



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 39b4,1/56

Zgłoszono: 15.02.1969 (P. 131751)

Pierwszeństwo: 17.02.1968 Republika
Federalna
Niemiec

MKP C08f 1/56

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1975

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Kurt Rust, Erwin Schrett, Rainer Klein

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst A. G. vormals Meister Lucius,
& Bruning, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna
Niemiec)

Sposób polimeryzacji α -olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji α -olefin przy użyciu odpowiednio dobranego układu katalizatorów metalo-organicznych i organicznych, w wyniku którego uzyskuje się polimery oraz kopolimery zwykle i blokowe α -olefin o wysokim stopniu stereoregularności i małej zawartości związków metali pochodzących z katalizatora.

Znany jest sposób polimeryzacji α -olefin, zwłaszcza etylenu, propylenu i butenu-1, jak również butadienu i izoprenu na wielkocząsteczkowe poliolefiny pod stosunkowo niewielkimi ciśnieniami i w stosunkowo niskich temperaturach za pomocą katalizatorów otrzymanych ze związków pierwiastków IV—VI podgrupy układu okresowego i redukująco względnie alkilująco działających związków pierwiastków I—III grupy układu okresowego. Do tych polimeryzacji niskociśnieniowych nadają się zwłaszcza mieszaniny katalizujące z czterochlorkiem tytanu lub halogenków tytanu o niższej wartościowości ze związkami glinooorganicznymi. Katalizatory stosowane w tych sposobach polimeryzacji niskociśnieniowej określa się jako katalizatory Zieglera, są one opisane na przykład w belgijskim opisie patentowym nr 533362.

Podczas polimeryzacji propylenu i wyższych α -olefin przy użyciu wyżej wymienionych katalizatorów uzyskuje się — obok polimerów o dobrej krystaliczności, które są nierozpuszczalne względnie trudno rozpuszczalne w warunkach polimeryzacji w węglowodorach stosowanych jako ośrodek dyspergujący — także łatwo

2

rozpuszczalne polimery bezpostaciowe oraz oleje. Według Natty polimery o dobrej krystaliczności, które określa się jako polimery izotaktyczne, są uporządkowane przestrzennie, podczas gdy polimery rozpuszczalne są nieuporządkowane przestrzennie, określa się je jako polimery ataktyczne.

Dla tworzyw sztucznych szczególnie interesujący jest polipropylen izotaktyczny o wysokim stopniu krystaliczności. Powstawanie poli- α -olefin izotaktycznych lub bezpostaciowych jest uzależnione od układu katalizatorów. Dla sposobu przydatnego pod względem ekonomicznym niezbędne są układy katalizatorów o działaniu selektywnym, które powodują powstawanie wyłącznie względnie prawie wyłącznie pożądaných polimerów. Układ katalizatorów o działaniu selektywnym do wytwarzania izotaktycznych poli- α -olefin, a w szczególności polipropylenu, uzyskuje się na przykład według Natty z TiCl_3 i trójetyloglinu wówczas, gdy TiCl_3 wytwarza się w wysokich temperaturach z TiCl_4 i wodoru. [Natta i współpracownicy: Gazz. Chim. Ital. 87, nr 5, 528, 549, 570 (1957)].

Podczas redukcji TiCl_4 wodorem w wysokich temperaturach, którą to reakcję można przeprowadzić tylko z trudem, powstaje grubokrystaliczny TiCl_3 . Należy go następnie rozdrobnić przez zastosowanie mielenia, przy czym nie do uniknięcia jest powstawanie niepożądanego bardzo drobnokrystalicznego TiCl_3 . To samo dotyczy także wytwarzania TiCl_3 z TiCl_4 i Al w wysokich temperaturach. Poza tym przy użyciu TiCl_3 uzyskanego przez redukcję TiCl_4 wodorem w kombinacji z trój-

etyloglinem uzyskuje się tylko stosunkowo niewielką szybkość polimeryzacji, a poza tym występują niepożądane okresy czasu do chwili rozpoczęcia polimeryzacji.

Jeżeli stosuje się do wytwarzania $TiCl_3$ prostszy technicznie sposób, polegający na reakcji $TiCl_4$ ze związkami glinoorganicznymi, to uzyskuje się przy tym zazwyczaj katalizatory, które mają mało selektywne działanie przy polimeryzacji olefin (porównaj: Natta, literatura jak wyżej).

W opisie patentowym brytyjskim nr 895595 ujawniono sposób, w którym zwiększa się w znacznym stopniu selektywność tego rodzaju katalizatorów przez to, że produkt reakcji $TiCl_4$ ze związkiem glinoorganicznym poddaje się działaniu podwyższonej temperatury wynoszącej od 40 do 150°C i ewentualnie wymywa wielokrotnie za pomocą innego rozpuszczalnika po zakończeniu obróbki termicznej. Ten wygrzany i przemyty katalizator aktywuje się następnie przy polimeryzacji olefin za pomocą świeżego chlorku dwuetyloglinu.

