



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.08.1968 (P. 128471)

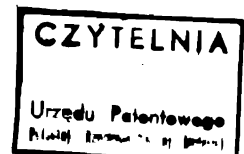
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1976

MKP C08f 15/40

Int. Cl.²
C08F 210/02



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

**Sposób wytwarzania dających się wulkanizować, bezpostaciowych,
liniowych kopolimerów trójskładnikowych etylenu i propylenu
z polienem**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dających się wulkanizować, bezpostaciowych, liniowych kopolimerów trójskładnikowych etylenu i propylenu z polienem, metodą polimeryzacji blokowej lub polimeryzacji w obojętnym rozpuszczalniku, w obecności katalizatora, stanowiącego kombinację związku metalu przejściowego z IV lub V grupy okresowego układu pierwiastków, zwłaszcza związku tytanu lub wanadu, ze związkiem glinoorganicznym.

Znane są metody wytwarzania polimerów trójskładnikowych z olefin i dwuolefin, umożliwiające wytwarzanie polimerów wykazujących korzystną trwałość, charakterystyczną dla poliolefin, a przy tym, dzięki obecności wiązań podwójnych, dających się wulkanizować znanymi sposobami, stosowanymi do wulkanizowania naturalnego kauczuku. Nie wszystkie jednak dwuolefiny mogą być stosowane jako monomery w tego typu kopolimeryzacji z etylenem i propylenem. Niektóre z nich wykazują bowiem skłonność do tworzenia łańcuchów („bloków”) typu homopolimerów, na skutek czego rozmieszczenie wiązań podwójnych w otrzymanym polimerze trójskładnikowym jest nierównomierne. Inne zaś dwuolefiny charakteryzuje nikła zdolność do reakcji, toteż nie ulegają one reakcji polimeryzacji, zaś niektóre dwuolefiny hamują nawet proces polimeryzacji. Dwuolefiny inhibujące procesy polimeryzacji należą z reguły do związków o sprzężonym układzie wiązań podwójnych. Wiadomo

2

także, że trudne jest wytwarzanie polimeru trójskładnikowego o dobrych właściwościach, jeżeli jako trzeci monomer stosuje się związek o sprzężonym układzie dwóch wiązań podwójnych, taki jak butadien, izopren itp.

Sposób według wynalazku nie ma tych wad i umożliwia wytwarzanie nowej grupy polimerów trójskładnikowych, odznaczających się po wulkanizacji bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Cechą sposobu według wynalazku jest to, że oprócz etylenu i propylenu jako trzeci monomer stosuje się polien zawierający co najmniej jeden układ sprzężonych wiązań podwójnych, przy czym jedno z tych wiązań znajduje się w łańcuchu bocznym, a drugie w pierścieniu stanowiącym część układu endocyklicznego. Zgodnie z wynalazkiem, jako takie polieny stosuje się 1-izopropylidenodwucyklopentadien, 1-izopropylidenotrójcyklopentadien, 1-izopropylideno-5, 8-endometyleno-1,4,4a,5,8, 8a-sześciowodoronaftalen, 2-izopropylideno-5,8-endometyleno-1,2,4a,5,8,8a-sześciowodoronaftalen, 6-izopropylideno-dwucyklo-2,2,2-oktadien-2,4, 7-izopropylidenodwucyklo-3,2,1-oktadien-2,5, lub 7-izopropylidenodwucyklo-3,2,2-nonadien-2,5.

Z wcześniejszych publikacji wiadomo, że w syntezie olefinowych polimerów trójskładnikowych trzeci monomer powinien wykazywać właściwości węglowodorów alicyklicznych, toteż fakt, że polien stosowany w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku daje w wyniku polimer trójskład-

nikowy o bardzo dobrych właściwościach, jest faktem zupełnie nieoczekiwanym.

Wiadomo także, że związki zawierające dwa sprzężone wiązania podwójne są w obecności katalizatorów wysoce reaktywne. Z tego też powodu związków tego typu nie stosowano dotychczas w procesach polimeryzacji trójskładnikowej. Stwierdzono jednak, że związki dienowe stosowane w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku zachowują się w ten sposób, że ich części zawierające nienasycone wiązanie nie sprzężone, są w reakcji polimeryzacji daleko aktywniejsze niż część zawierająca układ sprzężony i to właśnie umożliwia ominięcie trudności związanych ze stosowaniem sprzężonych związków dienowych.

W porównaniu ze związkami zawierającymi w łańcuchach bocznych rodniki izopropylidenowe, ale nie zawierającymi układu obejmującego grupę endometylenową, stosowanie jako trzeciego monomeru jednego z wyżej podanych polienów daje tę korzyść, że umożliwia lepsze wykorzystanie tego trzeciego monomeru.

