



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.VI.1963 (P 101 892)

Pierwszeństwo: 19.VI.1962 Włochy

Opublikowano: 15.XI.1965

Kl. 39 ^{64/1/28} ~~2511~~

MKP C 08 f ^{1/28}

UKD

Twórca wynalazku: Gaetano Censolo

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania kopolimerów heteroblokowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania heteroblokowych kopolimerów węglowodorów olefinowych, w których łańcuchowe zespoły merów jednej lub kilku olefin, szczególnie etylenu, propylenu lub butenu-1, następują po sobie w niestatystycznym rozkładzie.

We włoskim opisie patentowym nr 594018 opisano sposób wytwarzania kopolimerów heteroblokowych, w których łańcuchowe zespoły kilku merów etylenu występują na przemian, w niestatystycznym rozkładzie, z zespółami merów propylenu lub butenu-1 o budowie izotaktycznej, polegający na kolejnym poddawaniu pojedynczych monomerów (przez okres czasu zależny od pożądanej długości pojedynczych zespołów) polimeryzacji w fazie ciekłej w obecności jako katalizatora produktu reakcji związku metalu przejściowego ze związkiem metaloorganicznym. W powyższym opisie patentowym opisano proces wytwarzania kopolimerów heteroblokowych propylenu i etylenu, prowadzony w rozpuszczalniku węglowodorowym, pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym, w temperaturze 10°—180°C, w obecności jako katalizatora produktu reakcji $TiCl_3$ (alfa) z trójalkiloglinem, przy wprowadzaniu kolejnego monomeru zaraz po wyczerpaniu poprzedniego.

We włoskim opisie patentowym nr 615048 (pierwszy patent dodatkowy do patentu 594018) opisano szczególną odmianę kopolimeryzacji, polegającą na wprowadzaniu podczas polimeryzacji na prze-

2

mian monomeru i mieszaniny monomerów, z których jeden może być tym samym monomerem, który wprowadzono bezpośrednio przedtem.

Według tego sposobu, polimeryzację prowadzi się wprowadzając jeden monomer w sposób ciągły (np. propylen), a okresowo określone ilości drugiego monomeru (np. etylenu). Wytworzone w ten sposób kopolimery heteroblokowe składają się z występujących na przemian zespołów merów jednego monomeru i statystycznych zespołów kopolimerowych dwóch różnych monomerów. Kopolimeryzację prowadzi się w fazie ciekłej stosując katalizator na podstawie alfa- $TiCl_3$ i trójalkiloglinu.

Kopolimery heteroblokowe wytworzone powyższym sposobem posiadają interesujące, chociaż niezupełnie zadowalające właściwości mechaniczne, takie jak dobrą odbojność w niskich temperaturach.

Wytwarzanie kopolimerów heteroblokowych w fazie ciekłej przedstawia jednak pewne niedogodności. Przy prowadzeniu procesu w obecności rozpuszczalnika, usunięcie monomeru przed wprowadzeniem następnego wymaga nie tylko usunięcia pozostałej fazy gazowej, lecz również wymycia fazy ciekłej (gazem obojętnym lub nowym monomerem) w celu całkowitego usunięcia rozpuszczonego monomeru. Wymaga to dłuższego wpływu czasu pomiędzy wprowadzeniem kolejnych monomerów oraz efektywnego kontaktu między wymy-
wającym gazem i fazą ciekłą.

Obecność rozpuszczalnika wreszcie, pociąga za sobą zjawiska jego porywania, co wymaga procesu odzyskiwania i oczyszczania usuniętego rozpuszczalnika.

Głównym przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji pozwalający nie tylko na usunięcie powyższych niedogodności, lecz również na wytworzenie kopolimerów heteroblokowych (w których niestatystycznie rozłożone łańcuchowe zespoły merów jednego lub kilku olefin następują po sobie), posiadających, w porównaniu z analogicznymi kopolimerami wytworzonymi przytoczonym powyżej dotychczas stosowanym sposobem, lepsze właściwości mechaniczne w niskich temperaturach (odbojność w temperaturze 0° i -10°C oraz temperaturę kruchości), połączone z innymi wysoce zadowalającymi właściwościami mechanicznymi, (np. sztywność).