Rodzaj składnika aktywującego odgrywa decydującą rolę dla przebiegu polimeryzacji. Za pomocą półorochlorku etyloglinu, który jest równomolową mieszaniną chlorku dwuetyloglinu i dwuchlorku etyloglinu, osiąga się tylko bardzo małe szybkości polimeryzacji. Przyczyną tego jest najwidoczniej obecność dwuchlorku etyloglinu, który powoduje inhibicję procesu polimeryzacji. Zwiększoną już aktywność katalizatora obserwuje się przy aktywowaniu polimeryzacji za pomocą chlorku dwuetyloglinu. Przy użyciu tego związku uzyskuje się poza tym prawie wyłącznie izotaktyczne polimery.

Katalizatory uzyskane według cytowanego patentu są w kombinacji z chlorkiem dwuetyloglinu aktywniejsze od podanych przez Natte kombinacji katalizatorów z $TiCl_3$ otrzymanego na drodze nieorganicznej i trójetyloglinu. Jeszcze większe szybkości reakcji uzyskuje się przy aktywowaniu $TiCl_3$ uzyskanego według cytowanego wyłożeniowego niemieckiego opisu patentowego za pomocą trójetyloglinu. Katalizator taki ma jednak decydującą wadę, polegającą na tym, że jego selektywność zmniejsza się bardzo znacznie ze względu na powstawanie produktów nierozpuszczalnych.

W licznych opisach patentowych opisano sposoby, według których stereospecyficzność polimeryzacji α -olefin katalizowanej za pomocą $TiCl_3$ i trójetyloglinu ma ulegać poprawie, na przykład przez dodatek:

kwasów karboksylowych (opis patentowy brytyjski nr 907386, opis patentowy belgijski 662742),

amidów kwasów karboksylowych i tiokarboksylowych (opis patentowy belgijski nr 608463, opis patentowy amerykański nr 3205208),

amin trzeciorzędowych (opis patentowy amerykański nr 3050471, opis patentowy australijski nr 247451), pirydyny z wodą (opis patentowy amerykański nr 3189591),

amin wielowartościowych (opis patentowy belgijski nr 626253),

aminoalkoholi (opis patentowy brytyjski nr 971248), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, jak inden, naftalen, antracen (opisy patentowe amerykańskie nr 2914515 i 3278511),

cyklopentadienylalkaliów (opis patentowy amerykański nr 3334079),

wodoru litowego (wyłożeniowy opis patentowy niemiecki nr 1240668),

acetonu (wyłożeniowy opis patentowy niemiecki nr 1098175),

5 soli tiokrezolu z alkanoloaminami (opis patentowy brytyjski nr 992537),

wielowartościowych eterów, aminoeterów i aminoketonów (wyłożeniowy opis patentowy niemiecki nr 1214401).

10 Zaproponowane dotychczas dodatki mają tę wadę, że układ katalizatorów $TiCl_3$ — trójetyloglin albo wykazuje niewielką aktywność albo — przy większej aktywności — stereospecyficzność silnie spada. Dalszą wadą proponowanych układów jest zła powtarzalność pod względem stosunku zawartości składnika izotaktycznego i ataktycznego.

Pożądaný jest taki układ katalizatorów, składający się ze związku metalu ciężkiego i związku metaloorganicznego nie zawierającego chlorowca, który dawałby znaczną stereospecyficzność przy polimeryzacji α -olefin i wykazywał równocześnie bardzo dużą aktywność, gdyż wówczas można byłoby wprowadzać związek metalu ciężkiego w małym stężeniu i obróbka końcowa byłaby zbyteczna.

25 Znane dotychczas układy spełniają te wymagania tylko częściowo.

Obecnie stwierdzono, że polimeryzację α -olefin o wzorze ogólnym $CH_2=CHR$, w którym R oznacza nie podstawiony lub podstawiony grupami alkilowymi lub 30 aryłowymi łańcuch węglowodorowy zawierający od 1 do 8 atomów węgla, najkorzystniej propylen, buten-1, penten-1, 3-metylobuten-1, 4-metylopenten-1, i mieszanin tych α -olefin między sobą i/lub z etylenem, przy czym zawartość jednej z α -olefin w mieszaninie wynosi powyżej 95% wagowych, jak również — kopolimeryzacji 35 blokowej tych α -olefin i/lub z etylenem, w zawiesinie lub w fazie gazowej z zastosowaniem katalizatorów mieszanych, składających się ze związku organicznego jako regulatora polimeryzacji stereospecyficznej, ze 40 związku metalu ciężkiego z IV—VI podgrupy układu okresowego pierwiastków, w którym to związku wartościowość metalu jest niższa od maksymalnej, i ze związku metaloorganicznego metali I—III grupy układu okresowego pierwiastków, w temperaturach od 20 do 120°C, najkorzystniej od 40 do 80°C, pod ciśnieniami 45 niższymi od 50 atm, najkorzystniej niższymi od 25 atm, ewentualnie z zastosowaniem regulacji ciężaru cząsteczkowego za pomocą wodoru, przeprowadza się przy użyciu katalizatora mieszanego, składającego się

