

CO8d 1/12



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ **OPIS PATENTOWY**

Nr 45862

Kl. 39

63, 1/12

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

Sposób wytwarzania kopolimerów butadienu-1,3 z izoprenem

Patent trwa od dnia 20 kwietnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 24 kwietnia 1959 r. (Włochy)

Stosowanie rozpuszczalnych katalizatorów otrzymanych z $Al(C_2H_5)_2Cl$ i związków kobaltu do wytwarzania polimerów butadienowych, posiadających zasadniczo budowę cis-1,4 jest znane. Te katalizatory można także stosować do polimeryzowania sprzężonych dwuolefin innych niż butadien np. izoprenu. Jednakże z izoprenu w zwykłe stosowanych warunkach nie otrzymuje się polimerów bogatych w jednostki cis-1,4 tak jak w przypadku butadienu, przy czym poliizopreny otrzymywane w temperaturze pokojowej składają się z makrocząsteczek, posiadających jednostki 1,4 (około 55%) i jednostki 3,4 (około 45%).

Ponadto szybkość polimeryzacji izoprenu z tymi katalizatorami zachodzi w czasie niższym niż butadienu w tej samej temperaturze.

Przy użyciu wyżej wspomnianych katalizatorów można wytwarzać kopolimery butadienu z izoprenem, jakkolwiek nie jest możliwe otrzymywanie kopolimerów zawierających wysokie ilości izoprenu w makrocząsteczce; w kopolimerach otrzymywanych dotychczas, które zawie-

rają do około 10% izoprenu, jednostki izoprenu posiadają różne budowy, zasadniczo budowę cis-1,4 i 3,4.

W przeciwieństwie do tego wynalazek umożliwia wytwarzanie wysokocząsteczkowych liniowych kopolimerów z butadienu-1,3 i izoprenu, o pożądanym składzie, posiadających co najmniej przeważnie budowę cis-1,4.

Wiadomo, że jeśli kopolimeryzuje się dwa monomery, nie wchodzi one w kopolimer w takich samych stosunkach molowych jakie istnieją w mieszaninie, stanowiącej surowiec; jest to reguła, szczególnie w przypadkach takich jak rozważany, w którym szybkość polimeryzacji każdego z dwóch monomerów jest bardzo różna.

Innymi słowami, jeśli oznaczy się przez $d[M_1]$ i $d[M_2]$ mole dwóch kopolimeryzowanych monomerów w niewymierzalnych odstępach czasu, przy czym $[M_1]$ i $[M_2]$ oznaczają stężenia nieprzereagowanych monomerów, wówczas

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \text{ jest różny od } \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Z tego powodu, jeśli wychodzi się z podanej mieszaniny dwóch monomerów, skład mieszaniny monomerów zmienia się podczas kopolimeryzacji i wskutek tego zmienia się z czasem skład otrzymanych kopolimerów.

Kopolimery posiadające stały skład można wytwarzać (z wyjątkiem bardzo rzadkich przypadków, takich jak polimeryzacja azeotropowa) tylko przez utrzymywanie podczas polimeryzacji stałego stężenia obu monomerów; otrzymać to można przez stałe przywracanie składu surowca gdy polimeryzacja postępuje naprzód albo przez zastosowanie różnych środków ostrożności, które jednakże utrudniają bardzo proces.

Sposobem według wynalazku można prowadzić kopolimeryzację butadienu z izoprenem tak, że stosunek szybkości polimeryzacji dwóch monomerów jest praktycznie taki sam jak stosunek ich stężeń. W tych warunkach dwa monomery kopolimeryzują się w tych samych stosunkach molowych, jakie są w mieszaninie wyjściowej i innymi słowami w każdej chwili

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Umożliwia to wyeliminowanie z oczywistą korzyścią, ostrożności, które uprzednio miały miejsce, gdy dwa monomery, które kopolimeryzowano miały różne szybkości kopolimeryzacji.

