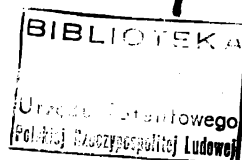


CO8d 1/14



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44784

Kl. 39 ^{63, 1/14} ~~25, 05~~

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

Sposób polimeryzowania butadienu

Patent trwa od dnia 22 czerwca 1959 r.

Pierwszeństwo: 27 czerwca 1958 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy polimeryzacji butadienu, mającej na celu wytwarzanie wysokocząsteczkowych polimerów o regularnej budowie. W szczególności odnosi się do sposobu umożliwiającego kierowanie polimeryzacją tego węglowodoru selektywnie w celu tworzenia polimerów zasadniczo o budowie cis — 1,4.

Dobrze znane jest znaczenie otrzymywania polimerów butadienowych o znacznej zawartości budowy cis — 1,4. Tylko z polimerów o wysokiej zawartości budowy cis — 1,4, nie mniejszej niż 93—94% można otrzymywać wulkanizowane produkty o dobrych właściwościach mechanicznych, dające się porównać z produktami otrzymywanymi z naturalnego kauczuku, podczas gdy z polimerów o niewiele mniejszej zawartości budowy cis — 1,4, np. 85—90%, otrzymuje się wulkanizowane produkty o gorszych właściwościach mechanicznych.

Wytwarzanie polibutadienu o wysokiej za-

wartości budowy cis — 1,4, przy użyciu rozpuszczalnych katalizatorów składających się ze związków metalu z VIII-mej grupy układu periodycznego i halogenu dwualkiloglinowych już opisano. W szczególności opisano jak przy stosowaniu katalizatora otrzymanego z jednochloru dwunitrozylo — kobaltowego i chloru dwualkiloglinowych, można zmieniać zawartość budowy cis — 1,4 w polibutadienie przez zmianę stężenia jednochloru dwunitrozylowego w rozpuszczalniku, w którym przeprowadza się polimeryzację, ściślej mówiąc, im niższe stężenie związku kobaltowego tym wyższa zawartość polimeru o budowie cis—1,4.

Tylko przy stężeniu niższym od pewnej wartości, otrzymywano polimery zawierające 95% i więcej budowy cis — 1,4.

Stwierdzono, że można stosować podobny sposób wytwarzania polimerów butadienowych o zawartości budowy cis — 1,4 co najmniej o 95—94% stosując rozpuszczalne katalizatory,

otrzymane z innych rozpuszczalnych związków metali z VIII-mej grupy układu periodycznego w szczególności kobaltu i niklu. Związki te są znacznie łatwiej dostępne i przedstawiają one jeszcze tę dodatkową korzyść, że są bardziej trwałe na powietrzu od wielu związków tych metali, w szczególności są praktycznie niehygroskopijne. Związki te są pochodnymi β -dwuketonów w szczególności acetyloacetonu. Najbardziej odpowiednimi związkami są acetyloacetoniany dwu- i trójwartościowego kobaltu oraz dwuwartościowego niklu.

W celu otrzymania za pomocą katalizatorów wytworzonych ze związków tego rodzaju i jednohaloidek dwualkiloglinowych, wysokocząsteczkowych polimerów butadienowych o zawartości budowy *cis* nie niższej od 93–94% jest konieczne, jak stwierdzono, zastosowanie stężeń katalizatora w środowisku reakcyjnym takich, ażeby molowe stężenie związku kobaltu lub niklu w środowisku reakcyjnym wynosiło 2 milimole na litr lub mniej. W dodatku konieczne jest, żeby był utrzymywany w katalizatorze pewien minimalny stosunek pomiędzy ilością haloidek dwualkiloglinowych i związkiem metalu z grupy VIII. Ten stosunek powinien wynosić 30 lub więcej (stosunek molowy).

Jako rozpuszczalniki do polimeryzacji stosuje się węglowodory aromatyczne, takie jak benzen i toluen lub alifatyczne węglowodory takie jak heptan lub oktan, albo alicykliczne węglowodory takie jak cykloheksan.

Według wynalazku szczególnie nadają się do stosowania acetyloacetoniany kobaltowe i niklowe, z którymi dotychczas nie otrzymywano polimerów o zawartości powyżej 45% budowy *cis*.

Przez obniżenie stężenia acetyloacetonianu kobaltowego lub niklowego w rozpuszczalniku do polimeryzacji, można wytwarzać polimery o stosunkowo wysokiej zawartości budowy *cis*.

Wpływ stężenia acetyloacetonianu kobaltowego lub niklowego na zawartość jednostek *cis*—1,4 w polimerach wyjaśniają niżej podane przykłady, z których jest widoczne, że na przykład jeśli jest użyta ilość dwuacetyloacetonianu kobaltowego około 2 milimole lub mniej na litr rozpuszczalnika do polimeryzacji stosuje stosunek molowy haloidek dwualkiloglinowych i dwuacetyloacetonianu kobaltowego wynoszący około 30, otrzymuje się polimer o zawartości 95% lub wyższej budowy *cis*.

Podobnie można stosować inne związki ko-

baltu lub niklu o podobnej budowie, to znaczy związki tych metali głównie z β -dwuketonami, takie jak acyloacetoniany i pochodnymi tych β -dwuketonów jak benzoiloaceton, benzoiloacetofenon itd.

Jako związek alkilometali stosowane razem ze związkami kobaltowymi (lub niklowymi) do wytwarzania katalizatorów do polimeryzacji według wynalazku, najkorzystniejsze są jednochloroki dwualkiloglinowe.

Polimeryzację można przeprowadzać w temperaturze pomiędzy +80°C i –80°C, chociaż korzystniej jest prowadzić ją w temperaturach raczej niskich od + 20°C do –50°C. W tych niskich temperaturach można łatwo kierować polimeryzacją i zachodzi ona z większą łatwością z utworzeniem polimerów z najwyższą zawartością budowy *cis* — 1,4.