50 a) z cykloheptatrienu-1,3,5 lub jego pochodnych podstawionych jedną lub wieloma grupami alkilowymi, aryłowymi lub alkoksylowymi, przy czym grupa alkilowa względnie alkoksylowa zawiera od 1 do 4 atomów węgla, lub z mieszanin tych pochodnych między sobą względnie z substancją podstawową (składnik A),

b) z zawierającego chlorowiec związku metalu ciężkiego z IV—VI podgrupy układu okresowego pierwiastków, w którym to związku wartościowość metalu jest 55 niższa od maksymalnej (składnik B),

c) oraz z nie zawierającego chlorowca związku metaloorganicznego metali I—III grupy układu okresowego pierwiastków (składnik C).

Nieoczekiwane było to, że można w sposób powtarzalny zwiększyć stereospecyficzność katalizatora przy 60

równocześnie dużej aktywności przez dodanie pierścieniowych nie aromatycznych związków sprzężonych, jak cykloheptatrien-1,3,5, do mieszaniny składników B i C.

Do sposobu według wynalazku jako składnik A mieszaniny katalizatorów nadają się także pochodne cykloheptatrienu podstawione jedną lub wieloma grupami alkilowymi, aryłowymi lub alkoksyłowymi, jak również ich mieszaniny, przy czym grupa alkilowa lub alkoksylova powinna zawierać od 1 do 4 atomów węgla, jak na przykład metylocykloheptatrien, dwumetylocykloheptatrien i metoksycykloheptatrien.

Składnik A mieszaniny katalizatorów można mieszać w temperaturach od 0 do 150°C, a najkorzystniej od 20 do 150°C, przed dodaniem do wsadu polimeryzacyjnego ze składnikami B i C mieszaniny katalizatorów lub z ich mieszaninami, zdyspergowanymi lub rozpuszczonymi w nieczynnym rozpuszczalniku. Korzystne jest przy tym doprowadzenie do przereagowania składnika B lub C ze składnikiem A w ciągu 5—60 minut w temperaturach od 20 do 150°C w atmosferze azotu lub najkorzystniej w obecności etylenu lub α -olefiny.

Składnik A mieszaniny katalizatorów można jednak także korzystnie dodawać bezpośrednio podczas polimeryzacji małymi porcjami sam lub w kombinacji ze składnikiem B i/lub C.

Według wynalazku stosunek molowy ilości składnika C do ilości składnika A wynosi od 0,05 do 20, a najkorzystniej od 0,1 do 10. Szczególnie korzystny jest stosunek molowy ilości składnika C do ilości składnika A w zakresie 0,5—3. Wybór stosunków molowych zależy od rodzaju składników C i B i od monomeru, który ma zostać spolimeryzowany.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako składnik C mieszaniny katalizatorów — nie zawierające chlorowca związki metaloorganiczne metali I—III grupy układu okresowego pierwiastków, jak butylolit, amylosód, dwumetylomagnez, dwuetylomagnez, dwuetylocynek, czteroalkilowe pochodna glinu i metalu alkalicznego oraz najkorzystniej związki trójalkiloglinowe o wzorze ogólnym AlR_3 , w którym R oznacza jednakowe lub różne reszty węglowodorowe zawierające od 1 do 40 atomów węgla. Szczególnie korzystne są związki trójalkiloglinowe o podanym powyżej wzorze z resztami węglowodorowymi zawierającymi od 2 do 12 atomów węgla, jak trójetyloglin, trójpropyloglin, trójizobutyloglin, trój-(dwiuizobutylo)-glin o wzorze przedstawionym na rysunku, trójheksyloglin, trójdodecyloglin oraz produkty reakcji związków trójalkiloglinowych lub wodorodów alkiloglinowych z dwuolefinami zawierającymi od 4 do 20 atomów węgla, jak izoprenyloglin.

Wymienione związki w różny sposób wpływają na aktywność i stereospecyficzność. Korzystne okazały się także mieszaniny na przykład izoprenyloglinu i trójizobutyloglinu.

Poza tym jako składnik C można także stosować wodoroki alkiloglinowe, jak wodorek dwuetyloglinowy i wodorek dwuizobutyloglinowy.

Składnik B mieszaniny katalizatorów w sposobie według wynalazku składa się z zawierającego chlorowiec, zwłaszcza chlor, związku metalu ciężkiego z IV—VI podgrupy układu okresowego pierwiastków, w którym to związku wartościowość metalu jest niższa od maksymalnej, jak na przykład $TiCl_3$, $ZrCl_3$, VCl_3 , $CrCl_3$.

Korzystne jest stosowanie katalizatorów zawierających trójdłochlorek tytanu, zwłaszcza takich, które uzyskuje się przez redukcję czterochlorku tytanu glinem (Katalizator Stauffera) lub związkami glinoorganicznymi, jak chlorek dwuetyloglinu, półtorachlorek etyloglinu lub izoprenyloglin. Szczególnie korzystny jako składnik B mieszaniny katalizatorów okazał się trójdłochlorek tytanu, który został otrzymany i dodatkowo przenobiony według opisów patentowych brytyjskich nr 895595 względnie nr 960232.

