

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **233823**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418183**

(51) Int.Cl.
C08F 210/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.08.2016**

(54)

Sposób otrzymywania kopolimerów etylenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.02.2018 BUP 04/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET OPOLSKI, Opole, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KATARZYNA DZIUBEK, Opole, PL

KRYSTYNA CZAJA, Opole, PL

PAWEŁ GROCH, Głogówek, PL

BEATA DUDZIEC, Poznań, PL

BOGDAN MARCINIEC, Swarzędz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer

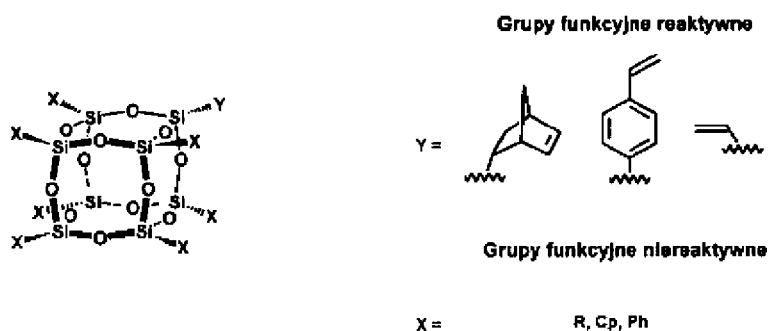
PL 233823 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimerów etylenu z wieloalkenylosilsekskwioxanami wobec katalizatorów metaloorganicznych, pozwalający na otrzymanie nowych materiałów hybrydowych o podwyższonej odporności termicznej, w porównaniu do homopolimeru etylenu.

W ostatnich dekadach wzrasta zapotrzebowanie na nowe materiały o specjalnie zaprojektowanych właściwościach fizykochemicznych oraz użytkowych, wymaganych do konkretnego zastosowania. Jednym z rozwijanych kierunków badań, których celem jest uzyskanie materiałów charakteryzujących się pożądanym, często niekonwencjonalnym zespołem właściwości, są hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne. Do materiałów takich należą poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (ang. *polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, POSS), które od kilkunastu lat cieszą się rosnącym zainteresowaniem zarówno środowisk naukowych, jak i przemysłowych. Budowę związków typu POSS można różnicować w szerokim zakresie przez zmianę struktury wchodzącego w ich skład rdzenia krzemowo-tlenowego (struktury nieuporządkowane, drabinkowe, a także klatkowe, które dzielą się na całkowicie skondensowane – zamknięte klatki oraz niecałkowicie skondensowane – otwarte klatki) oraz poprzez odpowiedni dobór grup funkcyjnych połączonych z peryferyjnymi atomami krzemu rdzenia. Funkcjonalizowane silseskwioxany, zawierające grupy reaktywne o odpowiedniej budowie, mogą ulegać kopolimeryzacji z innymi monomerami.

Komonomery POSS, które zwykle są stosowane w tej reakcji to oktasilseskwioxany ze skondensowaną klatką typu T₈, zawierające jeden podstawnik reaktywny, umożliwiający wbudowanie tego komonomeru w łańcuch polimeru oraz niereaktywne pozostałe grupy funkcyjne, o strukturze przedstawionej poniżej:



Struktura oktasilseskwioxanu ze skondensowaną klatką krzemowo-tlenową typu T₈ oraz przykładowe rodzaje podstawników.

W zależności od rodzaju reaktywnego podstawnika przy rdzeniu krzemowo-tlenowym związków POSS możliwa jest ich kopolimeryzacja z różnymi monomerami, prowadząca do otrzymania kopolimerów o pożądanym budowie i użytecznych właściwościach. Jednakże, dotąd tylko pojedyncze prace dotyczą koordynacyjnej kopolimeryzacji olefin (etylen i propylen) z oktasilseskwioxanami, zawierającymi rdzeń w formie skondensowanej klatki T₈, z jednym podstawnikiem zawierającym końcowe wiązanie podwójne (-CH=CH₂, -CH₂CH=CH₂, -C₈H₁₆CH=CH₂, lub -OSi(Ph)₂CH=CH₂) i siedmioma podstawnikami niereaktywnymi (Et, *i*-Bu, lub Cp). Kopolimery te były otrzymywane jedynie wobec układów metaloorganicznych z grupy katalizatorów metalocenowych.

