



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Klasse: 39 b 12

Int. Cl.: C 08 f

PATENTSCHRIFT NR. 245797

Ausgabetag: 10. März 1966

U 404/D

MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA IN MAILAND (ITALIEN)

Verfahren zur Herstellung von vulkanisierten Elastomeren

Angemeldet am 16. September 1963 (A 7429/63); Priorität der Anmeldung in Italien
vom 19. September 1962 (Nr. 18470/62) beansprucht.

Beginn der Patentdauer: 15. Juli 1965.

Als Erfinder werden genannt: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Alberto Valvassori,
Guido Sartori und Nazzeno Cameli in Mailand.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von elastomeren Produkten, die aus vulkanisierten, linearen, amorphen, ungesättigten Copolymeren von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe von Äthylen und aliphatischen α -Olefinen der allgemeinen Formel $R-CH=CH_2$, worin R eine Alkylgruppe mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der nicht konjugierten monozyklischen Polyene und Alkylpolyene bestehen.

Gemäß eigenen, nicht veröffentlichten Vorschlägen können bei der Herstellung dieser Elastomere die Monomereinheiten unter Verwendung von katalytischen Systemen aus Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Vanadiumverbindungen und organometallischen Verbindungen copolymerisiert werden, worauf das erhaltene Produkt gegebenenfalls mit schwefelhaltigen Vulkanisationsmischungen vulkanisiert wird.

Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, daß katalytische Systeme mit guter Aktivität erhalten werden können, wenn bei der Herstellung des Katalysators Tantal- oder Niobverbindungen an Stelle von Vanadiumverbindungen verwendet werden. Vorzugsweise werden bei der Herstellung des Katalysators Tantal- oder Niobhalogenide oder Oxyhalogenide verwendet oder solche Verbindungen, bei welchen das Metall über wenigstens eine Valenz mit einem Heteroatom, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff, verbunden ist, das an einer organischen Gruppe hängt.

Nicht einschränkende Beispiele derartiger Verbindungen sind $NbCl_5$, $NbCl_4$, $NbOCl_3$, $NbBr_5$, $NbOBr_3$, $TaCl_5$, $TaCl_4$, $TaOCl_3$, $TaBr_5$, $TaOBr_3$, $NaAcCl_2(OC_2H_5)_2$, $NbAcCl_2(OCH_3)_2$, $TaAcCl_2(OC_2H_5)_2$, worin Ac den Acetylazetonrest bedeutet.

Zusammen mit diesen Verbindungen können bei der Herstellung des Katalysators organometallische Verbindungen oder Hydride von Elementen der I., II. und III. Gruppe oder komplexe metallorganische Verbindungen oder komplexe Hydride von Elementen der I. und III. Gruppe verwendet werden.

Insbesondere können folgende Verbindungen verwendet werden:

- Lithiumalkyle,
- Lithiumhydrid,
- Lithium-aluminium-tetraalkyle,
- Lithium-aluminium-alkylhydride,
- Lithium-aluminiumhydride,
- Beryllium-dialkyle,
- Beryllium-alkylhalogenide,
- Beryllium-diaryle,
- Zinkdialkyle,
- Zink-alkylhalogenide,
- Zinkhydrid,
- Kadmium-dialkyle.

