

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.X.1963 (P 102 791)

Pierwszeństwo: 26.X.1962 Holandia

Opublikowano: 8.II.1967

Kl. 39

MKP

C 08 f

UKD

Właściciel patentu: Stamicarbon N.V., Heerlen (Holandia)

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób stereospecyficznego polimeryzacji propylenu

1

Wynalazek dotyczy stereospecyficznego polimeryzacji propylenu.

W sposobie według wynalazku chodzi zarówno o homopolimeryzację propylenu do produktu o wysokiej zawartości polipropylenu izotaktycznego jak też mieszaną polimeryzację propylenu z tak małą ilością maksymalnie 10% molowych jednego lub kilku monomerów, jak etylen, butylen — 1, butadien i izopren, że zasadniczo otrzymuje się polimer krystaliczny oraz o heteroblokową polimeryzację propylenu z jednym lub z kilkoma innymi monomerami, np. wyżej wymienionymi, przy czym tworzą się polimery heteroblokowe, w których segmenty polipropylenu a w pewnych przypadkach także segmenty zbudowane i z innych monomerów wykazują w największej części strukturę izotaktyczną.

Jak wiadomo do wytwarzania polipropylenu o wysokiej zawartości polimeru izotaktycznego nadaje się doskonale katalizator składający się z fiolowego tróchlorku tytanu i związku trójalkiloglinu albo monohalogenku dwualkiloglinowego. Katalizator składający się z tróchlorku tytanu i seskwihalogenku alkiloglinowego, to znaczy mieszaniny równocząsteczkowych ilości monohalogenku dwualkiloglinowego i dwuhalogenku monoalkiloglinowego daje daleko niższą szybkość polimeryzacji i znacznie mniejszą ilość izotaktycznego polipropylenu. Można to tym wyjaśnić, że dwuhalogenek monoalkiloglinu, jak to wynika z opisu

2

patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej wyłożonego za nr 1058736, działa w czasie polimeryzacji jako inhibitor. W związku z tym nie jest dziwne, że kombinacje tylko tróchlorku tytanu i dwuhalogenku monoalkiloglinu nie wykazuje zupełnie działania katalitycznego.

Z belgijskiego opisu patentowego nr 594407 wiadome jest, że aktywność i stereospecyficzność katalizatora składającego się z tróchlorku tytanu i seskwihalogenku alkiloglinowego można zwiększyć przez dodatek związków organicznych, jak np. aminy, eteru i tioeteru, które to związki mogą wiązać kompleksowo składową dwuchlorowcową seskwihalogenku. Prawdopodobnie w ten sposób zostaje zniesione wymienione działanie inhibujące dwuhalogenku, przez co monohalogenek może bez przeszkód dobrze działać jako katalizator.

Poza tym — co jest znane — można w czasie polimeryzacji alkilenów przy pomocy katalizatorów, które składają się ze związków węglowodorowych, ewentualnie chlorowcowanych i z metali drugiej podgrupy albo trzeciej grupy i związków chlorowcowych metali, podgrup czwartej, piątej i szóstej okresowego układu pierwiastków, dodawać równocześnie związki, które tworzą kompleksy ze składowymi katalizatora, jak np. etery, nityle, acetale, aminy, związki zawierające czwartorzędowe sole amoniowe i grupy hydroksylowe, które to związki tworzące kompleksy stosuje się korzystnie w ilościach 0,2—0,5 moli na 1 mol

związku metalu z węglowodorem (patrz belgijski opis patentowy nr 554242). Do polimeryzacji propyleny zaleca się w tym opisie patentowym zwłaszcza zastosowanie związków alkiloglinowych nie zawierających chlorowca, przy czym według przy-
kładów jako halogenek metalu stosuje się czterochlorek wanadu.

Poza tym według tego opisu patentowego nie chodzi o wytwarzanie polipropylenu izotaktycznego, lecz o zmniejszenie ilości oleistych produktów niskocząsteczkowych. Nie można więc było z tego wnioskować, że poniżej opisany specjalny układ katalizatora według wynalazku, który zawiera określoną kombinację spośród wymienionych w belgijskim opisie patentowym wielu możliwych kombinacji związków węglowodórów z metalami, związków chlorowcowych metali czwartej, piątej i szóstej podgrupy i związków tworzących kompleksy, będzie się doskonale nadawał do stereospecyficznego polimeryzacji propyleny.