Z publikacji A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, R. Muelhaupt: „*Ethene and propene copolymers containing silsesquioxane side groups*” w *Macromolecules*, **1997**, 30, 2818–2824, znany jest sposób otrzymywania kopolimeru etylenu z monoalkenylosilsekskwioxanem – 1-(dek-9-enylo)-3,5,7,9,11,13,15-heptaetylopentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksanem, oznaczanym jako POSS-(Et)₇(C₈H₁₆CH=CH₂). Kopolimeryzację prowadzono przy udziale katalizatorów metalocenowych – dichlorobis(η⁵-cyklopentadienylo)cyrkon(IV) (Cp₂ZrCl₂), dichlorodimetylosilylobis(η⁵-indenylo)cyrkon(IV) (Me₂Si(C₉H₆)₂ZrCl₂) oraz dichlorodimetylosilylobis(η⁵-tetrametylocyklopentadienylo)(*N*-*tert*-butylo)tytan(IV) (Me₂Si(Me₄Cp(*N*-*t*-Bu))TiCl₂), aktywowanych metyloaluminoksanem (MAO). Próby kopolimeryzacji prowadzono w szklanej kolbie Schlenka o pojemności 100 cm³, do której w atmosferze argonu wprowadzano kolejno odpowiednią ilość monoalkenylosilsekskwioxanu POSS-(Et)₇(C₈H₁₆CH=CH₂) (0,3–0,8 mmola), 50 cm³ toluenu oraz część założonej ilości metyloaluminoksanu. Następnie mieszanina reakcyjna była przedmuchiwana etylenem. Pod stałym przepływem etylenu do mieszaniny reak-

cyjnej wprowadzano roztwór katalizatora metalocenowego, przygotowany w toluenowym roztworze metyloaluminoksanu o stężeniu 10% wagowych, Stężenie katalizatora metalocenowego w mieszaninie reakcyjnej wynosiło $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, natomiast stosunek molowy aktywator/katalizator (Al:Zr/Ti) był równy 1000. Kopolimeryzację etylenu z monoalkenylosilsekwioksanem prowadzono pod ciśnieniem etylenu wynoszącym $p=0,08$ MPa, w temperaturze $T_r=25^\circ\text{C}$. Aktywności układów katalitycznych w procesie kopolimeryzacji etylenu z monoalkenylosilsekwioksanem wynosiły odpowiednio 880 kg_{kopolimeru}/mol_{Zr}·h, w przypadku użycia Cp₂ZrCl₂ jako katalizatora, 2000 kg_{kopolimeru}/mol_{Zr}·h po zastosowaniu Me₂Si(C₉H₆)ZrCl₂ oraz 1100 kg_{kopolimeru}/mol_{Ti}·h, gdy wykorzystano katalizator Me₂Si(Me₄Cp(N-*t*-Bu))TiCl₂ i były niższe, w porównaniu do aktywności układu katalitycznego w homopolimeryzacji etylenu. W przypadku kopolimeru etylenu wbudowanie komonomera monoalkenylosilsekwioksanowego w łańcuch polimerowy wynosiło 17,2% wagowych gdy kopolimeryzację prowadzono z udziałem Cp₂ZrCl₂ jako katalizatora, 19,6% wagowych po zastosowaniu Me₂Si(C₉H₆)ZrCl₂, natomiast w przypadku kopolimeryzacji katalizowanej Me₂Si(Me₄Cp(N-*t*-Bu))TiCl₂ 24,5% wagowych. Wagowo średnia masa molowa kopolimeru wynosiła $M_w=203 \cdot 10^3$ g/mol dla kopolimeru otrzymanego przy udziale katalizatora Cp₂ZrCl₂, $M_w=318 \cdot 10^3$ g/mol po zastosowaniu Me₂Si(C₉H₆)ZrCl₂ oraz $M_w=234 \cdot 10^3$ g/mol, w przypadku użycia Me₂Si(Me₄Cp(N-*t*-Bu))TiCl₂ jako katalizatora. Rozkład ich mas molowych (M_w/M_n) zawierał się w zakresie od 1,5 do 6,4. Otrzymane kopolimery charakteryzowały się temperaturą topnienia o wartościach w zakresie $T_i=115\text{--}125^\circ\text{C}$ oraz wyższą stabilnością termiczną w atmosferze powietrza, w stosunku do homopolimeru etylenu.