- Kadmium-diäryle,
 - Kalzium-hydrid,
 - Aluminium-trialkyle,
 - Aluminium-dialkylmonohalogenide,
 - 5 Aluminium-monoalkyldihalogenide,
 - Aluminium-alkenyle,
 - Aluminium-alkylene,
 - Aluminium-zykloalkyle,
 - Aluminium-zykloalkylalkyle,
 - 10 Aluminium-aryle,
 - Aluminium-alkylaryle,
 - Aluminium-alkylhydride,
 - Aluminium-halohydride,
 - sowie Komplexe der oben erwähnten organometallischen Verbindungen mit vorzugsweise schwachen Le-
 - 15 wis'schen Basen.
- Es können auch metallorganische Verbindungen verwendet werden, bei welchen das Metall durch Hauptvalenzen außer an Kohlenstoff und/oder Halogenatomen an Sauerstoffatome gebunden ist, die an organischen Gruppen hängen, wie beispielsweise Aluminium-dialkylalkoxyde und Aluminium-alkylalkoxyhalogenide.
- 20 Als nicht einschränkende Beispiele von organometallischen Verbindungen, die Verwendung finden können, seien folgende genannt:
 - Aluminiumtriäthyl,
 - Aluminium-trisobutyl,
 - Aluminiumtrihexyl,
 - 25 Aluminium-diäthylmonochlorid,
 - Aluminium-diäthylmonojodid,
 - Aluminium-diäthylmonofluorid,
 - Aluminium-diisobutylmonochlorid,
 - Aluminium-monoäthyl-dichlorid,
 - 30 Aluminium-butenyldiäthyl,
 - Aluminium-isohexenyldiäthyl,
 - 2-Methyl-1, 4-di(diisobutylaluminium)butan,
 - Aluminium-tri(zyklopeptylmethyl),
 - Aluminium-tri-(dimethyl-zyklopeptylmethyl),
 - 35 Aluminium-triphenyl,
 - Aluminium-tritolyl,
 - Aluminium-di(zyklopentylmethyl)-monochlorid,
 - Diphenylaluminium-monochlorid,
 - Aluminium-diisobutyl-monochlorid in komplexer Bindung mit Anisol,
 - 40 Aluminium-diäthyl-monohydrid,
 - Aluminium-diisobutylmonohydrid,
 - Aluminium-monoäthyl-dihydrid,
 - Aluminium-chlorhydrid,
 - Lithium-butyl,
 - 45 Lithium-aluminium-tetrabutyl,
 - Lithium-aluminium-tetrahexyl,
 - Lithium-aluminium-tetraoctyl,
 - Lithium-aluminium-diisobutyl-dihydrid,
 - Beryllium-dimethyl,
 - 50 Beryllium-methylchlorid,
 - Beryllium-diäthyl,
 - Kadmium-di-n-propyl,
 - Kadmium-di-n-butyl,
 - Kadmium-diisobutyl,
 - 55 Kadmium-diphenyl,
 - Aluminium-diäthylpropoxyd,

Aluminium-diäthylaminoxyd,
Aluminium-monochlor-monopropyl-monopropoxyd,
Aluminium-monochlor-monopropyl-monoäthoxyd.

Das Molverhältnis zwischen den Katalysatorkomponenten kann innerhalb weiter Grenzen schwanken.
5 Es wurde jedoch in der Praxis festgestellt, daß bei der Verwendung von Aluminiumtrialkylen und Niob- oder Tantalhalogeniden bei der Herstellung des Katalysators es günstig ist, ein Molverhältnis zwischen Aluminiumverbindung und Niob- oder Tantalverbindung zwischen 1 : 1 und 10 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 5 : 1 zu verwenden.

Es kann auch die Temperatur, bei welcher die Copolymerisation durchgeführt wird, innerhalb weiter
10 Grenzen schwanken; im allgemeinen wird sie zwischen -80 und +125°C gewählt.

Die erfindungsgemäße Copolymerisation kann in Anwesenheit eines aliphatischen, zyklialiphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittels, wie beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Zylohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Mischungen hiervon durchgeführt werden. Halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Tetrachloräthylen, Trichloräthylen, Methylenchlorid und Chlorbenzol können auch
15 als Lösungsmittel verwendet werden.

Besonders hohe Copolymerausbeuten pro Gewichtseinheit Katalysator können erzielt werden, wenn die Copolymerisation in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt wird, wobei die gleichen Monomeren in flüssigem Zustand verwendet werden; d. h., im Falle der Herstellung eines Terpolymers Äthylen — α -Olefin — Polyen in Anwesenheit einer Äthylenlösung in der zu copolymerisierenden Mi-
20 schung von α -Olefinen und Polyen, die in flüssigem Zustand gehalten wird.