Stwierdzono według wynalazku, że powyższe oraz inne korzystne wyniki można osiągnąć przy prowadzeniu polimeryzacji w fazie gazowej zamiast w fazie ciekłej.

Polimeryzację w fazie gazowej sposobem według wynalazku najlepiej jest prowadzić w nieruchomym lub ruchomym złożu katalitycznym albo w fazie fluidalnej. Jako katalizator stosuje się produkt reakcji stałego, krystalicznego halogenu tytanowego, w którym metal ma wartościowość niższą od maksymalnej, z metaloorganicznym związkiem glinowym.

Jako odpowiednie metaloorganiczne związki glinowe stosuje się: trójalkiloglin, alkilohalogenki glinowe i alkilowodorki glinowe, takie jak trójetyloglin, trójizobutyloglin, trójheksyloglin, trójoktyloglin, dwuetylojednochlorok glinowy, dwuetylojednobromek glinowy, dwuizobutylojednochlorok glinowy, etylośeskwichlorok glinowy, dwuetylowodorek glinowy, dwuizobutylowodorek glinowy.

Stwierdzono jednak, że w praktyce osiąga się najlepsze wyniki przy zastosowaniu jako katalizatora produktu reakcji $TiCl_3$ (delta) z dwualkilojednohalogenkiem glinowym. Katalizator ten umożliwia bardziej regularne i kontrolowane włączanie heterobloków do łańcucha, wskutek dużej trwałości łańcuchów wzrastających w obecności tego katalizatora.

Stosownie do możliwej odmiany sposobu według wynalazku, najpierw osadza się katalizator na pewnej ilości wstępnie utworzonego polimeru i polimeryzację prowadzi się w fazie gazowej przez kolejne kontaktowanie z katalizatorem monomerów mających utworzyć łańcuchy polimeru (jako zespoły o niestatystycznym rozkładzie). W razie potrzeby można dodać dalszą ilość katalizatora, bądź dodając więcej katalizatora uprzednio osadzonego na wstępnie utworzonym polimerze, bądź wprowadzając składniki katalityczne do mieszaniny reakcyjnej w czasie mieszania, które powoduje zdyspergowanie wprowadzonego katalizatora i tego, który bierze już udział w reakcji.

Według innej odmiany wstępną polimeryzację przeprowadza się w fazie ciekłej w obecności całej ilości katalizatora w tym samym autoklawie reakcyjnym znanymi sposobami, a następnie usuwa się rozpuszczalnik przez odparowanie, po czym konty-

nuuje się wprowadzanie monomeru lub monomerów i prowadzi się dalszą polimeryzację w fazie gazowej.

Według korzystnej, lecz nie jedynej odmiany wynalazku, polimeryzację prowadzi się w złożu fluidalnym.

Ciężar cząsteczkowy reguluje się znanymi sposobami, np. stosując wodór, dwualkilocynk lub związki cynku mogące tworzyć dwualkilocynk w wyniku reakcji z organicznymi związkami glinu.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku, szczególnie korzystne jest użycie wodoru do regulacji ciężaru cząsteczkowego, ponieważ można go łatwo wprowadzać i dawkować w fazie gazowej.

Zaletą polimeryzacji w fazie gazowej jest możliwość usunięcia powyższych niedogodności występujących w dotychczas stosowanych sposobach.

Można więc zredukować do minimum tworzenie się statystycznych zespołów kopolimerowych, a co za tym idzie uzyskać lepsze właściwości końcowego polimeru. Istnieje jednak zawsze możliwość wytworzenia heterobloków zawierających w łańcuchach również zespoły statystycznych kopolimerów. W tym celu wystarczy usunąć w czasie polimeryzacji tylko część niespolimeryzowanego monomeru w momencie wprowadzania następnego. Również i w tym przypadku właściwości wytworzonych w ten sposób, częściowo statystycznych kopolimerów heteroblokowych są lepsze niż właściwości polimerów wytworzonych w obecności rozpuszczalnika w tych samych warunkach reakcyjnych. Fakt ten przypisać trzeba różnym stosunkom zawartości monomerów w procesie prowadzonym w fazie gazowej i w procesie prowadzonym w obecności rozpuszczalnika.