Z kolei z publikacji H. X. Zhang, M. S. Jung, Y. J. Shin, K. B. Yoon, D. H. Lee: „*Preparation and properties of ethylene/POSS copolymer with rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ catalyst*” w J. Appl. Polym. Sci., **2009**, 111, 2697–2702, znany jest sposób otrzymywania kopolimeru etylenu z pochodnymi monoalkenylosilsekwioksanowymi, przy udziale katalizatora dichloro[*rac*-etylenobis(η⁵-indenyl)]cyrkon(IV) (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂) i modyfikowanego metyloaluminoksanu (MMAO) jako aktywatora. Jako pochodne monoalkenylosilsekwioksanowe zastosowano 1,3,5,7,8,11,13,15-heptacyklopentylo-15-winylopentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan, 1,3,5,7,9,11,13,15-heptacyklopentylo-15-difenylosiloksypentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan, 1-allilo-3,5,7,9,11,13,15-hepta-izo-butylopentacyklo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]oktasiloksan, oznaczone odpowiednio jako POSS-(Cp)₇CH=CH₂, POSS-(Cp)₇OSi(Ph)₂CH=CH₂ oraz POSS-(*i*-Bu)₇CH₂CH=CH₂. Kopolimeryzację etylenu z pochodnymi monoalkenylosilsekwioksanowymi prowadzono w reaktorze szklanym wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Naczynie reakcyjne było przedmuchiwane gazowym azotem, a następnie napełniane gazowym etylenem, po czym wprowadzano kolejno do niego rozpuszczoną uprzednio w toluenie pochodną monoalkenylosilsekwioksanową w ilości 0,04–0,32 mola w stosunku do 1 mola etylenu, toluenowy roztwór modyfikowanego metyloaluminoksanu (MMAO) w ilości $1,2 \cdot 10^{-3}$ mola w przeliczeniu na glin (stosunek molowy aktywator/katalizator równy 3000) oraz katalizator *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ w ilości $4 \cdot 10^{-7}$ mola, w postaci roztworu w toluenie. Kopolimeryzację prowadzono pod stałym przepływem etylenu, pod ciśnieniem 0,1 MPa, w temperaturze 40°C, przez 1 godzinę. W zależności od ilości pochodnej monoalkenylosilsekwioksanowej wprowadzonej do mieszaniny reakcyjnej, aktywność stosowanego układu katalitycznego wynosiła w przypadku kopolimeryzacji etylenu z pochodną monoalkenylosilsekwioksanową POSS-(Cp)₇CH=CH₂ 154–2537 kg_{kopolimeru}/mol_{Zr}·h, w przypadku kopolimeryzacji etylenu z POSS-(Cp)₇OSi(Ph)₂CH=CH₂ 186–2825 kg_{kopolimeru}/mol_{Zr}·h, a w przypadku kopolimeryzacji etylenu z POSS-(*i*-Bu)₇CH₂CH=CH₂ 357–3190 kg_{kopolimeru}/mol_{Zr}·h. Bez względu na rodzaj zastosowanej pochodnej monoalkenylosilsekwioksanowej, aktywność układu katalitycznego w reakcji kopolimeryzacji obniżała się wraz ze wzrostem jej ilości wprowadzonej do mieszaniny reakcyjnej, jednak wzrastała zawartość jednostek pochodnej monoalkenylosilsekwioksanowej wbudowanej do łańcucha polimerowego, która w przypadku kopolimeru etylenu z POSS-(Cp)₇CH=CH₂ wynosiła 1,3–9,6% wagowych, w przypadku kopolimeru z POSS-(Cp)₇OSi(Ph)₂CH=CH₂ oraz z POSS-(*i*-Bu)₇CH₂CH=CH₂ sięgała 2,4–16,0% wagowych. Wartość wagowo średniej masy molowej otrzymanych kopolimerów wynosiła $M_w=130\text{--}314 \cdot 10^3$ g/mol i była wyższa, w porównaniu do wagowo średniej masy molowej homopolimeru etylenu, która była równa $M_w=103 \cdot 10^3$ g/mol. Wartości wagowo średniej masy molowej generalnie obniżały się wraz ze wzrostem ilości jednostek pochodnej monoalkenylosilsekwioksanowej wbudowanej do łańcucha polimerowego, co świadczy o udziale komonomera POSS w reakcji przeniesienia wzrostu makrocząsteczki. Rozkład mas molowych (M_w/M_n) mieścił się w zakresie 2,5–3,8. Otrzymane kopolimery charakteryzowały się temperaturą topnienia o wartości z zakresu $T_i=122\text{--}133^\circ\text{C}$. Kopolimery etylenu z pochodnymi monoalkenylosilsekwioksanowymi charakteryzowała wyższa stabilność termiczna w atmosferze powietrza, w porównaniu do homopolimeru etylenu – wartość temperatury maksymalnego rozkładu dla kopolimerów zawierała się w zakresie $T_{roz}=470\text{--}486^\circ\text{C}$, podczas gdy dla homopolimeru etylenu wynosiła $T_{roz}=463^\circ\text{C}$.