Um Copolymere mit sehr homogener Zusammensetzung zu erhalten, ist es zweckmäßig, das Verhältnis der Konzentration der zu polymerisierenden Monomeren, die in der flüssigen Reaktionsphase vorhanden sind, während der Copolymerisation konstant oder wenigstens so konstant als möglich zu halten. Um dies zu erreichen, kann die Copolymerisation zweckmäßig kontinuierlich durchgeführt werden, wobei eine
25 Monomermischung konstanter Zusammensetzung kontinuierlich zu- und abgeführt und mit hoher Durchsatzgeschwindigkeit gearbeitet wird.

Die verwendeten Katalysatorsysteme können in Abwesenheit der Monomeren hergestellt werden oder die Katalysatorkomponenten können in Anwesenheit der zu copolymerisierenden Monomeren miteinander gemischt werden. Außerdem können die Katalysatorkomponenten kontinuierlich während der Copolymeri-
30 sation zugesetzt werden.

Als Monomere bei den hierin beschriebenen Copolymerisationsverfahren können beispielsweise folgende Verbindungen verwendet werden:

- Zykloheptadien-1, 4;
- Zyklooktadien-1, 5;
- 35 Zyklooktadien-1, 4;
- Zyklodekadien-1, 6;
- Zyklodekadien-1, 5;
- Zyklododekadien-1, 7;
- Zyklododekadien-1, 5, 9;
- 40 1-Methyl-zyklooktadien-1, 5;
- 3-Methyl-zyklooktadien-1, 5;
- 3, 4-Dimethyl-zyklooktadien-1, 5;
- 3, 7-Dimethyl-zyklooktadien-1, 5.

Zusammen mit einem oder mehreren dieser Polyenmonomeren können eines oder mehrere Monomere,
45 wie Äthylen und aliphatische α -Olefine der allgemeinen Formel $R-CH=CH_2$, worin R eine Alkylgruppe mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, insbesondere Propylen und/oder Buten-1, copolymerisiert werden. Besonders interessante Ergebnisse können erhalten werden bei der Herstellung von Copolymeren von Äthylen mit Propylen (und/oder Buten-1) und Zyklooktadien-1, 5.

Gegenüber den vorhergehenden Vorschlägen bleiben auch die Bedingungen unverändert, die eingehalten
50 werden müssen, um amorphe Copolymere zu erhalten. Namentlich in den Fällen, wenn amorphe Copolymere erhalten werden sollen, die aus einem zyklischen Polyen oder Alkylpolyen mit Äthylen und Propylen gebildet werden, wird das Molverhältnis zwischen Äthylen und Propylen in der flüssigen Reaktionsphase zweckmäßig unterhalb oder höchstens gleich 1 : 4 gehalten, was einem Molverhältnis zwischen Äthylen und Propylen in der Gasphase unter Normalbedingungen von 1 : 1 entspricht. Molverhältnisse in
55 der flüssigen Phase zwischen 1 : 200 und 1 : 4 sind im allgemeinen zufriedenstellend.

Wenn andernfalls Buten-1 an Stelle von Propylen verwendet wird, muß das Verhältnis zwischen Äthy-

len und Buten unter oder höchstens bei 1 : 20 liegen. Das entsprechende Molverhältnis zwischen Äthylen und Buten in der Gasphase beträgt 1 : 1,5. Molverhältnisse in der flüssigen Phase zwischen 1 : 1000 und 1 : 20 sind im allgemeinen zufriedenstellend.

Beim Arbeiten unter diesen Bedingungen werden amorphe Terpolymere erhalten, die weniger als etwa 75 Mol-% Äthylen enthalten. Wenn dieser Wert überschritten wird, zeigt das Terpolymer eine Kristallinität vom Typ des Polyäthylens.

