9	2.10	151.000

(o) Wszystkie procesy przeprowadzano w temperaturze 15°C, w ciągu 2½ godzin w 1000 cm³ benzenu.

Przykład VI. Przeprowadza się proces polimeryzacji 1,3 — butadienu w reaktorze o działaniu ciągłym. Proces ten prowadzi się w ciągu 50 godzin w obecności etylenu.

Reaktor składa się z pionowej wieży, o średnicy 100 mm i wysokości 2500 mm. Zaopatrzony jest w mieszadło i płaszcz do krążenia cieczy chłodzącej.

Reagenty są zasilane z dwóch zbiorników, pierwszy z nich zawiera 2/3 benzenu stosowanego w reakcji, jednochlorek dwuetyloglinu i związek kompleksowy chlorku kobaltowego i pirydyny. Drugi zbiornik zawiera 1/3 stosowanego benzenu, cały butadien i etylen. Jest również para zbiorników stosowanych na przemian z pierwszą parą zbiorników, przy czym druga para jest napełniana i przechowuje reagenty, podczas gdy pierwsza para jest czynna.

Zawartość zbiorników jest dostarczana do reaktora za pomocą dwóch małych pomp — iniektorów. Do reaktora o wolnej objętości 16 litrów wpompowuje się na godzinę:

4.00 litry benzenu

12.0 g jednochlorku dwuetyloglinu

44.0 mg CoCl₂ w postaci roztworu benzenowego związku kompleksowego chlorku kobaltowego i pirydyny

400 g butadienu

4.2 g etylenu

Reaktor w trakcie zachodzenia procesu utrzymuje się w temperaturze 14 — 17°C za pomocą krążącej w płaszczu cieczy chłodzącej, o temperaturze 12 — 13°C.

Lepki roztwór polibutadienu po opuszczeniu reaktora zbiera się w zbiornikach i natychmiast rozkłada się katalizator przez dodanie małych ilości metanolu.

Po odrzuceniu polimeru otrzymanego w ciągu pierwszych godzin procesu zebrano produkt otrzymany w ciągu 45 godzin reakcji, wynoszący 16.350 kg.

Przeciętne właściwości:

żel = 0%

[η] = 2,59

ciężar cząsteczkowy 195.000

badanie w podczerwieni: 94,3% cis — 1,4

2,9% trans — 1,4

2,8% 1,2

Podczas procesu pobierano próbki roztworu opuszczającego reaktor, w okresach 5-cio godzinnych. Właściwości tych próbek są zestawione w tablicy 6.

Tablica 6

Pobranie po godzinach	Stężenie wagowe polibutadienu w roztworze %	žel. %	$[\eta]$	ciężar cząsteczkowy	zawartość cis-1,4 w polimerze %
5	8,82	0	2,58	195.000	91,7
10	8,95	0,5	2,87	212.000	92,8
15	9,13	0	2,45	182.000	94,2
20	9,28	0	2,57	202.000	93,9
25	8,60	0	2,75	211.000	95,1
30	9,18	0	2,34	173.000	94,6
35	9,01	0	2,56	193.000	95,7
40	8,94	0	2,78	215.000	93,5
45	9,36	0	2,67	202.000	94,2

Przykład VII. Wytwarza się dwa polimery polibutadienowe o prawie równym ciężarze cząsteczkowym i podobnej zawartości wią-

zań cis — 1,4. Pierwszy z nich wytwarza się przez regulowanie ciężaru cząsteczkowego za pomocą ilości katalizatora i ilości polimeryzowanego monomeru. Przeciwnie drugi polimer wytwarza się w obecności etylenu i wskutek tego jego ciężar cząsteczkowy jest wyznaczony przez stosunek butadienu i etylenu w masie reakcyjnej.

Warunki reakcji i właściwości obu produktów są zamieszczone w tablicy 7.

Te dwa polibutadieny były poddane obróbce w mieszalniku walcowym, zaopatrzonym w wałce o 150 x 300 mm, w temperaturze 40°C, przy użyciu 90 g polimeru. Wymagany czas do otrzymania odpowiedniego stopnia plastyczności wynosił 20 minut dla produktu wytworzonego w obecności etylenu i 40 minut dla drugiego produktu.

Stopień plastyczności ocenia się z lepkości Mooney'a w temperaturze 100°C.

Tablica 7

W a r u n k i r e a k c j i (o)					Właściwości polimeru			
Proces Nr	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ mole	CoCl_2 milimole	etylen mm Hg	butadien g	ciężar g	zawartość cis-1,4	$[\eta]$	ciężar cząstecz- kowy
28	0.02	0.167	0	103	96	93.9	3.80	320000
29	0.02	0.0692	75	100	94	95.9	3.88	323000

(o) Obydwa procesy przeprowadzono w temperaturze 15°C w ciągu 3 godzin w 1000 cm³ ben zenu.

Przykład VIII. Wytwarza się w tym samym autoklawie i w ten sam sposób opisany jak w poprzednim przykładzie dwa polibutadieny o takim samym ciężarze cząsteczkowym i podobnym procesie wiązań cis — 1,4. Pierwszy wytwarza się przez regulowanie ciężaru cząsteczkowego za pomocą ilości katalizatora i ilość-

ci polimeryzowanego monomeru, podczas gdy drugi wytwarza się przez regulowanie ciężaru cząsteczkowego przez użycie odpowiedniego stosunku butadienu i etylenu w cieczy reakcyjnej.

Warunki reakcji i właściwości obu produktów są podane w tablicy 8

Tablica 8

W a r u n k i r e a k c j i (o)					Właściwości polimeru			
Proces Nr	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ mole	CoCl_2 milimole	etylen mm Hg	butadien g	ciężar g	zawartość cis-1,4	$[\eta]$	ciężar cząstecz- kowy
30	0.025	0.25	—	100	99	94.2	2.84	220000
31	0.025	0.077	180	98	96	94.0	2.88	223000

(o) Obydwa procesy przeprowadzono w temperaturze 15°C w ciągu 3 godzin w 1000 cm³ ben zenu.

Obydwa polimery poddano obróbie w temperaturze 40°C w mieszalniku walcowym typu opisanego w poprzednim przykładzie stosując 80 g polimeru i oceniono stopień plastyczności za pomocą lepkości Mooney'a w temperaturze 100°C.

Wymagany okres czasu w celu wytworzenia odpowiedniego stopnia plastyczności wynosi 15 minut dla próbki otrzymanej w obecności etylenu i 35 minut dla drugiego polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów 1,3 — butadienu posiadający wysoki ciężar cząsteczkowy i zasadniczo budowę cis — 1,4. znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności rozpuszczalnego katalizatora otrzymywanego ze związków alkilometalu i związków metali lub związków komplek-

sowych metali z grupy VIII układu periodycznego, przy czym polimeryzację prowadzi się w obecności a — olefin lub niesprężonego dwuolefinu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności etylenu, propylenu, propadienu lub 1,2 — butadienu.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że stosuje się katalizator z chlorku dwualkiloglinu i związku kompleksowego chlorku kobaltu i pirydyny.

Montecatini Società
Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