Stosunek molowy ilości składnika C mieszaniny katalizatorów do ilości składnika B mieszaniny katalizatorów wynosi w sposobie według wynalazku od 0,5 do 100, korzystnie od 1 do 10.

Składający się z 3 składników układ katalizatorów według wynalazku nadaje się do polimeryzacji α -olefin o wzorze ogólnym $CH_2=CHR$, w którym R oznacza nie podstawiony lub podstawiony grupami alkilowymi lub aryłowymi łańcuch węglowodorowy zawierający od 1 do 8 atomów węgla, jak propylen, buten-1, penten-1, 3-metylobuten-1, 4-metylopenten-1, 3-metylopenten-1, heksen-1, hepten-1, 3-etylopenten-1, okten-1, 4,6-dwumetylohepten-1, decen-1 i mieszanin tych α -olefin między sobą i/lub z etylenem, przy czym zawartość jednej z α -olefin w mieszaninie wynosi powyżej 95%. Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do polimeryzacji blokowej tych α -olefin i/lub z etylenem, najkorzystniej do wytwarzania kopolimerów blokowych lub segmentowych z propylenem i etylenem, przy czym zawartość reszt polietylenowych jest mniejsza od 50%, a korzystnie mniejsza od 25%. Te kopolimery blokowe odznaczają się dużą twardością i świetną udarnością w temperaturach poniżej 0°C.

Sposób według wynalazku umożliwia poza tym wytwarzanie poli- α -olefin o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym, na przykład polipropylenu krystalicznego o zawartości frakcji rozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie wynoszącej poniżej 10% i o lepkości właściwej zredukowanej, zmierzonej w 0,1%-owym roztworze w dekalinie w temperaturze 135°C, wynoszącej od 20 do 50 dcl/g, a najkorzystniej od 25 do 40 dcl/g.

Zakresowi od 25 do 40 dcl/g odpowiada przy tym zakres lepkościowo średnich ciężarów cząsteczkowych od $2,5 \cdot 10^6$ do $3,4 \cdot 10^6$. Wartości te oblicza się przy zastosowaniu wzoru $[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} M^{0,8}$ [dcl/g] podanego przez J. B. Kinsingera i R. E. Hughesa: J. Phys. Chem. 63, 2002 (1959) i przy zastosowaniu zależności Schulza-Blaschkego:

$$[\eta] = \frac{\eta_{wt}}{c(1 + k\eta_{wt})},$$

gdzie $k = 0,29$.

Podobnie można wytwarzać sposobem według wynalazku także poli(buten-1) o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym, którego lepkość istotna, zmierzona w dekalinie w temperaturze 115°C, wynosi od 2,3 do 6,9, co odpowiada według wzoru podanego w J. Appl. Polymer Sci. 7, 97 (1963) lepkościowo średniemu ciężarowi cząsteczkowemu od $1,6 \cdot 10^6$ do $4 \cdot 10^6$. Polibuten można dobrze przetwarzać pomimo dużego ciężaru cząsteczkowego.

Kształtki wykonane według znanych sposobów formowania z krystalicznego polipropylenu o bardzo du-

zym ciężarze cząsteczkowym wytworzonego sposobem według wynalazku odznaczają się bardzo dużą udarnością, można je używać do wytwarzania odpornych na korozję części aparatów.

Homopolimeryzację, kopolimeryzację i kopolimeryzację blokową można przeprowadzać w zawiesinie lub w fazie gazowej w sposób periodyczny lub ciągły. Przy polimeryzacji suspensyjnej stosuje się jako środowisko dyspergujące obojętne rozpuszczalniki, jak ubogą w olefiny frakcję ropy naftowej o zakresie temperatur wrzenia od 60 do 250°C, którą należy dokładnie pozbawić tlenu, związków siarki i wilgoci, jak również nasycone węglowodory alifatyczne i cykloalifatyczne, jak na przykład butan, pentan, heksan, heptan, cykloheksan, metylocykloheksan, jak również węglowodory aromatyczne, jak benzen, toluen i ksylen. Polimeryzację suspensyjną można także korzystnie przeprowadzać przy zastosowaniu α -olefiny, która ma zostać spolimeryzowana, jako środowiska dyspergującego.

Temperatury i ciśnienie polimeryzacji można zmieniać w szerokim zakresie. Korzystne okazały się temperatury od 20 do 120°C, a najkorzystniej stosuje się temperatury od 40 do 80°C. Ciśnienie powinno być korzystnie niższe od 50 atm, a najkorzystniej niższe od 25 atm.

Ciężar cząsteczkowy można obniżać w znany sposób za pomocą regulatorów ciężaru cząsteczkowego, najkorzystniej za pomocą wodoru.