Die untere Grenze des Äthylengehaltes ist nicht kritisch. Es wird jedoch vorgezogen, daß die Terpolymere wenigstens 5 Mol-% Äthylen enthalten. Der α -Olefingehalt im amorphen Terpolymer kann vorzugsweise zwischen einem Minimum von 5 Mol-% und einem Maximum von 95 Mol-% liegen.

Die Polymermenge liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 Mol-%. Diese obere Grenze kann noch erhöht werden, es ist jedoch nicht zweckmäßig, vor allem aus ökonomischen Gründen, eine Polymermenge von mehr als 20 Mol-% einzuführen.

Wenn amorphe binäre Copolymere von Äthylen mit einem Polyen oder Alkylpolyen erhalten werden sollen, darf der Äthylengehalt im Copolymer etwa 75 Mol-% nicht übersteigen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Copolymere können leicht unter Verwendung der Mischungen und der Verfahren wie sie gewöhnlich zur Vulkanisation von ungesättigten Kautschukarten, insbesondere für die Kautschukarten mit einem niederen Gehalt an Doppelbindungen verwendet werden, vulkanisiert werden.

Die Copolymere haben ein viskosimetrisch bestimmtes Molegewicht von mehr als 20 000, entsprechend einer Grenzviskosität, bestimmt in Tetrahydronaphthalin bei 135°C oder in Toluol bei 30°C, von mehr als 0,5. Die Grenzviskosität kann zwischen 0,5 und 10 schwanken, kann jedoch auch höhere Werte annehmen. Für die meisten praktischen Zwecke werden Copolymere mit einer Grenzviskosität zwischen 1 und 5 vorgezogen.

Die vulkanisierten Produkte können zweckmäßig zur Herstellung von verschiedenen Gegenständen, wie beispielsweise Folien, Röhre, Fäden, Bänder, Luftschläuche von Fahrzeugreifen usw. verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne daß diese jedoch hierauf beschränkt werden soll.

Beispiel 1: In einem großen Probierrohr mit einer Kapazität von 250 ml wird der Katalysator vorgebildet, wobei unter Stickstoff in 100 ml wasserfreiem n-Heptan 2,8 m Mole Niobpentachlorid und 14 m Mole Aluminiumdiäthylmonochlorid umgesetzt werden.

Der so vorgeformte Katalysator wird in einen 500 ml Autoklaven gesaugt, der einige Stahlkugeln enthält und vorher entlüftet und evakuiert wurde. In diesen Autoklaven werden dann 20 ml Zyklooktadien-1,5, 69 g Propylen und 5 g Äthylen eingeführt und der Autoklav wird bei Raumtemperatur 3,5 h in Bewegung gehalten.

Dann werden 30 ml Methanol mit einem Gehalt an 0,1 g Phenyl- β -naphthylamin in den Autoklaven gespritzt. Der Autoklav wird dann geöffnet und das Polymer wird in einem Scheidetrichter unter Stickstoffatmosphäre durch wiederholtes Waschen mit wässriger Salzsäure und dann mit Wasser gereinigt und mit Azeton gefällt. Nach Trocknen unter Vakuum werden 2,6 g festes Produkt erhalten, das unter Röntgenstrahlen amorph ist, in kochendem n-Heptan völlig löslich ist und das Aussehen eines nicht vulkanisierten Elastomers besitzt. Die Infrarotanalyse zeigt die Anwesenheit von Doppelbindungen (Bande bei 6 μ), von Methylgruppen (Bande bei 7,25 μ) und von Methylentolgen verschiedener Länge (Zone zwischen 13,3 und 13,8 μ). Die Grenzviskosität beträgt 2,5.