Polimer można oddzielić i oczyścić znanymi metodami.

Prowadząc proces w opisanych warunkach w ciągu jednej lub większej ilości godzin otrzymuje się przeważnie polimery o ciężarze cząsteczkowym 100.000.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Stosuje się 50 cm³ roztworu trójacetyloacetonianu kobaltowego w benzenie. Roztwór ten lewaruje się do autoklawu wahadłowego na 250 cm³, utrzymywanego w temperaturze stałej, za pomocą krążącej w płaszczyźnie cieczy. Następnie dodaje się 50 cm³ benzenu zawierającego jednochlorkek dwuetyloglinowy i po mieszanii w ciągu 30 sekund wprowadza się 50 g butadienu (o zawartości 99%).

Autoklaw wprawia się w ruch i utrzymuje temperaturę 15°C w ciągu jednej godziny, po czym zatrzymuje się polimeryzację wprowadzając 50 cm³ metanolu do autoklawu.

Polimer koaguluje się i oczyszcza dalszą ilością metanolu i suszy następnie w próżni.

Otrzymane wyniki przy stosowaniu zmniejszających się ilości trójacetyloacetonianu kobaltowego podaje tablica I.

Tablica 1

Trójacetylo- acetonian kobaltowy milimole/ litr	Al/C ₂ H ₅ /Cl milimole/ litr	R	Temp. °C	Analiza polimeru w podczerwieni		
				cis- 1,4%	trans- 1,4%	1,2%
5	250	50	0	50	14	36
1,8	64	36	-20	93	3,5	3,5
1,8	550	305	-20	95	3—	2—
0,97	50	52	0	96	3—	1
0,5	50	100	0	95	3—	2
0,16	50	310	0	98	1—	1
0,1 (++)	50	500	15	95	3—	2
2,5 (++)	250	100	0	88	5—	7

(++) użyty trójbenzoiloacetonian kobaltowy.

$$R = \frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}}{\text{COAe}_3} \text{ w stosunku molowym}$$

Przykład II. Proces prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I lecz z dwuacetyloacetonianem kobaltowym rozpuszczonym w 100 cm³ benzenu, w temperaturze pokojowej w kolbie na 250 cm³ z 3-ma szyjkami, zaopatrzonej w mieszało w atmosferze azotu. Do tego roztworu dodaje się jednoczłonek dwuetyloglinowy w ilościach wskazanych w tablicy 2.

Po jednej minucie wprowadza się przez bełkotkę butadien z szybkością około 30 g/godz., mieszając i utrzymując temperaturę wewnętrzną około 15°C za pomocą chłodzenia w łaźni z wodą z lodem.

Reakcję zatrzymuje się dodając po 1 godzinie metanolu, po czym polimer koaguluje się i oczyszcza.

Otrzymane wyniki przy zmniejszeniu ilości dwuacetyloacetonianu, a zachowanie niezmiennych pozostałych warunków, podaje tablica 2.

Tablica 2

Dwuacetylo- acetonian kobaltowy milimole/ litr	CH/C ₂ H ₅ /Cl milimole/ litr	R	Temp. °C	Analiza polimeru w podczerwieni		
				cis- 1,4%	trans- 1,4%	1,2%
19,5	164	8	0	71	10	19
5,0	500	100	-10	87	4	9
1,55	30	20	-10	88	5	7
1,55	460	295	-10	95	3	2
1,00	50	50	0	97	1,5	1,5
0,12	50	420	0	97	2	1
0,08	50	625	15	95	2,5	2,5
0,10 (X)	50	500	0	98	1,5	0,5
3,0 (X)	150	50	0	88	5	7

(X) = użyty dwubenzoiacetofenonian kobaltowy.

Przykład III. Proces prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując dwuacetyloacetonian nikłowy i jednoczłonek dwuetyloglinowy.

Otrzymane wyniki przy użyciu zmniejszających się ilości związku niklu podaje tablica 3.

Tablica 3

Acetylo- acetonian nikłowy milimole/ litr	Al/C ₂ H ₅ /Cl milimole/ litr	R	Temp. °C	Analiza polimeru w podczerwieni		
				cis- 1,4%	trans- 1,4%	1,2%
4	45	11	0	84	10	6
1,8	190	105	-10	95	3	2
0,9	45	50	-10	95	2	2
0,2	45	225	-10	95	2,5	2,5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania butadienu w celu wytworzenia wysokocząsteczkowych polimerów o zawartości co najmniej 93% budowy cis, w obecności węglowodorowego rozpuszczalnika i katalizatora rozpuszczalnego w tym rozpuszczalniku, utworzonego przez reakcję haloidku dwualkiloglinowego z pochodną β-dwuketonową metalu z grupy VIII układu periodycznego, znamieny tym, że stężenie związku metalu z grupy VIII w rozpuszczalniku utrzymuje się na poziomie 2 milimoli na liter lub poniżej, przy czym stosunek molowy haloidku dwualkiloglinowego i związku metalu VIII grupy wynosi około 30 lub więcej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się aromatyczny węglowódor.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się benzen lub toluen.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się alifatyczny węglowódor.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się heptan lub oktan.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowódor alicykliczny.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się cykloheksan.
8. Sposób według zastrz. 1-7, znamieny tym,

że jako metal z VIII grupy stosuje się nikiel lub kobalt.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że jako związek metalu z grupy VIII stosuje się acetyloacetonian.
10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że jako związek metalu z grupy VIII stosuje się benzoiloacetonian.
11. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że jako związek metalu z grupy VIII stosuje się benzoiloacetofenonian.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