Sposób według wynalazku stereospecyficznego polimeryzacji propyleny w obecności katalizatora, który zawiera związek węglowodoru z metalem drugiej podgrupy albo trzeciej grupy, związek chlorowcowy metalu czwartej, piątej lub szóstej podgrupy układu okresowego pierwiastków oraz związek dający kompleksy, charakteryzuje się tym, że katalizator zawiera dwuhalogenek monoalkiloglinowy, fioletowy trójdychlorek tytanu oraz eter o wzorze R_1-O-R_2 , w którym R_1 oznacza alkil, aralkil, a R_2 alkil, aryl, aralkil lub alkaryl, przy czym eter i dwuhalogenek monoalkiloglinowy stosuje się w stosunku molowym jak 0,65—2,5.

Sposób ten posiada tę zaletę, że stosowane w nim dwuhalogenki monoalkiloglinowe są mniej palne, a także tańsze od związków trójkiloglinowych i monohalogenków dwualkiloglinowych.

Sposób według wynalazku można stosować w zwykłych warunkach normalnie stosowanych w tego rodzaju reakcjach polimeryzacji. Temperatura może się przy tym wahać od 0—250°C, ciśnienie od około 1—190 at albo jeszcze wyżej. Korzystne są temperatury 30—100°, zwłaszcza 40—80°C i ciśnienie poniżej 20 atmosfer, zwłaszcza od 1—12 atmosfer.

Polimeryzację prowadzi się korzystnie w obojętnej cieczy, jako rozcieńczalniku. Jako taki może służyć węglowódor nasycony jak heksan, heptan lub cykloheksan. Dalszymi odpowiednimi rozcieńczalnikami są np. benzyna, kerczyna lub benzen.

Katalizator może zawierać α -, γ -, lub δ -postać fioletowego trójdychloru tytanu, także jednak inne krystaliczne postacie, w których może być ewentualnie równocześnie obecny w postaci stałego roztworu inny halogenek metalu. Trójdychlorek tytanu można otrzymać przez reakcję czterochloru tytanu z nadmiarem dwuhalogenku monoalkiloglinowego np. w temperaturze 20—120°C. Nie trzeba go wydzielać z mieszaniny reakcyjnej i można go ewentualnie po ogrzaniu, stosować w postaci otrzymanej mieszaniny. Jako dwuhalogenek monoalkiloglinowy stosuje się korzystnie chlorek, bromek lub jodek z rodnikiem alkilowym, zawierającym 1—12 atomów węgla.

Jako etery stosuje się zarówno etery symetrycz-

ne i asymetryczne, jak też mieszane etery alifatyczno-aromatyczne. Odpowiednimi eterami są np. etery dwuetylowy, dwu-n-butylowy, dwuizopropylowy, dwuizoamylowy, anizol, eter fenyloetylowy. Etery zawierają zwykle 2—24 — atomów węgla. Najkorzystniejsze są etery alifatyczne, ponieważ wykazują one największą aktywność i dają największą ilość izotaktycznego polipropylenu. Szczególnie doskonałe wyniki uzyskuje się przy użyciu eterów dwuizopropylowego, dwu-n-butylowego i dwuizoamylowego.

Polimeryzację prowadzi się według jednego ze znanych sposobów, np. przez wprowadzenie propyleny, w żądanych warunkach temperatury i ciśnienia, do obojętnej, ciekłego rozcieńczalnika, w którym obecny jest katalizator według wynalazku lub najpierw rozcieńczalnik nasyca się propylenem a następnie dodaje katalizator.

Proces polimeryzacji może przebiegać stopniowo, w sposób półciągły jak też ciągły.