Przy prowadzeniu procesu w obecności rozpuszczalnika następuje równowaga między fazą ciekłą i gazową, która wskutek różnej rozpuszczalności monomerów zmienia stosunek monomerów w fazie ciekłej, czyli w fazie aktywnej w procesie polimeryzacji. Na przykład w przypadku kopolimeryzacji propylenu i etylenu w częściowo statystyczne heterobloki, obecność rozpuszczalnika powoduje wyższą zawartość propylenu w stosunku do etylenu, co nie zdarza się przy kopolimeryzacji w fazie gazowej. Wynikła różnica w stosunku polimeryzujących ilości monomerów powoduje w przypadku prowadzenia polimeryzacji w obecności rozpuszczalnika, mniej równomierny i statystycznie bardziej nieuporządkowany rozkład bloków kopolimerowych we wzrastających łańcuchach.

W załączonej tablicy podaje się wyniki prób kopolimeryzacji w fazie gazowej (grupa A) z propylenem i znanymi ilościami etylenu. Wyniki te porównano z wynikami uzyskanymi przy prowadzeniu kopolimeryzacji w fazie ciekłej z zachowaniem innych warunków (grupa B).

Jeśli chodzi o różne metody prowadzenia kopolimeryzacji, to porównano próby kopolimeryzacji w częściowo statystyczne zespoły z próbami całkowicie statystycznej kopolimeryzacji.

W ostatnim wierszu tablicy podaje się dla porównania najbardziej charakterystyczne cechy czystego polipropylenu.

T A B L I C A

Próba Nr	Metoda kopolimeryzacji	heptan I	TiCl ₃ g	AlEt ₂ Cl g	H ₂ Nl	Ciśnienie atm.	T °C	Czas godz.	Zasilanie co ile min.	Polimer η	Właściwości polimeru				Temperatura Kruchości °C				
											(η)	Wskaź- nik to- pienia*)	Wskaź- nik izo- faktycz- ności %	Szywność kg/cm ² ***)		Udłojność (z karbem)****)			
																23°C	0°C	- 10 °C	
A-I gazowa	statystyczna kopolimery- zacja C ₂ —C ₃ ze znaną za- wartością	—	3	6	0,8	4	50	4	ciągłe 6,5	730	—	15	70	6000	DNB	5	3	— 8	
A-II „	przemieniana kopolimery- zacja C ₂ w obecności C ₃	—	3	6	0,8	4	50	4	30’	850	2,1	8,5	85	10200	DNB	DNB	4,4	— 14	
A-III „		—	3	6	0,8	4	50	4	„	600	n.d	13	83	8200	DNB	10,5	5,4	— 18	
A-IV „		—	3	6	0,8	4	50	4	„	620	n.d	19	80	7000	DNB	11	8	— 30	
A-V „	kolejna niezależna kopoli- meryzacja dwóch monome- rów	—	„	„	„	„	„	„	6	800	1,8	18	88	11000	22	6	5,0	— 15	
A-VI „		—	„	„	„	„	„	„	„	600	n.d	22	84	11000	30	7	5,7	— 16	
A-VII „		—	„	„	„	„	„	„	„	710	3,0	n.d	n.d	6500	DNB	DNB	DNB	— 30	
A-VIII „	ditto, lecz w złożu fluidal- nym	—	g/godz. 2	g/godz. 6	1% obj.	3	65	polimery- zacja ciągła	6 6’0	g/godz. 800	2	10	89	11000	DNB	DNB	5,5	— 15	
B-IX roztwór	statystyczna kopolimery- zacja mieszaniny C ₂ —C ₃ o znanej zawartości	2	2,25	4,5	0,8	3,5	50	4	ciągłe 6	900	1,9	20	65	6000	14	3,8	2,5	— 2	
B-X „	przemieniana kopolimeryza- cja C ₂ w obecności C ₃	„	„	„	„	„	„	„	30’	750	2,3	14	88	8250	DNB	3,7	2,5	— 2	
B-XI „		„	„	„	„	„	„	„	„	600	2,15	7,2	75	6050	DNB	21	6,2	— 15	
B-XII „		„	„	„	„	„	„	„	„	700	n.d	n.d	12	71	5200	DNB	26	6,6	— 20
OP	Czysty polipropylen z 3g δ—TiCl ₃ + 6g AlEt ₂ Cl, 0,8 Nl H ₂ ciśn. C ₃ = 3,5 ata T = 50°C.											2	9	92	13000	2,7	2	1,9	+ 20