Z przeglądu danych literaturowych i patentowych wynika, że nieznane jest dotąd wykorzystanie alkenylosilsekwoksanów z niecałkowicie skondensowaną klatką typu T_4D_3 oraz trzema alkenyłowymi podstawnikami reaktywnymi, w syntezie kopolimerów z olefinami, nie jest zatem znany sposób otrzymywania takich kopolimerów w reakcji kopolimeryzacji z udziałem postmetalocenowych metaloorganicznych układów katalitycznych.

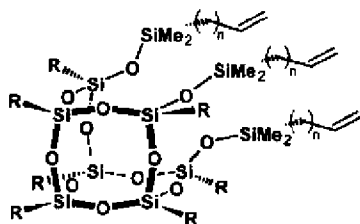
Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania kopolimerów etylenu z trialkenylosilsekwoksanami zbudowanymi z niecałkowicie skondensowanej klatki typu T_4D_3 , zawierającej siedem podstawników niereaktywnych i trzy reaktywne podstawniki alkenyłowe, wobec katalizatorów z grupy postmetalocenowych.

Okazało się, że możliwe jest otrzymanie kopolimerów zawierających końcowe grupy nienasycone, zdolne do dalszej funkcjonalizacji oraz charakteryzujących się podwyższoną odpornością termiczną, w stosunku do polietylenu, w procesie niskociśnieniowej kopolimeryzacji etylenu z trialkenylosilsekwoksanami zbudowanymi z niecałkowicie skondensowanej klatki krzemowo-tlenowej typu T_4D_3 , zawierającej siedem podstawników niereaktywnych i trzy reaktywne podstawniki z końcowymi grupami alkenyłowymi, wobec katalizatorów metaloorganicznych z grupy postmetalocenowych.