Wiadomo, że w celu przebiegu kopolimeryzacji, wprowadza się współczynniki zdolności reagowania dwóch monomerów, zazwyczaj oznaczone przez r_1 i r_2 (J. P. Flory — Principles of Polymer Chemistry — 1953, str. 179 i dalsze). W najbardziej zwykłych polimeryzacjach r_1 jest zazwyczaj równe r_2 , a stosunek r_1/r_2 jest naogół tego samego rzędu jak stosunek v_1/v_2 między szybkościami homopolimeryzacji; w kopolimeryzacji izoprenu i butadienu prowadzonej sposobem według wynalazku, zdarza się, że $r_1 = r_2 = 1$, chociaż v_1 (szybkość homopolimeryzacji izoprenu) jest kilkadziesiąt razy niższa od v_2 (szybkość homopolimeryzacji butadienu). Dlatego ten rodzaj kopolimeryzacji przedstawia szczególny wypadek, który nie mógł być przewidziany z tego co było znane z homopolimeryzacji dwóch monomerów.

W sposobie według wynalazku, kopolimeryzacji poddaje się mieszaninę monomerów o składzie wagowym równym pożądanemu składowi kopolimeru prowadząc proces w węglowodorowym rozpuszczalniku aromatycznym w obecności katalizatora kobaltowego otrzymanego np.

z acetyloacetonianu kobaltu albo kompleksu chlorku kobaltowego i pirydyny i halogenku dwualkiloglinu, rozpuszczalnego w tym węglowodorze, przy czym stosuje się czyste monomery lub w obecności składników obojętnych wobec katalizatora, takich jak azot lub inne gazy obojętne, lub nasycone węglowodory alifatyczne lub olefinowe.

W przykładach niżej podanych są przedstawione procesy kopolimeryzacji, które bliżej wyjaśniają istotę wynalazku. Skład mieszaniny wyjściowej w różnych procesach był różny w zakresie godnym uwagi np. od 3—90% izoprenu.

Podczas kopolimeryzacji próbki utworzonego kopolimeru, pobierano w różnym czasie, i analizowano spektroskopowo w podczerwieni. Otrzymane wyniki analiz kopolimeru pobieranych po kolejnych okresach czasu od rozpoczęcia kopolimeryzacji są praktycznie takie same i wykazują, że kopolimer ma skład bardzo podobny (w granicach błędu analizy w podczerwieni) do składu mieszaniny wyjściowej.

W celu wytworzenia kopolimeru o pożądanym składzie jest wskutek tego wystarczającym wprowadzenie do reaktora do kopolimeryzacji dwóch monomerów w takim samym stosunku, jaki jest pożądanym dla kopolimeru.

Należy podkreślić przy tym, że podczas gdy homopolimery butadienu otrzymane za pomocą stosowanych katalizatorów posiadają zasadniczo budowę cis-1,4 (> 95%), homopolimery izoprenu otrzymane za pomocą tych samych katalizatorów posiadają mieszaną budowę 1,4 i 3,4 i jednostki izoprenu zawarte w kopolimerach dotychczas otrzymywanych z katalizatorami tego rodzaju mają różne budowy, bez wyraźnej przewagi jednej z nich nad drugą.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku zawierają do 90% skopolimeryzowanego izoprenu i co najmniej 70% jednostek pochodzących z obu monomerów posiada budowę cis-1,4. Jednostki 3,4 występują w ilości znacznie mniejszej od znajdowanej w homopolimerach wytwarzanych z tymi samymi katalizatorami lub w poprzednio znanych kopolimerach. To stanowi dalsze potwierdzenie, że produkty otrzymane są rzeczywiście kopolimerami, a nie mechanicznymi mieszaninami dwóch homopolimerów.

W kopolimerach zawierających małe ilości jednostek izoprenu (< 10%) co najmniej 95% tych jednostek ma konfigurację cis-1,4; w kopolimerach zawierających wyższe ilości jed-

Tablica 1
Kopolimeryzacja butadien – izopren

Proces nr	Co g × 10 ⁻³	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl cm ³	toluen cm ³	doprowadzany izopren		O _C	Pobieranie próbek										Koń- cowa prze- miana %
				g	% wagowy sumy obu monomerów		1		2		3		4		5		
							czas minuty	izopren % wagowo	czas minuty	izopren % wagowo	czas minuty	izopren % wagowo	czas minuty	izopren % wagowo	czas minuty	izopren % wagowo	
1	0,6	1	60	7	90	—15	7200	90,2	—	—	—	—	—	—	—	—	30
2	4	5	250	28,6	74	0	60	73	240	74	—	—	—	—	—	—	26
3	1	2	205	23,2	54	13	90	54	175	52	245	53	360	54	425	53	26
4	1	2	215	23	46	13	60	46	80	48	120	48	150	47	180	47	17
5	3	3	205	13,6	31	0	60	30	120	30	150	29	180	30	240	29	42
6	1	2	250	4,8	10	0	31	7	140	7	—	—	—	—	—	—	28
6 bis	9	10	600	1,5	3	0	60	3,2	—	—	—	—	—	—	—	—	50
7 (*)	0,3	1	40	4	50	48	10	50	—	—	—	—	—	—	—	—	50
8 (**)	0,8	4	60	5,3	55	20	45	55	—	—	—	—	—	—	—	—	50