*) = ASTM D 1238-52T; T = 190°C, ładunek 10 kg

**) = ASTM D 747-50

***) = ASTM D 256-54 T kg/cm

****) = ASTM D 746-57 T

DNB = nie pęka (does not break)

We wszystkich przypadkach jako katalizator stosuje się produkt reakcji między δ -TiCl₃ i AlEt₂Cl, w obecności dozowanych ilości wodoru jako regulatora ciężaru cząsteczkowego.

Zawartość etyleny w polimerach może się wahać w bardzo szerokich granicach.

Poniżej podaje się dane dotyczące poszczególnych prób:

Przykład AI. Do dokładnie oczyszczonego, wysuszonego przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem, ściśle uszczelnionego 6-litrowego stalowego autoklawu pionowego wprowadza się w atmosferze gazowego propylenu, w temperaturze 50°C 200 cm³ bezwodnego heptanu i zawieszinę (wstępnie wymieszaną przez 5 minut bez dostępu powietrza) 3 g δ -TiCl₃ i 6 g AlEt₂Cl w 20 cm³ bezwodnego heptanu. Następnie wprowadza się 0,8 Nl wodoru i wstrząsając, prowadzi się polimeryzację w ciągu 15 minut pod ciśnieniem 4 ata. w temperaturze 50°C, wprowadzając gazową mieszaninę propylenowo-etylenową zawierającą 6,5% wagowych etyleny.

Po uzyskaniu w ten sposób wystarczającej ilości polimeru, w którym katalizator może pozostać rozproszony, całą ilość wprowadzonego heptanu odparowuje się przez kilkakrotne przedmuchiwanie gazem zasilającym podczas wstrząsania w temperaturze 50°C. W tych warunkach, w atmosferze gazu, kontynuuje się kopolimeryzację przez 4 godziny po dodaniu dalszych 0,8 Nl wodoru, wprowadzając stale tę samą mieszaninę monomerów.

Po upływie tego czasu wyosabnia się polimer, przemywa go wielokrotnie butanolem w temperaturze pokojowej, w celu usunięcia składników katalizatora i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 70°C.

Przykłady AII, AIII i AIV. Do heptanu w autoklawie z przykładu AI wprowadza się te same ilości zawiesziny katalizatora i wodoru i rozpoczyna się polimeryzację z propylenem w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 4 ata.

Jak w przykładzie A-I, po upływie 15 minut odparowuje się uprzednio wprowadzony n-heptan, dodaje się dalsze 0,8 Nl wodoru i kontynuuje się polimeryzację wprowadzając propylen do chwili upłynięcia pół godziny. W tym momencie wprowadza się etylen w ilości odpowiadającej ustalonemu procentowi wagowemu w stosunku do ilości propylenu spolimeryzowanego w ciągu poprzednich 30 minut.

Kiedy ciśnienie w autoklawie powróci do wysokości 4 ata., kontynuuje się polimeryzację z propylenem wprowadzając go przez następne pół godziny. Powtórnie wprowadza się etylen w ilości odpowiedniej do ilości propylenu spolimeryzowanego w ciągu poprzednich 30 minut i czynności te powtarza się kilkakrotnie w ciągu 4 godzin, po czym wyosabnia się polimer i przerabia jak w przykładzie A-I.