Proces według wynalazku polega na tym, że kopolimeryzację etylenu z trialkenylosilsekwoksanem, posiadającym trzy podstawniki reaktywne z końcowymi grupami alkenyłowymi, prowadzi się w warunkach beztlenowych w środowisku bezwodnego i odtlenionego rozpuszczalnika aromatycznego, do którego kolejno wprowadza się glinoorganiczny aktywator (metyloaluminiksan lub chloroetyloglin), trialkenylosilsekwoksan oraz katalizator postmetalocenowy, następnie układ ogrzewa się i wprowadza etylen inicjujący reakcję, którą prowadzi się w temperaturze $25-75^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem etylenu $0,15-1$ MPa, przez $15-120$ minut, po czym zamyka się dopływ etylenu, ciśnienie w reaktorze redukuje się do ciśnienia atmosferycznego, a produkt kopolimeryzacji poddaje się oczyszczaniu.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że do reaktora wprowadza się kolejno:

- odtleniony rozpuszczalnik aromatyczny,
- glinoorganiczny aktywator,
- rozpuszczony w rozpuszczalniku trialkenylosilsekwoksan o ogólnej strukturze:



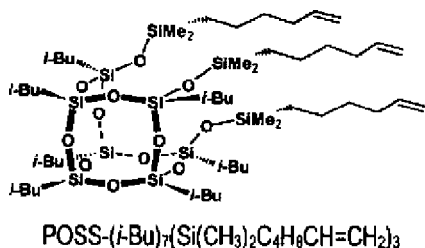
zbudowany z niecałkowicie skondensowanej klatki krzemowo-tlenowej typu T_4D_3 , zawierającej siedem podstawników niereaktywnych R stanowiących grupy *izo*-butyłowe oraz trzy reaktywne podstawniki z końcowymi grupami alkenyłowymi, gdzie n to 4 lub 8,

- roztwór katalizatora postmetalocenowego,

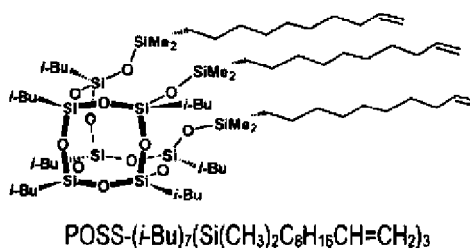
proces kopolimeryzacji prowadzi się w warunkach beztlenowych, przepuszczając etylen przez mieszaninę reakcyjną w temperaturze $25-75^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem etylenu $0,15-1$ MPa, przez $15-120$ minut, po czym zamyka się dopływ etylenu, ciśnienie w reaktorze redukuje się do ciśnienia atmosferycznego a produkt kopolimeryzacji poddaje się oczyszczaniu.

Korzystne jest jeżeli jako komonomer stosuje się trialkenylosilsekwoksan zbudowany z niecałkowicie skondensowanej klatki krzemowo-tlenowej typu T_4D_3 , zawierającej trzy reaktywne podstawniki z końcowymi grupami alkenyłowymi oraz siedem podstawników niereaktywnych, o strukturze a) lub b):

a)



b)



Korzystne jest, jeżeli jako katalizator postmetalocenowy stosuje się dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]cyrkon(IV) lub dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]tytan(IV).

Korzystne jest, jeżeli katalizator postmetalocenowy stosuje w ilości $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ w przeliczeniu na mol cyrkonu lub tytanu.

Korzystne jest, jeżeli katalizator postmetalocenowy aktywuje się dichloroetyloglinem lub metyloaluminoksanem.

Korzystne jest, jeżeli aktywator glinoorganiczny stosuje się w ilości od 0,002 do 0,025 mola, w przeliczeniu na glin.

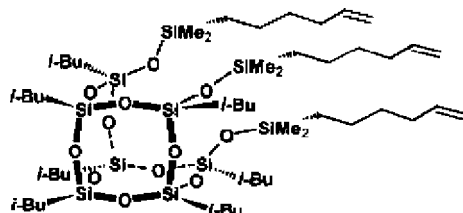
Korzystne jest, jeżeli produkt kopolimeryzacji dekantuje się, kilkakrotnie przemywa roztworem HCl w metanolu, metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy.

Kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się znacznym stopniem wbudowania silseskwiksanu, zawierają nienasycone grupy końcowe umożliwiające ich dalszą funkcjonalizację oraz wykazują wyraźnie lepszą odporność termiczną w porównaniu z odpornością termiczną polietylenu otrzymanego w tych samych warunkach.

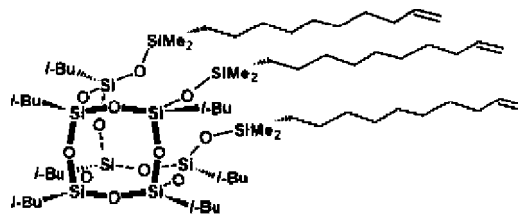
Przykłady

W przykładach jako komonomery w kopolimeryzacji z etylenem stosuje się trialkenylosilseskwiksany o strukturze a) lub b):

a)



b)



Przykład I

Kopolimeryzację etylenu z $\text{POSS-(i-Bu)}_7(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ o strukturze a) przeprowadza się w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz płaszcz grzewczo-chłodzący. Do reaktora wprowadza się kolejno:

- 140 cm³ odtlenionego, bezwodnego toluenu,
- $6 \cdot 10^{-3}$ mola, w przeliczeniu na glin, aktywatora, metyloaluminoksanu,
- roztwór 1,0 mmol POSS w 10 cm³ toluenu,
- $1,35 \cdot 10^{-5}$ mola, w przeliczeniu na cyrkon, katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]cyrkon(IV) w postaci roztworu w 2 cm³ toluenu.

Polireakcję prowadzi się w temperaturze 50°C, pod ciśnieniem etylenu 0,5 MPa, przez 30 minut, po czym zamyka się zawór doprowadzający etylen, a ciśnienie w reaktorze redukuje się do 0,1 MPa. Stały produkt polimerowy dekantuje się, kilkakrotnie przemywa 5% roztworem HCl w metanolu, heksanem, a następnie metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy.

Aktywność układu katalitycznego składającego się z katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]cyrkon(IV) i aktywatora, metyloaluminoksanu, w procesie kopolimeryzacji etylenu z POSS wynosi 68,8 kg_{kopolimeru}/mol_{Zr}·0,5h. Otrzymany kopolimer ma postać włóknistą, o temperaturze topnienia $T_f=137^\circ\text{C}$. Stopień wbudowania komonomeru POSS w łańcuch polimeru wynosi 11,5% wagowych. Temperatura rozkładu kopolimeru wynosi $T_{roz}=437^\circ\text{C}$, w odniesieniu do temperatury rozkładu czystego PE otrzymanego w tych samych warunkach równej $T_{roz}=427^\circ\text{C}$.

Przykład II

Kopolimeryzację etylenu z $\text{POSS-(i-Bu)}_7(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ o strukturze a) przeprowadza się w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz płaszcz grzewczo-chłodzący. Do reaktora wprowadza się kolejno:

- 140 cm³ odtlenionego, bezwodnego toluenu,
- $6\text{--}10^{-3}$ mola, w przeliczeniu na glin, aktywatora, metyloaluminoksanu,
- roztwór 1,0 mmol POSS w 10 cm³ toluenu,

- $1,35 \cdot 10^{-5}$ mola, w przeliczeniu na tytan, katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]tytan(IV) w postaci roztworu w 2 cm³ toluenu.

Polireakcję prowadzi się w temperaturze 30°C, pod ciśnieniem etylenu 0,5 MPa, przez 30 minut. Po upływie założonego czasu procesu zamyka się zawór doprowadzający etylen, a ciśnienie w reaktorze redukuje się do 0,1 MPa. Stały produkt polimerowy dekantuje się, kilkakrotnie przemywa 5% roztworem HCl w metanolu, heksanem, a następnie metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy.