Do reaktora, w którym przebiega polimeryzacja dodaje się trójdychlorek tytanu, dwuhalogenek monoalkiloglinowy i eter pojedynczo w dowolnej kolejności. Można wprowadzić do rozcieńczalnika najpierw dwie z trzech składowych katalizatora np. trójdychlorek tytanu i dwuhalogenek i poddać je reakcji w temperaturze pokojowej lub w wyższych temperaturach np. 40—100°C, po czym wprowadza się monomer, a w końcu trzecią składową katalizatora. W czasie przebiegu reakcji, dwie pierwsze składowe mogą być wzięte w większych ilościach. Trzy składowe katalizatora mogą przez pewien czas reagować ze sobą przed wprowadzeniem ich do reaktora, w którym przebiega polimeryzacja. Reakcję tę prowadzi się w temperaturze pokojowej, można jednak stosować także temperatury wyższe lub niższe, np. te, które panują w czasie polimeryzacji. Reakcja ta przebiega najlepiej przy stężeniu katalizatora większym niż w procesie polimeryzacji.

W czasie polimeryzacji składowe katalizatora mogą być obecne w mocno różniących się stężeniach. Najczęściej stężenie fioletowego trójdychloru tytanu wynosi 2—20 mmoli na 1 liter rozcieńczalnika, podczas gdy stosunek molowy dwuhalogenku monoalkiloglinowego do fioletowego trójdychloru tytanu wynosi zwykle 5—0,5.

Stosunek molowy eteru do dwuhalogenku monoalkiloglinowego wynosi korzystnie 0,95—1,5, ponieważ aktywność katalizatora w tym zakresie jest największa. Najkorzystniejsze wyniki otrzymuje się przy stosowaniu równocząsteczkowych ilości eteru i dwuhalogenku monoalkiloglinowego. Aktywność jest przy tym znacznie większa, aniżeli przy stosunku np. 0,9.

Przez zastosowanie sposobu według wynalazku otrzymuje się polimery, które w przeważającej części, w niektórych przypadkach nawet w więcej aniżeli 95%-ach, są izotaktyczne.

Przykład I. Do naczynia reakcyjnego o pojemności 150 ml zaopatrzonego w mieszkadło i umieszczonego w termostacie, wprowadza się w atmosferze azotu 50 ml suchego, nie zawierającego tlenu, heptanu. Zawartość naczynia podgrzewa się następnie do 50°C i temperaturę tę utrzymuje się

w czasie całego okresu trwania procesu. Po dodaniu 4,6 mmola α - TiCl_3 przepuszcza się przez naczynie reakcyjne propylen tak długo, aż azot zostaje wyparty przez propylen.

Następnie dodaje się kolejno 4,6 mmoli dwuchloru monoetyloglinowego i 4,6 mmoli eteru dwu-(n-propylowego). Następnie w ciągu 5 $\frac{1}{2}$ godziny wprowadza się do naczynia reakcyjnego propylen, przy czym utrzymuje się ciśnienie propylenu na wysokości około 1 atmosfery. Przez dodatek 50 ml metanolu i 20 ml kwasu solnego uzyskuje się mieszaninę reakcyjną. Temperaturę tej mieszaniny utrzymuje się jeszcze podczas jednej godziny na poziomie 50°C.

Następnie mieszaninę reakcyjną rozdziela się na

2 l, zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 1 l suchego heptanu, do którego doprowadza się przy zamkniętym dopływie powietrza, kolejno w temperaturze 50°C 15 mmoli eteru dwuizopropylowego, 15 mmoli dwuchloru monoetyloglinowego i 15 mmoli α - TiCl_3 . Następnie do autoklawu wprowadza się suchy, wolny od tlenu propylen, przy czym temperaturę autoklawu utrzymuje się na poziomie 50°C, a ciśnienie przez ciągłe dodawanie propylenu, na poziomie 4 at.