Przykłady A-V i A-VI. Postępuje się identycznie jak w poprzednich przykładach do chwili zakończenia pierwszych 30 minut polimeryzacji z propylenem. W tym momencie redukuje się całkowicie ciśnienie propylenu i po wymyciu autoklawu dokładnie oczyszczonym azotem, wprowadza

się etylen w ilości odpowiedniej do ilości propylenu spolimeryzowanego całkowicie w ciągu poprzednich 30 minut. W tym stadium nie dodaje się wodoru.

Pozostałe ślady etyleny wymywa się oczyszczonym azotem, a następnie dodaje się dalsze 0,8 Nl wodoru i rozpoczyna się powtórnie polimeryzację z propylenem w tych samych co poprzednio warunkach, którą prowadzi się przez dalsze pół godziny. Kolejne wprowadzanie dwóch monomerów prowadzi się przez 4 godziny (nie licząc czasu przeznaczonego na wymywanie azotem), po czym traktuje się polimer jak opisano wyżej.

Przykład A-VII. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładach A-V i A-VI, lecz nie stosując wodoru w żadnym stadium procesu.

Przykład A-VIII. Proces prowadzi się w fazie fluidalnej w sposób półciągły, z zastosowaniem fazy gazowej, w reaktorze zaopatrzonym w płytę z otworami, w którym gazowy monomer przepływa ku górze poprzez tę płytkę ze stałą prędkością, utrzymując utworzony polimer i zdyspergowany katalizator w zawieszynie w ciągłym ruchu.

Po częściowym spolimeryzowaniu, strumień monomeru opuszcza górną część reaktora przez filtr i wraca do obiegu. Częściowego oddzielania wytworzonego polimeru dokonuje się stopniowo przy równoczesnym wprowadzaniu składników katalitycznych wymieszanych uprzednio w niewielkiej ilości n-heptanu.

Stosuje się reaktor cylindryczny o średnicy 150 mm i wysokości 500 mm, zaopatrzony w zgarbiacz ścienny obracający się z prędkością 20 obr./min; ciśnienie robocze: 3 atn.; temperatura polimeryzacji 65°C; prędkość przepływu cyrkulującego propylenu 40 N m³/godz.; zawartość wodoru w cyrkulującym gazie 1%, obj.

W tych warunkach wprowadza się 2 g/godz δ -TiCl₃, wymieszanego wstępnie z 6 g AlEt₂Cl, co odpowiada 800 g/godz polipropylenu.

Co godzinę usuwa się propylen z obiegu wprowadzając oczyszczony i wstępnie ogrzany azot z prędkością przepływu 40 N m³/godz. Następnie wprowadza się do obiegu azot 6% wagowych etyleny — ilość odpowiednią do ilości propylenu spolimeryzowanego w ciągu poprzednich 30 minut i kontynuuje obieg aż do całkowitego spolimeryzowania etyleny. Przerzywa się przepływ azotu i przez następną godzinę powtarza się w podanych warunkach obieg gazowego propylenu z 1% objętościowo wodoru, po czym następują kolejne stadia opisane powyżej.

Polimer wyosabniany co godzinę przerabia się jak w poprzednich przykładach.

Przykład B-IX. Proces przebiega jak w przykładzie I, lecz polimeryzację prowadzi się w 2 litrach bezwodnego heptanu przez całe 4 godziny, a składnikami katalitycznymi, mieszanymi wstępnie przez 5 minut są: 2,25 g δ -TiCl₃ i 4,5 g AlEt₂Cl. Stosuje się nadciśnienie 4 atn. odpowiadające 3,5 atn. cząstkowego ciśnienia zasilającej mieszaniny etylenowo-propylenowej (6% wagowych etyleny).

Po zakończeniu kopolimeryzacji przerabia się polimer jak w poprzednich przykładach.

Przykład A-X. Do autoklawu z przykładu A-I wprowadza się heptan, katalizator i wodór w ilościach jak w przykładzie A-I. Rozpoczyna się polimeryzację z butenem-1 w temperaturze 70°C, pod ciśnieniem 6,5 ata. Po 15 minutach odparowuje się rozpuszczalnik, dodaje dalsze 0,8 Nl wo-

Poniższa tablica podaje warunki polimeryzacji i wyniki prób A-X, B-XIII i B-XIV.