Aktywność układu katalitycznego składającego się z katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]tytan(IV) i aktywatora, metyloaluminoksanu, w procesie kopolimeryzacji etylenu z POSS wynosi $15,4 \text{ kg}_{\text{kopolimeru}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot 0,5\text{h}$. Otrzymany kopolimer ma postać włóknistą, o temperaturze topnienia $T_t=136^\circ\text{C}$. Stopień wbudowania ko-monomeru POSS w łańcuch polimeru wynosi 8,4% wagowych. Temperatura rozkładu kopolimerów wynosi $T_{\text{roz}}=467^\circ\text{C}$, w odniesieniu do temperatury rozkładu czystego PE otrzymanego w tych samych warunkach równej $T_{\text{roz}}=447^\circ\text{C}$.

Przykład III

Kopolimeryzację etylenu z POSS-(*i*-Bu)₇(Si(CH₃)₂C₈H₁₆CH=CH₂)₃ o strukturze b) przeprowadza się w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz płaszcz grzewczo-chłodzący. Do reaktora wprowadza się kolejno:

- 140 cm³ odtlenionego, bezwodnego toluenu,
- $6 \cdot 10^{-3}$ mola, w przeliczeniu na glin, aktywatora, metyloaluminoksanu,
- roztwór 1,0 mmol POSS w 10 cm³ toluenu,
- $1,35 \cdot 10^{-5}$ mola, w przeliczeniu na cyrkon, katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]cyrkon(IV) w postaci roztworu w 2 cm³ toluenu.

Polireakcję prowadzi się w temperaturze 50°C, pod ciśnieniem etylenu 0,5 MPa, przez 30 minut, po czym zamyka się zawór doprowadzający etylen, a ciśnienie w reaktorze redukuje się do 0,1 MPa. Stały produkt polimerowy dekantuje się, kilkakrotnie przemywa 5% roztworem HCl w metanolu, heksanem, a następnie metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy.

Aktywność układu katalitycznego składającego się z katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]cyrkon(IV) i aktywatora, metyloaluminoksanu, w procesie kopolimeryzacji etylenu z POSS wynosi $31,9 \text{ kg}_{\text{kopolimeru}}/\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot 0,5\text{h}$. Otrzymany kopolimer ma postać włóknistą, o temperaturze topnienia $T_t=38^\circ\text{C}$. Stopień wbudowania komonomeru POSS w łańcuch polimeru wynosi 13,7% wagowych. Temperatura rozkładu kopolimeru wynosi $T_{\text{roz}}=469^\circ\text{C}$, w odniesieniu do temperatury rozkładu czystego PE otrzymanego w tych samych warunkach równej $T_{\text{roz}}=447^\circ\text{C}$.

Przykład IV

Kopolimeryzację etylenu z POSS-(*i*-Bu)₇(Si(CH₃)₂C₈H₁₆CH=CH₂)₃ o strukturze b) przeprowadza się w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz płaszcz grzewczo-chłodzący. Do reaktora wprowadza się kolejno:

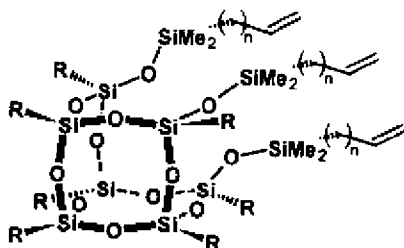
- 140 cm³ odtlenionego, bezwodnego toluenu,
- $6 \cdot 10^{-3}$ mola, w przeliczeniu na glin, aktywatora, metyloaluminoksanu,
- roztwór 1,0 mmol POSS w 10 cm³ toluenu,
- $1,34 \cdot 10^{-5}$ mola, w przeliczeniu na tytan, katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]tytan(IV) w postaci roztworu w 2 cm³ toluenu.