(*) katalizator wytworzono w obecności butadienu
(**) katalizator wytworzono z chlorku kobaltu i pirydyny w obecności butadienu
We wszystkich procesach stosowano dwunacetyloacetonian kobaltu.

nostek izoprenu (60—70%) stwierdza się lekki wzrost jednostek izoprenu 3,4, lecz jednostki cis-1,4 stanowią zawsze ilość przeważającą (co najmniej około 80% wszystkich jednostek izoprenu).

Wiadomo, że w elastomerach otrzymywanych z dwuolefinowych polimerów właściwości dynamiczne (elastyczność odbicia, histereza itd.) zależą także od konfiguracji jednostek monomerycznych i że te właściwości są lepsze jeśli jednostki monomeryczne mają konfigurację 1,4 zamiast 1,2 lub 3,4. Zainteresowanie praktyczne stwierdzonym składem produktów otrzymywanych sposobem według wynalazku jest wskutek tego jasne.

Właściwości kopolimerów butadienowoizoprenowych wytwarzanych sposobem według wynalazku zmieniają się przez zmienianie składu procentowego. Kopolimery zawierające małe ilości jednostek izoprenowych (3—4%) mają temperaturę topnienia nieco niższą od polibutadienu, lecz są jeszcze zdolne do krystalizowania przy rozciąganiu w temperaturze pokojowej. Przez zwiększenie zawartości izoprenu temperaturą topnienia kopolimeru jest niższa i otrzymuje się elastomery, które nie krystalizują przy rozciąganiu. Przez zmienianie ilości izoprenu jest wskutek tego możliwe otrzymywanie produktów o znacznie odmiennych właściwościach, odpowiednio do różnych zastosowań.

Interesująca postać kopolimerów butadienowoizoprenowych polega na fakcie, że pewne właściwości są lepsze od właściwości polimerów otrzymywanych z samego butadienu. Wiadomo, że polibutadieny bogate w jednostki cis-1,4 mają bardzo dobre właściwości elastyczne i mechaniczne, jakkolwiek mają one małą przyczepność i wytrzymałość na rozdieranie, niższą od tej jaką ma naturalny kauczuk. Te właściwości kopolimerów otrzymanych sposobem według wynalazku są lepsze.

Stosowany w procesie kopolimeryzacji katalizator można wytwarzać w znany sposób przez reakcję (zazwyczaj w aromatycznym rozpuszczalniku np. benzenie lub chlorowcowej pochodnej benzenu zwłaszcza chlorobenzenie) związku kobaltu np. acetyloacetonianu lub związków kompleksowych typu chlorku kobaltowego i pirydyny z $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Katalizator można wytwarzać w obecności jednego lub obu monomerów.

Temperatura polimeryzacji może się zmieniać w szerokich granicach, pomiędzy 100° i $-80^\circ C$, korzystnie między 50° i $-50^\circ C$.

Praktyczne postępowanie w sposobie według wynalazku nie różni się od opisanego dla homopolimeryzacji butadienu i wyjaśnione jest w następujących przykładach, w których wszystkie procenty są wagowe.

Przykład I. Kopolimeryzację prowadzi się w warunkach podanych na tablicy 1. Jako szczególny przypadek opisana jest kopolimeryzacja według procesu 3.

Stosuje się reaktor szklany na 0,5 litra zaopatrzonego w mieszadło i wkraplacz, w którym powietrze zastępuje się suchym azotem.

W reaktorze umieszcza się:

140 cm ³	toluenu
19,6 g	butadienu
23,2 g	izoprenu
1 cm ³	$Al(C_2H_5)_2Cl$

a we wkraplaczu:

65 cm ³	toluenu
1 cm ³	$Al(C_2H_5)_2Cl$

0,0045 g dwuacetyloacetonianu kobaltu.

Po 20 minutach do reaktora (utrzymywanego w stałej temperaturze $13^\circ C$) wprowadza się z wkraplacza roztwór katalizatora, przy czym zaczyna się kopolimeryzacja.