	A-X	B- XIII	B- XIV
Faza reakcyjna	gazowa	ciekła	ciekła
Metoda kopolimeryzacji	przebiegienna kopolime- ryzacja C ₂ w obec- ności C ₄	przebiegienna kopolime- ryzacja C ₂ w obec- ności C ₄	czysty polibuten
TiCl ₃ (g)	3,0	3,0	3,0
AlEt ₂ Cl (g)	6,0	6,0	6,0
H ₂ (NI)	0,8	0,8	0,8
Ciśnienie (ata)	7	>10 (faza ciekła)	>10 (faza ciekła)
Temperatura (°C)	70	70	70
Czas (godz)	5	5	5
Zasilanie (co ile min)	30	30	30
g C ₂ na 100 g C ₄	6,5	7	—
polimer (g)	795	1050	020
[η]	1,9	2,0	2,0
wskaznik izotaktyczności	82	74	91
szttywność (kG/cm ²)	1800	1200	2300
Odbojność (z karbem)			
w temperaturze 28°C	DNB	DNB	DNB
w temperaturze 6°C	„	„	„
w temperaturze —10°C	„	„	„
Temperatura kruchości (°C)	— 60	— 50	— 25

Przykład A-XI. Polimeryzację prowadzi się według innej odmiany wynalazku, jak objaśniono na załączonym rysunku, we fluidyzacyjnym reaktorze polimeryzacyjnym 10, który stanowi naczynie stożkowe o pojemności 860 l, średnicy przy podstawie 500 mm i kącie stożkowym 22°. U podstawy naczynie zaopatrzone jest w przegrodę dziurkowaną.

Objętość wypełnienia (stosuje się na początku produkt poprzedniego stadium polimeryzacji) wynosi 500 l. Reaktor 10 jest połączony przewodami 6 i 11 oraz trójdrożnymi zaworami 25 i 26 z dwoma oddzielnymi obiegami gazów.

Propylen przepływa przez pierwszy obwód, który poza przewodami 9 i 11 obejmuje przewody 1, 2, 4, 13 i 16, sprężarkę 3 i chłodziarkę 14. Świeży propylen doprowadza się przewodem 1 i wraz z niespolimeryzowanym propylenem powracającym do obiegu przewodem 16 przepuszcza się przez przewód 2 i spręża w sprężarce 3 do ciśnienia 5 ata. Wprowadzony propylen zawiera 5% objętościowych azotu.

Następnie przez przewód 4, zawór trójdrożny 25 oraz przewód 6 wprowadza się propylen do reaktora 10. Nieskopolimeryzowany propylen uchodzi przez przewód 11, trójdrożny zawór 26 i przewód 13, a po ochłodzeniu w wymienniku ciepła 14 (w której środek chłodzący, np. woda, przepływa przez przewód 15) przechodzi przewodem 16 i wraz ze świeżo wprowadzonym propylenem jest wprowadzony do reaktora 10.

Po zakończeniu polimeryzacji propylenu wprowadza się etylen i cyrkuluje (pod ciśnieniem 2 ata., rozcieńczony 5% objętościowymi azotu) przez podobny obwód obejmujący przewody 21, 22, sprężarkę 23, przewód 24, trójdrożny zawór 25, przewody 6 i 11, trójdrożny zawór 26, przewód 17, chłodziarkę 19 (w której środek chłodzący, np. woda, przepływa przez przewód 18) i przewód 20.

Podczas polimeryzacji propylenu, przez przewód 27 wprowadza się wodór w ilości odpowiadającej 1% objętościowemu propylenowi. Pomiedzy stadiami polimeryzacyjnymi propylenu i etylenu można dokonać przemycia azotem, aby uniknąć tworzenia się bloków statystycznego kopolimeru etylenu i propylenu. W tym celu strumień azotu wprowadzić można przez przewód 5 i wyładować przez przewód 12.