Proces polimeryzacji prowadzi się sposobem według wynalazku w temperaturze -30°C do 40°C , pod ciśnieniem 1–50 atm. w obecności znanego katalizatora, zawierającego związek metalu przejściowego z IV lub V grupy okresowego układu pierwiastków, zwłaszcza tytanu lub wanadu i związek glinu ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika, np. węglowodoru aromatycznego, alifatycznego lub cykloalifatycznego, albo chloropochodnej węglowodoru nasyconego lub nienasyconego.

Jako katalizatory stosuje się znane układy koordynacyjne typu anionowego, utworzone z metali przejściowych, korzystnie takich jak tytan lub wanad i ze związków glinu. Jako związki metali przejściowych stosuje się np. VCl_4 , TiCl_4 , VOCl_3 , trójacetyloacetonowanad, $\text{VClO}/\text{OC}_2\text{H}_5$ lub związek kompleksowy zawierający na 1 cząsteczkę VCl_3 trzy cząsteczki czterowodorofuranu. Jako związki glinu stosuje się korzystnie związki o ogólnym wzorze $-\text{AlH}-\text{NR}-$ w którym R oznacza rodnik alkilowy, aryłowy lub cykloalkilowy, albo związki o ogólnym wzorze $\text{AlR}'\text{XY}$, w którym R' oznacza rodnik alkilowy o 1–12 atomach węgla, a X i Y są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, rodniki alkilowe o 1–12 atomach węgla lub grupy drugorzędowych amin, przy czym związek taki można korzystnie stosować w postaci jego kompleksowego związku z zasadą Lewisa. Jako związek glinu katalizator może również zawierać związek o ogólnym wzorze MeAlR'' , w którym Me oznacza atom metalu alkalicznego, a R'' oznacza rodnik alkilowy o 1–12 atomach węgla lub atom wodoru.

Jako związki glinowe stanowiące składnik katalizatora stosuje się korzystnie np. $\text{Al}/\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}/3$, $\text{Al}/\text{n-C}_8\text{H}_{17}/3$, $\text{Al}/\text{izo-C}_4\text{H}_9/3$, $\text{AlCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5/2\text{Cl}$, $\text{Al}/\text{izo-C}_4\text{H}_9/2\text{Cl}$, $\text{Al}/\text{izo-C}_4\text{H}_9/\text{Cl}_2$, $\text{AlHCl} \cdot \text{O}/\text{OC}_2\text{H}_5/2$, $\text{AlHClN}/\text{CH}_3/2$ lub $\text{LiAl}/\text{n-C}_8\text{H}_{17}/4$.

Mieszanina monomerów stosowana w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku zawiera co najmniej 1%, a korzystnie 1–15% wagowych polienów. Można wprawdzie stosować większe ilości

tego dienu, ale nie jest to ekonomicznie uzasadnione.

Trójskładnikowe polimery wytworzone sposobem według wynalazku wydzielają się znanymi sposobami. Polimery te można wulkanizować znanymi sposobami, otrzymując produkty o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych. Tak np. ich moduł przy 100% wydłużania wynosi 5–40 kG/cm^2 , wytrzymałości na rozciąganie 20–70 kG/cm^2 , wydłużenie przy rozerwaniu wynosi 200–650%, zaś trwałe odkształcenie po rozerwaniu nie przekracza 15%. Dobre właściwości produktu wskazują na równomierne rozmieszczenie podwójnych wiązań w łańcuchu polimeru.

Wynalazek jest dokładnie wyjaśniony w przykładach. W przykładach tych, jeżeli nie zaznaczono inaczej, podane części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Do szklanego reaktora o pojemności 800 litrów, przez który przepuszcza się strumień azotu, wprowadza się 400 ml bezwodnego n-heptanu. Reaktor jest wyposażony w mieszadło, króciec zasilający i termometr w osłonie. Reaktor jest umieszczony w termostатовanej łaźni o temperaturze -20°C i temperaturę tę utrzymuje się w czasie trwania całego procesu polimeryzacji. Przez n-heptan przepuszcza się w ciągu 30 minut gazową mieszaninę etylenu i propylenu w stosunku molowym 1 : 2,5 z szybkością 200 $\text{Nl}/\text{godzinę}$. Osiągnięcie stanu nasycenia rozpuszczalnika ułatwia intensywne jego mieszanie, a poza tym mieszaninę gazową wprowadza się przez perforowane dno, co zapewnia równomierne i szybkie rozprowadzenie gazu w n-heptanie. Do reaktora dodaje się następnie mieszając $\text{C}_2\text{H}_5/2\text{AlCl}$ w ilości 1,5 mola/litr oraz anizol w ilości 0,75 mola/litr. Następnie dodaje się 1-izopropylidenodwucyklopentadien-2,5 o oznaczonej chromatograficznie czystości 98% w ilości 1,25 ml/litr. Reakcję trójskładnikowej polimeryzacji zapoczątkowuje się przez dodanie do reaktora czterochloru wanadu w ilości 0,25 mola/litr. Równocześnie przez otrzymany roztwór przepuszcza się strumień gazowej mieszaniny etylenu i propylenu o podanym wyżej składzie i z podaną wyżej prędkością. Proces polimeryzacji prowadzi się w ciągu 10 minut i przerywa go przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej kilku ml n-butanolu.