100 Gew. -Teile des Äthylen-Propylen-Zyklooktadienterpolymers werden in einem Laboratoriumswalzenmischer mit 1 Teil Phenyl- β -naphthylamin, 4 Teilen Schwefel, 5 Teilen Zinkoxyd, 1 Teil Tetramethylthiuramdisulfid und 0,5 Teilen Mercaptobenzthiazol gemischt. Die erhaltene Mischung wird unter Druck 60 min lang bei 150°C vulkanisiert. Es wird eine vulkanisierte Platte mit folgenden Eigenschaften erhalten:

| | | |
|----|----------------|-----------------------|
| | Zugfestigkeit | 40 kg/cm ² |
| | Bruchdehnung | 660% |
| 50 | Modul bei 300% | 19 kg/cm ² |

Beispiel 2: Der Katalysator wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Nach Einsaugen des Katalysators in einen 500 ml-Autoklaven, der einige Stahlkugeln enthält, werden 40 ml Zyklooktadien-1,5, 80 g Propylen und 7 g Äthylen in den gleichen Autoklaven gebracht, der einen Tag lang bei Raumtemperatur bewegt wird. Das Produkt wird entnommen, gereinigt und abgetrennt, wie im vorhergehenden

Beispiel beschrieben. Nach Trocknen unter Vakuum werden 8,8 g festes Produkt erhalten, das sich bei der Röntgenanalyse als amorph erweist, wie ein nicht vulkanisiertes Elastomer aussieht und in kochendem n-Heptan völlig löslich ist. Die Infrarotanalyse zeigt die Anwesenheit von Doppelbindungen (Bande bei 6 μ), von Methylgruppen (Bande bei 7,25 μ) und von Methylenfolgen verschiedener Länge (Zone zwischen 13,3 und 13,8 μ). Die Grenzviskosität des Copolymers ist 2,3.

Das Äthylen-Propylen-Zyklooctadien-terpolymer wird mit der gleichen Mischung und unter denselben Bedingungen vulkanisiert, wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wird eine vulkanisierte Platte erhalten, die folgende Eigenschaften zeigt:

| | | |
|----|----------------|-------------------------|
| | Zugfestigkeit | 58,5 kg/cm ² |
| 10 | Bruchdehnung | 500% |
| | Modul bei 300% | 18 kg/cm ² |

Beispiel 3: Der Katalysator wird durch Reaktion von 2,8 m Molen Niob-pentachlorid und 8,4 m Molen Aluminium-triäthyl in 100 ml Heptan hergestellt. Er wird dann in einen 500 ml Autoklaven, der einige Stahlkugeln enthält, eingesaugt, worauf in den gleichen Autoklaven 30 ml radioaktives Zyklooctadien-1,5, 58 g Propylen und 4 g Äthylen gebracht werden und der Autoklav 4 h bei Raumtemperatur geschüttelt wird.

Das Produkt wird entnommen, gereinigt und abgetrennt wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach Trocknen unter Vakuum werden 2,1 g festes Produkt erhalten, das unter Röntgenstrahlen amorph ist, sich in kochendem n-Heptan völlig löst und wie ein unvulkanisiertes Elastomer aussieht. Die radiochemische Analyse zeigt einen Zyklooctadiengehalt von einigen Gew.-%.

Die Infrarotanalyse zeigt die Anwesenheit von Doppelbindungen (Bande bei 6 μ), von Methylgruppen (Bande bei 7,25 μ) und von Methylenfolgen verschiedener Länge (Zone zwischen 13,3 und 13,8 μ). Das Produkt besitzt, nach Vulkanisation, Eigenschaften, die denjenigen der vulkanisierten Produkte der vor-
20 gehenden Beispiele ähnlich sind.

Beispiel 4: Der Katalysator wird in einem großen Probierrohr hergestellt, wobei unter Stickstoff 25 5,6 m Mole Tantal-pentachlorid und 28 m Mole Aluminium-diäthylmonochlorid in 100 ml wasserfreiem n-Heptan umgesetzt werden.

Der so gebildete Katalysator wird in einen vorher entlüfteten und evakuierten 500 ml Autoklaven eingesaugt, der einige Stahlkugeln enthält. Dann werden in den Autoklaven 50 ml Zyklooctadien-1,5,
30 90 g Propylen und 5 g Äthylen eingebracht und dieser wird 2 Tage lang bei Raumtemperatur bewegt.