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C. Przez przewód 7 wprowadza się do reaktora w sposób ciągły 10 g/godz $TiCl_3$. Równocześnie przez przewód 8 wprowadza się w sposób ciągły 19,5 g/godz $AlEt_2Cl$.

Następnie za pomocą trójdrożnych zaworów 25 i 26 wprowadza się do reaktora 10 następujące substancje w następującej kolejności:

— w ciągu 20 minut — mieszaninę propylenu, azotu i wodoru w stosunku objętościowym 94:5:1 pod ciśnieniem 5 ata., z prędkością 70 m³/godz.

— w ciągu 2 minut — wymywający strumień azotu pod ciśnieniem 2 ata., z prędkością 50 m³/godz.

— w ciągu 6 minut — mieszaninę etylenu i azotu w stosunku objętościowym 95:5, pod ciśnieniem 2 ata., z prędkością 70 m³/godz.

— w ciągu 1 minuty — wymywający strumień azotu pod ciśnieniem 2 ata., z prędkością 50 m³/godz.

Otrzymuje się w ten sposób 6 kg/godz kopolimeru blokowego, który wyładowuje się przez przewód 9, kopolimer ma następujące właściwości:

zawartość propylenu	92% wagowych
zawartość etylenu	8% wagowych
sztwność	8500 kG/cm ²
temperatura kruchości	—14°C
pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem	82%
odbojność (z karbem) w temperaturze —10°C	4 kG/cm ²

Z powyższych przykładów wynika, że prowadząc proces gazowej (przy tej samej ilości wprowadzanego etylenu i innych warunkach) można wytworzyć heteroblokowe kopolimery propylenowo-etylenowe, czyste lub nie, mające lepsze właściwości niż kopolimery wytworzone w fazie ciekłej, zwłaszcza lepszą odbojność w niskiej temperaturze, temperaturę kruchości oraz wyższą sztywność.

Próby całkowitej statystycznej kopolimeryzacji wykazują znaczenie (dla właściwości polimeru) warunków prowadzenia procesu dla wytworzenia kopolimerów heteroblokowych.

Warunki najlepsze, jak się okazuje, to kolejna niezależna kopolimeryzacja dwóch monomerów w fazie gazowej.

Oceniając powyższe przykłady i porównując ich wyniki należy również wziąć pod uwagę wartości lepkości istotnej, a zwłaszcza wskaźnik topnienia wytworzonych polimerów, ponieważ, jak wiadomo, odbojność w różnych temperaturach jest w ścisłym związku z powyższymi właściwościami polimerów (przy czym polimery o niższym wskaźniku topnienia są bardziej odbojne).

W przykładach wybrano więc polimery o wystarczająco wysokim wskaźniku topnienia, aby można było je porównać z polimerami propylenowymi dostępnymi w handlu.

Dobre właściwości mechaniczne kopolimerów wytworzonych sposobem według wynalazku umożliwiają ich korzystne zastosowanie wszędzie tam, gdzie wymagana jest szczególnie duża odporność na ciągłe lub okresowe naprężenia i uderzenia w niskich temperaturach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów heteroblokowych, w których łańcuchowe zespoły merów jednej lub kilku olefin następują po sobie w niestatystycznym rozkładzie, za pomocą, jako katalizatora, produktu reakcji stałego, krystalicznego halogenku tytanowego, w którym metal ma wartościowość niższą od maksymalnej z metaloorganicznym związkiem glinu, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w fazie gazowej przez kolejne kontaktowanie z katalizatorem monomerów olefinowych, które tworzą łańcuchy polimerowe w niestatystycznym rozkładzie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w fazie gazowej, w stałym złożu katalitycznym.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w fazie gazowej, w ruchomym złożu katalitycznym.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w fazie gazowej, we fluidalnym złożu katalitycznym.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator osadza się na wstępnie utworzonym polimerze.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że składniki katalityczne wprowadza się w sposób ciągły w trakcie polimeryzacji.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności wodoru jako regulatora ciężaru cząsteczkowego.

Dokonała jedną poprawkę