Otrzymany roztwór przemywa się kwasem solnym i przy silnym mieszaniu wlewa do mieszaniny etanolu z acetonem (1:1), powodując koagulację. Z otrzymanej mieszaniny uzyskuje się elastomer o białej barwie i konsystencji nie wulkanizowanej gumy. Produkt ten oczyszcza się przez rozpuszczenie w mieszaninie CCl_4 i CHCl_3 (60:40) zawierającej 0,5 g N-fenyl-N'-izopropylfenylenodwuaminy i następnie wytrącenie go z etanolu. Po wysuszeniu w suszarce w temperaturze 50°C , pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymuje się 11,4 g produktu.

Analiza rentgenograficzna wskazuje, że produkt jest całkowicie bezpostaciowy, a jego lepkość istotna, oznaczona w toluenie w temperaturze 30°C wynosi $[\eta] = 2,73 \text{ dl/g}$.

Otrzymany elastomer zawiera około 47% wagowych etylenu. Widmo jądrowego rezonansu magnetycznego polimeru wykazuje impuls przy około

1,7 ppm; może być to przypisane protonom grupy izopropenyliденowej. Pasma absorpcji w widmie przy 254 m odpowiada obecności dwóch sprzężonych wiązań podwójnych. Analityczne badanie stopnia nienasycenia za pomocą BrJ wskazuje, że zawartość 1-izopropylidenodwucyklopentadienu w polimerze wynosi 2,8%.

Część otrzymanego elastomeru poddaje się wulkanizacji stosując następujące surowce i warunki:

polimer	100 części
kwasy stearowy	0,5 części
ZnO	5 części
siarka	2 części
2-merkaptobenzotiazol	1 część
dwusiarczek czterometyloturamu	2 części
temperatura wulkanizacji	175°C
czas wulkanizacji	20 minut.

Niektóre właściwości produktu wulkanizowanego są następujące:

moduł przy 100% wydłużenia	8,7 kG/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie	37 kG/cm ²
wydłużenie przy rozerwaniu	615%
trwałe odkształcenie po rozerwaniu	73%.

Przykład II. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się dwukrotnie większą ilość katalizatora i 1-izopropylidenodwucyklopentadienu. Po czasie polimeryzacji wynoszącym 10 minut uzyskuje się 15,5 g elastomeru, którego $[\eta] = 2,30$ dl/g i który składa się w 50% z etylenu i w 5,5% z 1-izopropylidenodwucyklopentadienu.

Właściwości produktu zwulkanizowanego według przepisu podanego w przykładzie I są następujące:

moduł przy 100% wydłużenia	24,2 kG/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie	68 kG/cm ²
wydłużenie przy rozerwaniu	225%
trwałe odkształcenie po rozerwaniu	6%.

Przykład III. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz zamiast 1-izopropylidenodwucyklopentadienu stosuje się 1-izopropylidenotrójcyklopentadien o czystości 9,9%, w ilości 1,5 ml/litr. Po wysuszeniu jak w przykładzie I, otrzymuje się 11,6 g produktu. Produkt jest całkowicie bezpostaciowy, a jego lepkość istotna oznaczona w toluenie w temperaturze 30°C wynosi 2,78 dl/g.

Otrzymany elastomer zawiera około 48% etylenu. Widmo magnetyczne rezonansu jądrowego polimeru wykazuje impuls przy około 1,7 ppm, co może być przypisane protonom grupy izopropenyliденowej. W widmie absorpcyjnym pasmo przy długości fali 254 m odpowiada obecności dwóch sprzężonych wiązań podwójnych. Analityczne badanie stopnia nienasycenia za pomocą BrJ wykazuje, że zawartość 1-izopropylidenotrójcyklopentadienu wynosi 2,9%.