Das Produkt wird entnommen, gereinigt und abgetrennt wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach Trocknen unter Vakuum werden 2,2 g festes Produkt erhalten, das sich unter Röntgenstrahlen als amorph erweist, wie ein unvulkanisiertes Elastomer aussieht und in kochendem n-Heptan völlig löslich ist. Die Infrarot-
35 analyse zeigt die Anwesenheit von Doppelbindungen (Bande bei 6 μ), von Methylgruppen (Bande bei 7,25 μ) und von Methylenfolgen verschiedener Länge (Zone zwischen 13,3 und 13,8 μ). Das Produkt besitzt, nach Vulkanisation, Eigenschaften, die denjenigen der vulkanisierten Produkte der Beispiele 1 - 2 ähnlich sind.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von vulkanisierten Elastomeren, durch Polymerisation einer Monomermischung aus einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Äthylen und aliphatische α -Olefine der
40 allgemeinen Formel $R-CH=CH_2$ (worin R eine Alkylgruppe mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen bedeutet) und einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe von monozyklischen nicht konjugierten Polyenen und Alkylpolyenen in Gegenwart von Katalysatoren aus Übergangsmetallverbindungen und Verbindungen von Metallen der I. bis III. Gruppe oder Komplexverbindungen von Metallen der I. und III. Gruppe und Vulkanisation des erhaltenen Produktes mit schwefelhaltigen Mischungen, dadurch gekennzeichnet,
45 daß man bei der Polymerisation in Anwesenheit eines Katalysators arbeitet, der aus

a) Tantal- oder Niobverbindungen und

b) organometallischen Verbindungen oder Hydriden von Elementen der I., II. und III. Gruppe oder komplexen organometallischen Verbindungen oder komplexen Hydriden von Elementen der I. und III. Gruppe des periodischen Systems der Elemente erhalten wurde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Katalysators Tantal- oder Niobhalogenide oder -oxyhalogenide verwendet werden, oder solche Verbindungen,
50 bei welchen diese Metalle über wenigstens eine Wertigkeit an ein Heteroatom, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff, das an einer organischen Gruppe hängt, gebunden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Katalysators Tantal- oder Niobverbindungen der folgenden Gruppe $NbCl_5$, $NbCl_4$, $NbBr_5$, $NbOBr_3$, $TaCl_5$, $TaCl_4$, $TaOCl_3$, $TaBr_5$, $TaOBr_3$, $NbAcCl_2(OC_2H_5)_2$, $NbAcCl_2(OCH_3)_2$, $TaAcCl_2(OC_2H_5)_2$, worin Ac einen Acetylazetonrest bedeutet, verwendet werden.
- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Katalysators organometallische oder Hydridverbindungen der folgenden Gruppe
- Lithiumalkyle,
 - Lithium-aluminium-tetraalkyle,
 - Lithium-aluminiumhydrid,
 - 10 Lithiumaluminium-alkylhydride,
 - Beryllium-dialkyle,
 - Beryllium-alkylhalogenide,
 - Beryllium-diaryle,
 - Zink-dialkyle,
 - 15 Zink-alkylhalogenide, Zinkhydrid,
 - Kadmium-dialkyle,
 - Kadmium-diaryle,
 - Kalzium-hydrid,
 - Aluminium-trialkyle,
 - 20 Aluminium-dialkylmonohalogenide,
 - Aluminium-monoalkylidihalogenide,
 - Aluminium-alkenyle,
 - Aluminium-alkylene,
 - Aluminium-zykloalkyle,
 - 25 Aluminium-zykloalkylalkyle,
 - Aluminium-aryle,
 - Aluminium-alkylaryle,
 - Aluminium-alkylalkoxyde,
 - Aluminium-alkylalkoxyhalogenide,
 - 30 Komplexe der oben genannten organometallischen Verbindungen mit vorzugsweise schwachen Lewis'schen Basen, Aluminium-alkylhydride, Aluminium-halohydride verwendet werden.