Ilości obu składników C i B mieszaniny katalizatorów stosowanych w sposobie polimeryzacji według wynalazku zależne są od monomeru, który ma zostać spolimeryzowany, od rodzaju składników C i B, a poza tym od tego, czy polimeryzację prowadzi się w zawiesinie bezciśnieniowo, czy pod ciśnieniem, względnie w fazie gazowej. Na ogół ilość składnika katalizatora B wynosi poniżej 10 milimoli na liter środowiska dyspergującego w sposobie suspensyjnym, a najkorzystniej od 0,1 do 5 milimoli na liter środowiska dyspergującego. Przy polimeryzacji w fazie gazowej potrzeba poniżej 1 milimola na liter objętości reaktora, a najkorzystniej od 0,05 do 0,5 milimola.

W sposobie według wynalazku można uzyskać wydajności polimeru wynoszące powyżej 500 g na 1 milimol składnika katalizatora B, tak że można albo całkowicie wyeliminować obróbkę w celu usunięcia resztek katalizatora z polimeru, która jest zwykle konieczna dla uniknięcia przebarwień i korozji podczas przetworstwa, albo obróbkę tę przeprowadzać w sposób uproszczony, na przykład przez wprowadzenie niewielkiej ilości alkoholu. Przy stosowaniu $TiCl_3$ jako składnika katalizatora B można uzyskać wydajności polimeru wynoszące na przykład powyżej 1000 g na 1 milimol $TiCl_3$. Zawartość tytanu w polimerze i zawartość popiołu są tak niewielkie (poniżej 0,05% wagowych), że dalsze przetworstwo może się odbywać bez usuwania katalizatora.

Wielki postęp techniczny w sposobie według wynalazku polega przede wszystkim na tym, że mimo zastosowania wolnego od chlorowca związku metaloorganicznego jako aktywatora można stereospecyficznie sterować polimeryzacją α -olefin przez dodanie składnika A mieszaniny katalizatorów tak, że uzyskiwana przy polimeryzacji zawartość nierozpuszczalnej krystalicznej frakcji poli- α -olefiny wynosi powyżej 80%, a najko-

rzystniej powyżej 90%. Oznacza się przy tym zawartość powstającej przy polimeryzacji suspensyjnej frakcji rozpuszczalnej przez odparowanie odfiltrowanego rozpuszczalnika dyspergującego do suchości i ekstrakcję pozostałości po filtracji za pomocą wrzącego n-heptanu. Przy polimeryzacji w fazie gazowej oznacza się zawartość frakcji rozpuszczalnej przez 24-godzinną ekstrakcję uzyskiwanego polimeru za pomocą wrzącego heptanu.

Dalszy postęp techniczny w sposobie według wynalazku polega na tym, że dzięki zastosowaniu uboższego w chlorowiec układu katalizatorów, składającego się ze składników A, B i C mieszaniny katalizatorów, zmniejsza się do minimum straty wskutek korozji aparatury do przeróbki końcowej, jak filtry i suszarki, podczas wydzielania i oczyszczania poli- α -olefin.

W końcu — jak wspomniano powyżej — dzięki zastosowaniu uboższego w chlorowiec układu katalizatorów uzyskuje się tak dużą wydajność krystalicznej poli- α -olefiny na 1 milimol składnika B mieszaniny katalizatorów, że można uniknąć stosowanego zazwyczaj uciążliwego usuwania katalizatorów. Jest to dalsza decydująca zaleta sposobu według wynalazku.

Poniższe przykłady mają bliżej objaśnić sposób według wynalazku, nie ograniczając go jednak do nich.

Przykłady I—X

a) Wytwarzanie katalizatora zawierającego $TiCl_3$ (składnika B)

W naczyniu pojemności 1 litra z miesządem umieszcza się (bez dostępu powietrza i wilgoci) 109 ml frakcji benzyny o temperaturze wrzenia 145—162°C i 55 ml (500 milimoli) czterochlorku tytanu. Wkrępla się mieszając (250 obrotów na minutę) w temperaturze 0°C w ciągu 8 godzin roztwór 120,5 g półtorachlorku etyloglinu do 362 g frakcji benzyny. Przez zastosowanie chłodzenia utrzymuje się temperaturę 0°C. Wytrąca się czerwono-brunatny drobny osad. W celu dokończenia reakcji pozostawia się mieszaninę reakcyjną przy powolniejszym mieszaniu w ciągu 2 godzin w temperaturze 0°C i miesza przez dalsze 10 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie ogrzewa się zawiesinę mieszając w ciągu 4 godzin w temperaturze 95°C.

Po ochłodzeniu dekantuje się celem wypłukania wytrąconego $TiCl_3$ znajdujący się u góry ług macierzysty, przemywa dwukrotnie frakcją benzyny porcjami po 200 ml każda i w końcu wygrzewa w ciągu dalszych 10 godzin w temperaturze 110°C. Zawartość trójwartościowego tytanu w zawiesinie oznacza się za pomocą roztworu związku czterowartościowego ceru.

b) Polimeryzacja

W naczyniu pojemności 2 litrów, zaopatrzonym w miesządko, termometr i rurkę do wyprowadzania gazu umieszcza się (bez dostępu powietrza i wilgoci) 1 litr uwodornionej wolnej od tlenu frakcji benzyny (temperatura wrzenia 145—162°C), przepłukuje czystym azotem i na koniec nasycy propylenem w temperaturze 55°C. Następnie dodaje się podane w tabeli 1 ilości składnika C i składnika A i miesza w ciągu 10 minut w temperaturze 55°C, przepuszczając propylen. Po tym następuje dodanie podanych w tabeli 1 ilości składnika B.

Tabela 1
Bezcisnieniowa polimeryzacja propylenu

Przykład	Składnik A		Składnik B TiCl ₃ ¹⁾ mlimoli na litr	Składnik C		Wydajność			Ekstrakcja nierozpuszczal- nego polipropy- lenu heptanem w %	Łączna zawartość rozpusz- czalnych frakcji	$\frac{\eta_{wt}^{2)}}{C}$	Ciężar nasy- powy g/lit
	związek	mlimoli na litr		związek	mlimoli na litr	nieroz- puszczal- nego poli- propylenu w gramach	rozpuszczalnego polipropylenu 4) w gra- mach	%				
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I	Cyklohep- tatrien-1,3,5	10	5	Trójizobutyloglin	10	96	6,1	6	5,6	11,6	8,8	400
II	Cyklohep- tatrien-1,3,5	25	5	Trójetyloglin	50	95,4	9,2	8,8	5	13,8	10,2	400
III	Cyklohep- tatrien-1,3,5	10	5	Trój (dwiuzobu- tylo) glin	10	91,7		4,3	5,2	9,5	10,5	410
IV	Cyklohep- tatrien-1,3,5	50	5	Trój (dwiuzobu- tylo) glin	50	78	3,2	4	5,0	9		482
V	Cyklohep- tatrien-1,3,5	10	5	Izoprenyloglin	10	65	2,1	3	4,5	7,5	16	458
VI (przykład porównawczy)	–	–	5	Trójetyloglin	10	87 ³⁾	40	31,4	10,3	41,7	7	320
VII (przykład porównawczy)	–	–	5	Trójizobutyloglin	10	80,6 ³⁾	42,5	34,5	11,6	46,1	6,3	300
VIII	Metoksycy- kloheptatrien-1, 3,5 ⁵⁾	16,8	5	Trój (dwiuzobu- tylo) glin	10	49	4,7	8,7	5	13,7	9,2	395
IX	Metoksycy- kloheptatrien-1, 3,5 ⁵⁾	15	5	Trójizobutyloglin	10	100,4	7,2	6,7	5,7	12,4	8,7	480
X	Dwumetylo- cykloheptatrien- -1,3,5 ⁵⁾	25	5	Trój (dwiuzobu- tylo) glin	10	99,6	4,5	4,3	7,7	12	11	410

Przez zastosowanie chłodzenia utrzymuje się temperaturę 55°C. Wprowadza się tyle propylenu, ile układ katalizatorów może przeprowadzić w polimer (bez odprowadzenia gazu). Po 5 godzinach przerywa się polimeryzację przez dodanie 40 ml n-butanolu, miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 55°C, ekstrahuje gorącą wodą i w końcu odsącza na gorąco. Po dokładnym wypłukaniu gorącym rozpuszczalnikiem dyspergującym oraz acetonem i wysuszeniu pod próżnią w temperaturze 70°C uzyskuje się podane w tabeli ilości polipropylenu.

W celu oznaczenia zawartości powstałej podczas polimeryzacji frakcji rozpuszczalnej ekstrahuje się nierozpuszczalny w środowisku dyspergującym polipropylem w ciągu 24 godzin wrzącym heptanem oraz odparowuje się do sucha pod próżnią ług macierzysty i roztwory z przemywania.

- 1) wytwarzanie patrz a)
- 2) zmierzona w 0,1%-owym roztworze w dekalinie w temperaturze 135°C
- 3) reakcję trzeba było przerwać po 3 godzinach z powodu zbyt dużego zagęszczenia
- 4) w przeliczeniu na całą ilość polimeru
- 5) mieszaniny izomerów położenia.

Przykład XI. W leżącym reaktorze pojemności 10 litrów z mieszadłem poruszającym się po ściankach umieszcza się 500 g polipropylenu ($\frac{\eta_{wt}}{c} = 8,4$, ciężar nasypowy 420 g/litr). Reaktor uwalnia się od powietrza przez wielokrotne podłączanie do przewodu próżniowego i wielokrotne przepłukiwanie propylenem, a następnie ogrzewa do temperatury 55°C. Jako składnik C stosuje się mieszaninę, składającą się z izoprenyloglinu i trójizobutyloglinu w stosunku molowym 1:1, a jako składnik A — cykloheptatrien-1,3,5 (oznaczony metodą chromatografii gazowej stopień czystości: 98,7% cykloheptatrienu i 1,1% toluenu). Składniki A i C rozpuszcza się w heksanie i miesza w temperaturze pokojowej.