Po wulkanizacji w warunkach opisanych w przykładzie I otrzymuje się produkt o następujących właściwościach:

moduł przy 100% wydłużenia	8,9 kG/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie	37 kG/cm ²
wydłużenie przy rozerwaniu	625%
trwałe odkształcenie po rozerwaniu	15%.

Przykład IV. Postępuje w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, do reaktora wprowadza się 400 ml n-heptanu i przez heptan przepuszcza się gazową mieszaninę etylenu z propylenem w stosunku molowym 1:2. Następnie dodaje się $(C_2H_5)_2AlCl_{1,5}$ w ilości 2,5 mola/litr oraz 1-izopropylideno-5,8-endometyleno-1,4,4a,5,8,8a-sześciowodoroftalen w ilości 1,25 ml/litr i zapoczątkowuje reakcję dodając tlenochlorek wanadu w ilości 0,5 mola/litr. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 10 minut w temperaturze 30°C, otrzymując 6,8 g elastomeru o lepkości 1,45 dl/g. Produkt zawiera 58% etylenu i 4,2% 1-izopropylideno-5,8-endometyleno-1,4,4a,5,8,8a-sześciowodoronaftalenu.

Po wulkanizacji w warunkach opisanych w przykładzie I otrzymuje się produkt o następujących właściwościach:

moduł przy 100% wydłużeniu	36 kG/cm ²
wytrzymałość na rozerwanie	66 kG/cm ²
wydłużenie przy rozerwaniu	213%
trwałe odkształcenie po rozerwaniu	4%.

Przykład V. Proces prowadzi się w reaktorze opisanym w przykładzie I i wyposażonym w 2 wkraplacze, z których jeden zawiera 20 milimoli $(C_2H_5)_2AlCl$, a drugi — roztwór 2 moli $VOCl(OC_2H_5)_2$ w 20 ml heptanu. W reaktorze 380 ml n-heptanu nasycy się w temperaturze -10°C mieszaninę etylenu z propylenem w stosunku molowym 1:4, po czym dodaje się 2-izopropylideno-5,8-endometyleno-1,2,4a,5,8,8a-sześciowodoronaftalen w ilości 3,75 ml/litr i następnie w ciągu 15 minut wkrapla związek glinu i roztwór związku wanadu. Po zakończeniu polimeryzacji i skoagulowaniu otrzymuje się 1,6 g elastomeru o lepkości 0,68 dl/g. Produkt zawiera 4,2% 2-izopropylideno-5,8-endometyleno-1,2,4a,5,8,8a-sześciowodoronaftalenu i 40% etylenu.

Przykład VI. Proces prowadzi się w reaktorze opisanym w przykładzie I. W reaktorze umieszcza się 400 ml n-heptanu, dodaje $(C_2H_5)_2AlCl$ w ilości 11,8 milimola/litr, 6-izopropylidenodwucyklo-2,2,2-oktadien-2,4 w ilości 5 ml/litr oraz $VOCl_3 \cdot 3C_4H_9O$ w ilości 1,97 milimola/litr. Roztwór katalizatora nasycy się w temperaturze -20°C mieszaniną etylenu z propylenem w stosunku molowym 2:1. Proces polimeryzacji prowadzi się w ciągu 5 minut, otrzymując 10,8 g elastomeru zawierającego 6,3% 6-izopropylidenodwucyklo-2,2,2-oktadienu-2,4 i 49% etylenu. Lepkość właściwa produktu wynosi 0,90 dl/g. Po wulkanizacji w warunkach opisanych w przykładzie I otrzymuje się produkt mający następujące właściwości:

moduł 100%	28 kG/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie	64 kG/cm ²
wydłużenie przy rozerwaniu	480%
trwałe odkształcenie przy rozerwaniu	6%.

Przykład VII. W reaktorze opisanym w przykładzie I umieszcza się 400 ml n-heptanu, dodaje $Al(C_6H_{13})_3$ w ilości 15 milimoli/litr, 7-izopropylidenodwucyklo-3,2,1-oktadien-2,5 w ilości 4,5 ml/litr i czterochlorek tytanu w ilości 12,5 milimola/litr i w temperaturze -20°C nasycy roztwór mieszaniną etylenu z propylenem w stosunku molowym 1:2,

Polimeryzację prowadzi się w ciągu 10 minut, otrzymując 5,0 g elastomeru o lepkości 2,10 dl/g, zawierającego 7% 7-izopropylidenodwucyklo-3,2,1-oktadienu-2,5 i 70% etylenu.