W 90 minut po rozpoczęciu pobiera się próbkę roztworu z reaktora, zawarty polimer koaguluje się metanolem i kwasem solnym, przemywa czystym metanolem, suszy w próżni w temperaturze pokojowej i w końcu poddaje badaniu w podczerwieni.

Analiza wykazuje, że w kopolimerze obecne jest 54% izoprenu. Podobne próbki pobierane po 175, 245, 360 i 425 minutach od rozpoczęcia polimeryzacji wskazują, że skład kopolimeru nie zmienia się z czasem.

Inne procesy podane w tablicy były prowadzone w ten sam sposób, tylko zmieniał się skład materiału wyjściowego lub katalizatora.

Tablica 2 (patrz str. 5) przedstawia wyniki badania w podczerwieni kopolimerów otrzymanych w niektórych procesach wyliczonych w tablicy 1.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I w naczyniu reakcyjnym umieszczono:

140 cm ³	benzenu
23 g	butadienu
32 g	izoprenu
0,5 cm ³	$Al(C_2H_5)_2Cl$

Tablica 2

Analiza kopolimerów butadienowo-izoprenowych

Proces	Analiza kopolimeru					
	izopren			butadien		
	cis — 1,4 %	trans — 1,4 %	3,4 %	cis — 1,4 %	trans — 1,4 %	1,2 %
1	68,7	2,9	18,8	5,0	0,1	4,5
2	60,1	—	13,3	13,3	0,5	12,8
4	42,3	—	3,8	39,5	1,0	13,4
6 bis	3	—	—	91	2	4
7	40,6	0,5	8,0	44,1	—	5,9
8	46	0,5	9,0	41,5	—	3

a we wkraplaczu:

60 cm³ benzenu
0,5 cm³ Al(C₂H₅)₂Cl
0,005 g dwuacetyloacetonianu kobaltu.

Po 20 minutach do naczynia reakcyjnego w którym utrzymywano temperaturę 5°C wprowadzono roztwór katalizatora z wkraplacza.

Po 30 minutach (2,5% konwersji), po 90 minutach (7,5% konwersji) i po 12 godzinach (45% konwersji) pobrano 3 próbki roztworu, oczyszczono je i analizowano metodą spektrograficzną podczerwieni w sposób opisany w przykładzie I.

We wszystkich przypadkach skład kopolimeru różnił się tylko nieznacznie od składu pierwotnej mieszaniny monomerów.

Przykład III. Postępując jak w poprzednich przykładach stosuje się:

w naczyniu reakcyjnym:

250 cm³ chlorobenzenu
17,5 g butadienu
22,7 g izoprenu
1 cm³ Al(C₂H₅)₂Cl

a we wkraplaczu:

60 cm³ chlorobenzenu
1 cm³ Al(C₂H₅)₂Cl
0,0042 dwuacetyloacetonianu kobaltu.

Po 20 minutach wprowadza się do naczynia reakcyjnego roztwór katalizatora i utrzymuje temperaturę 0°C. Próbki roztworu pobiera się po 15 minutach (5% konwersji) i 90 minutach (20% konwersji); po oczyszczeniu analiza w podczerwieni wykazuje, że otrzymane kopolimery mają ten sam skład, jak wyjściowa mieszanina monomerów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów butadienu-1,3 z izoprenem, w których jednostki pochodzące z obu monomerów mają co najmniej przeważnie budowę cis-1,4, znamieny tym, że mieszaninę monomerów o składzie wagowym równym pożądanemu składowi kopolimeru, kopolimeryzuje się w węglowodorowym rozpuszczalniku aromatycznym w obecności katalizatora kobaltowego, otrzymanego z acetyloacetonianu kobaltu albo kompleksu chlorku kobaltowego i pirydyny i chlorku dwualkiloglinu, rozpuszczalnego w węglowodorze, przy czym stosuje się mieszaninę składającą się tylko z dwóch czystych monomerów lub z dodatkiem składników obojętnych wobec katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w obecności azotu lub innych gazów obojętnych lub nasyconych węglowodorów alifatycznych lub olefinowych, które nie ulegają polimeryzacji w obecności katalizatora stosowanego do kopolimeryzacji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od $+100^{\circ}$ do -80°C , korzystnie od $+50^{\circ}$ do -50°C .
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik aromatyczny stosuje się toluen.
5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się benzen lub chlorowcową pochodną benzenu, zwłaszcza chlorobenzen.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy