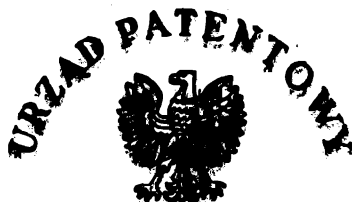


COS 1/88



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43785

Kl. 39 ^{64,1/88} ~~29,39~~

Karl Ziegler

Mülheim/Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób oczyszczania poliolefin

Patent trwa od dnia 12 grudnia 1955 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1954 r. (Niemiecka Republika Federalna).

W szeregu patentów niemieckich opisano sposoby wytwarzania poliolefin, jak polietylenu, polipropylenu, poli-*α*-butylenu, polimerów mieszanych etylenu i innych olefin przy niskich ciśnieniach i temperaturach z udziałem katalizatorów otrzymywanych za pomocą reakcji związków podgrup 4—6-tej grupy układu okresowego, łącznie z torem i uranem, a zwłaszcza związków tytanu i cyrkonu z glinem metalicznym, z wodorkiem glinu lub ze związkami organicznymi glinu, magnezu, cynku lub metali alkalicznych lub też z metalami alkalicznymi.

Poliolefiny, otrzymywane według tych sposobów zawierają z reguły jako zanieczyszczenia związki metali zawartych w katalizatorach, przy czym w większości zastosowań zanieczyszczenia te muszą być usunięte z poliolefinów.

W patentach tych opisano sposoby usuwania tych zanieczyszczeń. Proponowano szczególnie traktować poliolefiny kwasami rozpuszczonymi w alkoholu metylowym lub w wodzie. Za pomo-

cą takich środków pomocniczych nie udaje się jednak całkowicie usunąć z poliolefinów stałych części mineralnych. Poza tym prowadzenie tego procesu w skali technicznej wiąże się z trudnościami spowodowanymi korozyjnym działaniem gorących kwasów na aparaturę. Zawartość popiołu w tak oczyszczonych poliolefinach jest rzadko mniejsza aniżeli 0,1%, a często wyższa. Odbija się to szczególnie na elektrycznych właściwościach poliolefinów.

Tym trudnościom można przeciwdziałać przez stosowanie do procesu polimeryzacji bardzo małych ilości katalizatora, które ewentualnie przy zanieczyszczeniu pozostać mogą w poliolefinie. Wówczas jednak polimeryzacja przebiega długo i w sposób nieekonomiczny. Wytworzone z tych poliolefinów wyroby nie są też całkowicie bezbarwne, lecz wykazują mniej lub więcej silne zabarwienie, które zmniejsza ich wartość.

Stwierdzono, iż można praktycznie całkowicie usunąć katalizator, gdy poliolefiny, najkorzystniej bezpośrednio po polimeryzacji, przemycia się lub ekstrahuje za pomocą alkoholi możliwie bezwodnych albo zawierających nieznaczną ilość wody. Przy dających się dobrze filtrować polietylenach, jakie uzyskuje się z etylenu, przy użyciu jako katalizatorów czterochlorku tytanu i trójkiloglinu lub wodorków dwualkiloglinu albo halogenków dwualkiloglinu lub też przy użyciu czterochlorku tytanu i glinu metalicznego wystarczy, na przykład kilkakrotnie przemycanie bezpośrednio w urządzeniu filtracyjnym jednym z dobrze wymywających alkoholi o 1—4, najkorzystniej o 2—4 atomach węgla w cząsteczce. Gdy polietylen zawiera jeszcze metaliczny glin, wówczas ugniata się go z takim alkoholem i pozostawia w spokoju najkorzystniej przy lekkim ogrzewaniu tak długo, aż glin całkowicie rozpuści się w alkoholu. Szczególnie dobrze nadają się do tego celu alkohol butylowy, zwłaszcza n-butanol i drugorzędowy butanol, również i w mieszaninach między sobą lub z innymi alkoholami.

Dzięki sposobowi według wynalazku zawartość popiołu w polietylenie a ogólnie mówiąc w poliolefinach można zmniejszyć do 0,01% i poniżej. Wyroby otrzymywane z tak oczyszczonego polietylenu posiadają doskonały wygląd i są pod względem właściwości elektrycznych (stała dielektryczna, kąt stratności) równorzędne z najlepszymi polietylenami, najlepiej dotychczas znanych marek handlowych, otrzymywanymi sposobami stosującymi wysokie ciśnienia.

Dzięki sposobowi według wynalazku możliwe jest przeprowadzanie polimeryzacji olefinów pod niskim lub normalnym ciśnieniem ze szczególnie wysoką szybkością z uzyskiwaniem produktów o wysokiej jakości. Przy stosowaniu etylenu pod niskim lub nawet normalnym ciśnieniem można w ten sposób osiągnąć szczególnie wysoką szybkość polimeryzacji, wynoszącą około 250—300 g polietylenu na liter roztworu lub środka zawieszającego w ciągu 1 godziny. Do osiągnięcia tego celu stosuje się katalizatory w ilości np. 10—15 mMoli czterochlorku tytanu i 5—50 mMoli związku glinu na liter rozpuszczalnika. W celu umożliwienia jak najwszechstronniejszego przerabiania albo stosowania uzyskanych produktów należy usunąć znajdujące się jeszcze w surowym produkcie składniki katalizatora. Znane dotąd sposoby oczyszczania polietylenu nie pozwalają jednak na przeprowadzenie takiego całkowitego oczyszczenia.

Sposób według wynalazku można też stosować do takich polimerów olefinowych, a zwłaszcza etylenowych, które otrzymuje się przez polimeryzację olefinów gazowych, zwłaszcza etylenu w nieobecności rozpuszczalnika. Takie polimery zawierają oczywiście jeszcze całkowitą ilość katalizatora. Prowadzenie polimeryzacji bez rozpuszczalnika a następnie przemycanie uzyskanego polimeru alkoholem daje pewne korzyści w stosunku do traktowania alkoholem polimeru uzyskanego z udziałem rozpuszczalnika.

Prowadząc polimeryzację w obecności rozpuszczalników, alkohol można dodać bezpośrednio do roztworu lub zawiesiny poliolefinu a następnie miesza się intensywnie tę mieszaninę przez pewien okres czasu, po czym oddziela się poliolefinę od rozpuszczalnika.

Według wynalazku można też poliolefinę wydzielić wpierv od zastosowanego w procesie polimeryzacyjnym rozpuszczalnika albo środka zawieszającego, a potem w celu jej oczyszczenia traktować alkoholem. Pewne korzyści uzyskuje się też, gdy produkt reakcji przemycia się dodatkowo acetonem. Przy traktowaniu alkoholem polimerów otrzymywanych w roztworach powstają przy filtrowaniu i przemycaniu mniejsze lub większe ilości mieszanin rozpuszczalników, które należy następnie oddzielić od alkoholu, gdy ma się go ponownie stosować. Odpowiednie rozdzielenie osiągnąć można na przykład za pomocą destylacji.

Przykład I. 400 g etylenu polimeryzuje się według przepisów podanych w patencie belgijskim nr 540459 w obecności 6 g chlorku dwuetyloglinu i 4,75 g czterochlorku tytanu w 25 litrach oleju dieslowego, otrzymanego metodą Fischer-Tropscha. Po skończonej polimeryzacji produkt ekstrahuje się w ekstraktorze za pomocą 1 litra bezwodnego n-butanolu w ciągu 1/2 godziny. Tak oczyszczony polietylen po wysuszeniu w suszarce w temperaturze 80—90° C zawierał mniej aniżeli 0,1% wagowych popiołu.

Przykład II. Postępując podobnie jak opisano w przykładzie I polimeryzuje się 320 g etylenu w przeciągu jednej godziny w obecności 3 g trójizobutyloglinu i 4,75 g czterochlorku tytanu w 2,5 litra oleju dieslowego otrzymanego metodą Fischer-Tropscha. Otrzymany produkt odsącza się na lejku próżniowym i jeszcze wilgotny wprowadza się do naczynia polimeryzacyjnego lub podobnego naczynia i miesza intensywnie z 2 litrami bezwodnego drugorzędo-

wego butanolu w temperaturze 65—70° C w ciągu 1 godziny. Po odsączeniu produktu na lejek próżniowym, przemywa się go jeszcze raz acetonem. Zawartość popiołu w otrzymanym polimerze jest mniejsza aniżeli 0,01% wagowych.

Przykład III. Postępując podobnie jak opisano w przykładzie I polimeryzuje się 365 g etylenu w ciągu 1 godziny w obecności 4,75 g czterochlorku tytanu i 3,8 g trójizobutyloglinu w heptanie, jako rozpuszczalniku i natychmiast dodaje 1 litr bezwodnego metanolu. Produkt reakcji miesza się intensywnie w ciągu 1—2 godzin i następnie odsącza się z niego polietylen na lejek próżniowym. W przesączu znajduje się katalizator całkowicie rozpuszczony w fazie metanolowej. Tak oczyszczony polietylen po wysuszeniu zawiera tylko 0,01% wagowych popiołu.

Przykład IV. Postępując zgodnie z przykładem XX patentu belgijskiego nr 533362 polimeryzuje się pod normalnym ciśnieniem i przy mieszaniu w temperaturze 55°C 45 g etylenu w ciągu 15 godzin w obecności 6,8 g acetyloacetonianu cyrkonu i 16 g trójetyloglinu. Następnie dodaje się 1 litr bezwodnego n-propanolu i mieszaninę miesza się dokładnie w ciągu 2 — 3 godzin w temperaturze 70 — 80°C. Produkt odsącza się na lejek próżniowym, przemywa następnie acetonem i suszy w suszarce. Zawartość popiołu w taki sposób oczyszczonego polietyleny wynosi 0,02% wagowych.

Przykład V. Polimeryzuje się 100 g etylenu w ciągu 2 godzin w obecności 25 g rozdrobnionego na kaszkę glinu z 10 g czterochlorku tytanu. Otrzymany produkt zalewa się natychmiast 1 litrem drugorzędowego butanolu i intensywnie miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze 90°C. Polietylen odsącza się na lejek próżniowym, przemywa 1 litrem drugorzędowego butanolu i suszy w próżni w temperaturze 70 — 80°C. Zawartość popiołu w taki sposób oczyszczonego polietyleny wynosi mniej aniżeli 0,01% wagowych.

Przykład VI. 225 g propyleny polimeryzuje się w obecności 6 g czterochlorku cyrkonu i 8 g trójetyloglinu i zaraz po polimeryzacji mieszaninę zadaje się w autoklawie I litrem bezwodnego n-butanolu, po czym miesza się ją intensywnie przez 1 godzinę. Stały polimer odsącza się następnie na lejek próżniowym i, jeszcze w stanie wilgotnym

ugniata się go z dalszą porcją n-butanolu. Proces ugniatania powtarza się jeszcze 2 — 3 razy w ciągu 1/2 godziny, zawsze ze świeżą porcją n-butanolu w temperaturze 60 — 90°C. Po przemyciu acetonem i wysuszeniu, zawartość popiołu w oczyszczonym polipropylenie wynosi mniej aniżeli 0,01% wagowych.

Przykład VII. Postępując zgodnie z przykładem II patentu 43575 polimeryzuje się 82 g n-butyleny w obecności 4,75 g czterochlorku tytanu i 5,7 g trójetyloglinu i natychmiast po polimeryzacji zadaje się mieszaninę jednym litrem bezwodnego n-butanolu i intensywnie miesza w ciągu 2 — 3 godzin w temperaturze 80 — 90°C. Po silnym ochłodzeniu stały polimer odsącza się na lejek próżniowym i przemywa go 2 — 3 razy świeżym butanolem. Następnie przemywa się go acetonem i ostatecznie suszy. Otrzymany w ten sposób poli-n-butylen zawiera mniej aniżeli 0,02% wagowych popiołu.

Przykład VIII. Postępując zgodnie z przykładem VII patentu 43575 polimeryzuje się w ciągu 6 godzin 165 g etylenu wraz z 78 g izobutenu w obecności 15 g chlorku dwuetyloglinowego i 4,75 g czterochlorku tytanu. Otrzymany produkt zadaje się zaraz po polimeryzacji 1 litrem bezwodnego n-propanolu. Mieszaninę miesza się w ciągu 2 — 3 godzin w temperaturze 70 — 80°C. Po ochłodzeniu produkt odsącza się na lejek próżniowym, przemywa acetonem i suszy. Zawartość popiołu tak oczyszczonego polimeru mieszanego wynosi 0,01% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania poliolefinów, zwłaszcza polietyleny, polipropyleny i poli-*a*-butyleny, otrzymywanych przy zastosowaniu katalizatorów zawierających metale przy użyciu lub bez użycia rozpuszczalnika, znamienny tym, że poliolefiny przemywa się możliwie bezwodnymi lub zawierającymi nieznaczną ilość wody alkoholami, najkorzystniej alkoholami o 1 — 4 atomach węgla w cząsteczce.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako alkohole stosuje się alkohole butylowe, zwłaszcza n-butanol lub drugorzędowy butanol.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że alkohol dodaje się bezpośrednio

- do roztworu lub zawiesiny poliolefinu, mieszaninę miesza się następnie intensywnie przez pewien okres czasu, po czym poliolefinę oddziela się od rozpuszczalnika.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że poliolefinę najpierw oddziela się od zastosowanego w procesie polimeryzacji rozpuszczalnika albo środka zawieszającego i dopiero potem traktuje się ją alkoholem.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że mieszaninę reakcyjną wraz z alkoholem poddaje się łagodnemu ogrzewaniu.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że produkt reakcji przemywa się dodatkowo acetonem.

Karl Ziegler
Zastępca: Dr Andrzej Au,
rzecznik patentowy