Polireakcję prowadzi się w temperaturze 30°C, pod ciśnieniem etylenu 0,5 MPa, przez 30 minut, po czym zamyka się zawór doprowadzający etylen, a ciśnienie w reaktorze redukuje się do 0,1 MPa. Stały produkt polimerowy dekantuje się, kilkakrotnie przemywa 5% roztworem HCl w metanolu, heksanem, następnie metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy. Aktywność układu katalitycznego składającego się z katalizatora dichlorobis[*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]tytan(IV) i aktywatora, metyloaluminoksanu, w procesie kopolimeryzacji etylenu z POSS wynosi $11,1 \text{ kg}_{\text{kopolimeru}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot 0,5\text{h}$. Otrzymany kopolimer ma postać włóknistą, o temperaturze topnienia $T_t=136^\circ\text{C}$. Stopień wbudowania komonomeru POSS w łańcuch polimeru wynosi 18,2% wagowych. Temperatura rozkładu kopolimeru wynosi $T_{\text{roz}}=462^\circ\text{C}$, w odniesieniu do temperatury rozkładu czystego PE otrzymanego w tych samych warunkach równej $T_{\text{roz}}=427^\circ\text{C}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kopolimerów etylenu, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się kolejno:

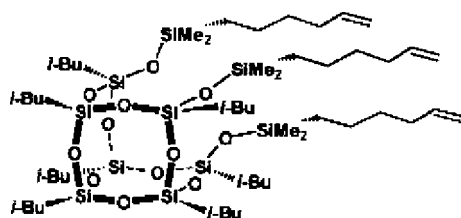
- odtleniony rozpuszczalnik aromatyczny,
- glinoorganiczny aktywator,
- rozpuszczony w rozpuszczalniku trialkenylosilsekwioksan o ogólnej strukturze:



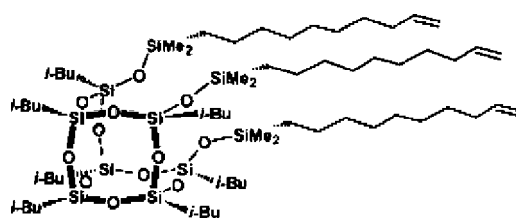
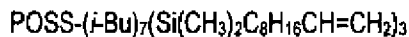
zbudowany z niecałkowicie skondensowanej klatki krzemowo-tlenowej typu T₄D₃, zawierającej siedem podstawników niereaktywnych R stanowiących grupy izo-butyłowe oraz trzy reaktywne podstawniki z końcowymi grupami alkenylowymi, gdzie n to 4 lub 8,

- roztwór katalizatora postmetalocenowego,
- proces kopolimeryzacji prowadzi się w warunkach beztlenowych, przepuszczając etylen przez mieszaninę reakcyjną w temperaturze 25–75°C, pod ciśnieniem etylenu 0,15–1 MPa, przez 15–120 minut, po czym zamyka się dopływ etylenu, ciśnienie w reaktorze redukuje się do ciśnienia atmosferycznego a produkt kopolimeryzacji poddaje się oczyszczaniu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako komonomer stosuje się trialkenylosilsekwioksan zbudowany z niecałkowicie skondensowanej klatki krzemowo-tlenowej typu T₄D₃, zawierającej trzy reaktywne podstawniki z końcowymi grupami alkenylowymi oraz siedem podstawników niereaktywnych, o strukturze a) lub b):

a)



b)



3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator postmetalocenowy stosuje się dichlorobis(*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]cyrkon(IV) lub dichlorobis(*N*-(salicylideno)-1-naftylamina]tytan(IV).
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator postmetalocenowy stosuje w ilości $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ w przeliczeniu na mol cyrkonu lub tytanu.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator postmetalocenowy aktywuje się dichloroetyloglinem lub metyloaluminoksanem.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywator glinoorganiczny stosuje się w ilości od 0,002 do 0,025 mola, w przeliczeniu na glin.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt kopolimeryzacji dekantuje się, kilkakrotnie przemywa roztworem HCl w metanolu, metanolem, a po odfiltrowaniu suszy się do stałej masy.