Przykład VIII. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I i stosując tę samą aparaturę, do reaktora wprowadza się kolejno 400 ml n-heptanu, 11,8 moli/litr $(C_2H_5)_2AlCl$, 5 ml/litr 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 i 1,97 mola/litr $VCl_3 \cdot 3C_4H_9O$. Otrzymany roztwór katalizatora utrzymywany w temperaturze $-20^\circ C$ nasycza się przed rozpoczęciem procesu polimeryzacji mieszaniną etylenu i propylenu w stosunku molowym 1:2. Po upływie 5 minut polimeryzacji uzyskuje się 10,6 g elastomeru. Zawiera on 6,2% 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 i 49% etylenu; jego lepkość istotna $[\eta] = 0,89$ dl/g. Właściwości produktu po wulkanizacji są następujące:

moduł przy 300% wydłużenia	26 kG/cm ²
wytężalność na rozciąganie	65 kG/cm ²
wydłużenie przy rozerwaniu	485%
trwałe odkształcenie po rozerwaniu	6%

Przykład IX. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się kolejno 400 ml n-heptanu, 15 moli/litr $Al(n-C_2H_5)_3$, 5 ml/litr 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 12,5 moli $TiCl_4$ oraz gazową mieszaninę etylenu z propylenem w stosunku molowym 1:2. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze $-20^\circ C$. Po 10 minutowej reakcji roztwór polimeru poddaje się koagulacji, uzyskując 4,9 g elastomeru zawierającego 30% 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 i 70% etylenu; lepkość istotna produktu $[\eta] = 2,15$ dl/g.

Przykład X. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się kolejno 400 ml n-heptanu, 37,5 mola/litr $HCl \cdot Al_2O_3(C_2H_5)_2$, 7,5 ml/litr 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 i 12,5 mola/litr VCl_4 . Roztwór utrzymywany w temperaturze $-20^\circ C$ nasycza się przed rozpoczęciem procesu polimeryzacji mieszaniną etylenu z propylenem w stosunku molowym 1:2. Po upływie 10 minut polimeryzacji uzyskuje się 3,0 g elastomeru składającego się w 2,3% z 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 i w 49% z etylenu; lepkość istotna produktu $[\eta] = 1,84$ dl/g.

Przykład XI. Postępuje się w sposób analo-

giczny do opisanego w przykładzie X z tą różnicą, że jako katalizator stosuje się układ składający się z 9,75 moli/litr $HCl \cdot AlN(CH_3)_2$ i 7,5 moli/litr VCl_4 . Po upływie 10 minut polimeryzacji uzyskuje się 8,32 g elastomeru, który zawiera 3,5% 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 i 53% etylenu, $[\eta] = 3,20$ dl/g.

Przykład XII. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XI z tą różnicą, że jako katalizator stosuje się układ składający się z 11,25 milimola/litr N-izopropylidenoalanu i 7,5 milimola/litr VCl_4 . Po upływie 10 minut polimeryzacji uzyskuje się 4,7 g elastomeru, który zawiera 3,2% 1-izopropylidenodwucyklopentadienu-2,5 i 49% etylenu; $[\eta] = 3,52$ dl/g. Właściwości produktu po wulkanizacji przeprowadzonej zgodnie z przepisem podanym w przykładzie I są następujące:

moduł przy 100% wydłużeniu	11 kG/cm ²
wytężalność na rozciąganie	23 kG/cm ²
wydłużenie przy rozerwaniu	560%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dających się wulkanizować, bezpostaciowych, liniowych kopolimerów trójskładnikowych etylenu i propylenu z polienem, metodą polimeryzacji blokowej lub polimeryzacji w obojętnym rozpuszczalniku w obecności katalizatora stanowiącego kombinację związku metalu przejściowego z IV lub V grupy okresowego układu pierwiastków, zwłaszcza związku tytanu lub wanaadu, ze związkiem glinoorganicznym, **znamienny** tym, że jako polien stosuje się 1-izopropylidenodwucyklopentadien, 1-izopropylidenotrójcyklopentadien, 1-izopropylideno-5,8-endometyleno-1,4,4a,5,8,8a-sześciowodoronaftalen, 2-izopropylideno-5,8-endometyleno-1,2,4a,5,8,8a-sześciowodoronaftalen, 6-izopropylidenodwucyklo-2,2,2-oktadien-2,4, 7-izopropylidenodwucyklo-3,2,1-oktadien-2,5 lub 7-izopropylidenodwucyklo-3,2,2-nonadien-2,5, przy czym proces kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze $-30^\circ C$ do $40^\circ C$, pod ciśnieniem 1—50 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że procesowi kopolimeryzacji poddaje się mieszaninę monomerów zawierającą co najmniej 1%, a korzystnie 1—15% wagowych polieny.