Występujące początkowo żółte zabarwienie znika w ciągu 10 minut [stosunek molowy izoprenyloglin : trójizobutyloglin : cykloheptatrien = 1 : 1 : 0,5 czyli 212,3 ml heksanu + 50 milimoli (= 20 ml) izoprenyloglinu + 50 milimoli (= 12,5 ml) trójizobutyloglinu + 50 milimoli (= 5,2 ml) cykloheptatrienu]. Do reaktora dodaje się 62,5 ml roztworu aktywatora, co odpowiada 25 milimolom związku glinoorganicznego, po czym miesza się w ciągu 10 minut w temperaturze 55°C pod ciśnieniem 0,5 atn propylenu. Następnie dodaje się składnik katalizatora B w ilości 5 milimoli (wytworzony według Ia). Ciśnienie w reaktorze doprowadza się propylenem do 8 atn i utrzymuje pod tym ciśnieniem. Polimeryzacja rozpoczyna się po kilku minutach. Przez zastosowanie chłodzenia utrzymuje się temperaturę 55°C. Reakcję przerywa się po pochłonięciu 5,3 kg propylenu.

Po zredukowaniu ciśnienia uzyskuje się bez dalszego oczyszczania 5,5 kg bezbarwnego polipropylenu, to znaczy po odjęciu umieszczonej na początku w reaktorze ilości polipropylenu wydajność wynosi 5 kg, co odpowiada wydajności katalizatora wynoszącej 1000 g na milimol $TiCl_3$. Po 24-godzinnej ekstrakcji wrzącym heptanem rozpuszczeniu ulega 6,8%. Polimer wykazuje

przy wartości $\frac{\eta_{wt}}{c}$ wynoszącej 28,7 (pomiar w 0,1%-wym roztworze w dekalinie w temperaturze 135°C) twardość 590 kG/cm² (pomiar przez wciskanie kulki). Ciężar nasypowy wynosi 520 g/litr.

Przykład XII. W reaktorze pojemności 2 litry, zaopatrzonym w termometr i rurkę do wprowadzania gazu umieszcza się (bez dostępu powietrza i wilgoci) 1 litr uwodornionej wolnej od tlenu frakcji benzyny o temperaturze wrzenia 145—162°C, przepłukuje czystym azotem oraz nasycy propylenem w temperaturze 55°C. Następnie dodaje się najpierw 10 milimoli trójizobutyloglinu i 10 milimoli cykloheptatrienu i ogrzewa w ciągu 10 minut w temperaturze 55°C w atmosferze propylenu. Po dodaniu 5 milimoli $TiCl_3$ 0,33 Al (katalizator Stauffera) wytworzonego przez redukcję $TiCl_4$ glinem polimeryzacja rozpoczyna się po kilku minutach. Przez zastosowanie chłodzenia utrzymuje się temperaturę 55°C. Wprowadza się taką ilość propylenu, jaką katalizator może przeprowadzić w polimer (bez odprowadzenia gazu). Po 5 godzinach przerywa się polimeryzację przez dodanie 40 ml n-butanolu, miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 55°C, ekstrahuje gorącą wodą i w końcu odsącza na gorąco. Po dokładnym przemyciu gorącym rozpuszczalnikiem dyspergującym oraz acetonem i wysuszeniu pod próżnią w temperaturze 70°C uzyskuje się 80,3 g polipropylenu.

Zredukowana lepkość właściwa ($\frac{\eta_{wt}}{c}$, zmierzona w 0,1%-owym roztworze w dekalinie w temperaturze 135°C) wynosi 11,1, ciężar nasypowy wynosi około 397 g/litr. Przez 24-godzinną ekstrakcję wrzącym heptanem oznaczono zawartość 2,2% frakcji rozpuszczalnej. Przesącz i cieczę po płukaniach odparowuje się do sucha pod próżnią w celu oznaczenia łącznej zawartości frakcji rozpuszczalnych, oznaczona w ten sposób zawartość frakcji rozpuszczalnych wynosi 8,9%.

Przykład XIII. W reaktorze pojemności 10 litrów z mieszadłem poruszającym się po ściankach umieszcza się 300 g polipropylenu ($\frac{\eta_{wt}}{c} = 8,4$, ciężar nasypowy 420 g/litr). Reaktor uwalnia się od powietrza przez wielokrotne podłączanie do przewodu próżniowego i wielogodzinne płukanie propylenem, a następnie ogrzewa do temperatury 55°C. Jako składnik C stosuje się trójetyloglin, a jako składnik A — cykloheptatrien-1,3,5. Składnik C (20 milimoli) i składnik A (10 milimoli) ogrzewa się przed polimeryzacją we frakcji benzyny o temperaturze wrzenia 145—170°C (łączna objętość 20 ml) w ciągu 15 godzin w temperaturze 130°C. Po dodaniu roztworu aktywatora miesza się w ciągu 10 minut w temperaturze 55°C pod ciśnieniem propylenu wynoszącym 0,5 atn. Następnie dodaje się składnik katalizatora B (5 milimoli, $TiCl_3 \cdot 0,33 Al$ firmy Stauffer). Ciśnienie w reaktorze doprowadza się za pomocą propylenu do 8 atn i utrzymuje na tym poziomie.

Polimeryzacja rozpoczyna się po kilku minutach. Po czasie polimeryzacji wynoszącym 30 minut podnosi się temperaturę w ciągu 20 minut do 75°C i utrzymuje na tym poziomie przez zastosowanie chłodzenia. Reakcję przerywa się po pochłonięciu 5 kg propylenu.

Po zredukowaniu ciśnienia uzyskuje się bez dalszego oczyszczania 4,5 kg polipropylenu, to znaczy po odjęciu wprowadzonej na wstępie ilości polipropylenu wydajność wynosi 4,2 kg, co odpowiada wydajności katalizatora wynoszącej 840 g/l milimol TiCl_3 . W wyniku 24-godzinnej ekstrakcji wrzącym heptanem rozpuszczeniu ulega 8%. Ciężar nasypowy wynosi 430 g/litr,

$$\frac{\eta_{\text{wt}}}{c} = 20,5.$$

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji α -olefin o wzorze ogólnym $\text{CH}_2=\text{CHR}$, w którym R oznacza nie podstawiony lub podstawiony grupami alkilowymi lub aryłowymi alifatyczny łańcuch węglowodorowy zawierający od 1 do 8 atomów węgla, oraz mieszanin tych α -olefin między sobą i/lub z etylenem, przy czym zawartość jednej z α -olefin w mieszaninie wynosi powyżej 95%, jak również kopolimeryzacji blokowej tych α -olefin i/lub z etylenem, w zawieszynie lub w fazie gazowej z zastosowaniem katalizatorów mieszanych, składających się ze związku organicznego jako stereoregulatora, związku metalu ciężkiego z IV—VI podgrupy układu okresowego pierwiastków, w którym to związku wartościowość metalu jest niższa od maksymalnej, i ze związku metaloorganicznego metali I—III grupy układu okresowego pierwiastków, w temperaturach od 20 do 120°C, pod ciśnieniami niższymi od 50 atm, ewentualnie z zastosowaniem regulacji ciężaru cząsteczkowego za pomocą wodoru, **znamienny tym**, że polimeryzację przeprowadza się w obecności katalizatora mieszanego, składającego się z 0,05—20 części molowych cykloheptatrienu-1,3,5 lub jego pochodnych podstawionych jedną lub wieloma grupami alkilowymi, aryłowymi lub alkoksyłowymi, przy czym grupa alkilowa względnie alkoksylo-

zawiera od 1 do 4 atomów węgla, lub z mieszanin tych pochodnych między sobą, względnie z substancją podstawową (składnik A), z 0,01—2 części molowych zawierającego chlonowiec związku metalu ciężkiego z IV—VI podgrupy układu okresowego pierwiastków, w którym wartościowość metalu jest niższa od maksymalnej (składnik B) i z 1 części molowej nie zawierającego chlonowca związku metaloorganicznego metali I—III grupy układu okresowego pierwiastków (składnik C).

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nie zawierający chlonowca związek metaloorganiczny stosuje się związek trójalkiloglinowy o wzorze ogólnym AlR_3 , w którym R oznacza jednakowe lub różne reszty węglowodorowe zawierające od 1 do 40 atomów węgla, lub produkty reakcji związków trójalkiloglinowych lub wodorków alkiloglinowych z dwuolefinami zawierającymi od 4 do 20 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że R we wzorze ogólnym AlR_3 oznacza jednakowe lub różne reszty węglowodorowe zawierające od 2 do 12 atomów węgla.

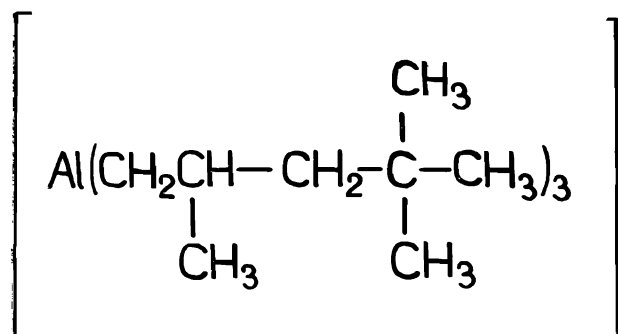
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nie zawierający chlonowca związek metaloorganiczny (składnik C) stosuje się izoprenyloglin.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zawierający chlonowiec związek metalu ciężkiego stosuje się tróchlorok tytanu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperatura polimeryzacji wynosi od 40 do 80°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy ilości składnika C do ilości składnika A wynosi od 0,1 do 10.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy ilości składnika C do ilości składnika B wynosi od 1 do 10.



WZÓR