Po dwóch godzinach tak wytworzoną polimeryczną zawiesinę przenosi się do naczynia z mieszadłem, w którym rozkładał się katalizator przez dodatek metanolu. Produkt traktuje się dalej odpowiednio jak w przykładzie I. Utrzymuje się ra-

Tablica 1

$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	$\alpha\text{-TiCl}_3$	E t e r	Czas reakcji	Całkowita ilość polimeru	Produkt izotaktyczny
mmole	mmole	mmole	godz.	g	%
4,6	4,6	—	6	0	—
4,6	4,6	4,6 n-propylowy	5,5	6,9	95
2,0	2,0 ¹⁾	2,0 izopropylowy	5	15,1	97
4,7	4,7	4,7 izopropylowy	5,5	17,0	96
4,7	4,7	9,4 izopropylowy	5	4,0	95
3,8	3,8	3,8 izoamylowy	5	11,5	94
4,6	5,1	4,6 anizol	4	3,4	90
5,5	5,9	5,5 n-butyłowy	5	13,1	97
4,6	4,25	4,6 etylowy	5	5,9	94
4,6	3,75	4,6 fenetol	4,5	3,7	95
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 3,7 mmole	3,7	—	4	10,9	95

¹⁾ W przypadku tym stosowano TiCl_3 , który otrzymano przez redukcję TiCl_4 za pomocą glinu.

dwie warstwy. Warstwę heptanową z polimerem przemycza się metanolem i kwasem solnym a następnie całkowicie odparowuje. Polipropylen pozostały jako pozostałość suszy się i waży (2,4 g). W celu ustalenia zawartości polipropylenu izotaktycznego, ekstrahuje się pozostałość na łaźni wodnej 100 ml heksanu, w ciągu 72 godzin. Pozostaje przy tym 2,1 g produktu nierozpuszczonego. Ilość izotaktycznego polipropylenu wynosi więc 87%.

W podobny sposób zostały przeprowadzone większe ilości doświadczeń, przy czym były stosowane inne etery. Wyniki są zebrane w poniższej tablicy 1, w której dla porównania podane jest również doświadczenie z monochlorkiem dwuetyloglinowym bez dodatku eteru.

Przykład II. Do autoklawu o pojemności

zem 120 g polipropylenu, z której to ilości 116,5 g, to jest 97% nie rozpuszcza się we wrzącym heksanie. Ten izotaktyczny produkt wykazuje gęstość 0,907.

W sposób opisany w przykładzie II zostało przeprowadzone kilka doświadczeń w temperaturze 65°C i przy ciśnieniu 2,5 at, przy czym jako eter był stosowany eter dwu-(n-butyłowy), a stężenie składowych katalizatora wahało się. W kilku doświadczeniach był dodany eter na początku do dwuchloru monoetyloglinowego. Mieszaninę tę doprowadzono następnie w naczyniu polimeryzacyjnym do zetknięcia z TiCl_3 w nieobecności propylenu. TiCl_3 otrzymano przez redukcję TiCl_4 za pomocą glinu. Tablica 2 pokazuje otrzymane wyniki.

Tablica 2

Doświadczenie	Składowe katalizatora mmoli/l			Czas reakcji w godzinach	Całkowita wydajność polimeru g/l	Produkt izotaktyczny %
	$C_2H_5AlCl_2$	$TiCl_3$	$/C_4H_9/2O$			
1	5	5	4,8	2	65	93
2	5,5	5	5,2	1,5	59	95
3	6	5	5,7	1,5	72	94
4	11	5	10,5	1,5	90	95
5	11	5	10,5	1	61	95
6	5	10	5	2	82	94
7	10	10	10	2	114	95

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stereospecyficznej polimeryzacji propylenu w obecności katalizatora, który zawiera związek węglowodoru z metalem drugiej podgrupy lub trzeciej grupy i chlorowcowy związek metalu czwartej, piątej lub szóstej podgrupy okresowego układu pierwiastków oraz związek tworzący kompleksy, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator który zawiera dwuhalogenek monoalkiloglinowy, fioletowy trójdychlorek tytanu i eter o wzorze R_1-O-R_2 , w którym R_1 oznacza alkil lub aralkil a R_2 alkil, aryl, aralkil lub alaryl, przy czym eter i dwuhalogenek mo-

noalkiloglinu stosuje się w stosunku molowym 0,65—2,5.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się eter i dwuhalogenek monoalkiloglinu w stosunku molowym między 0,95—1,5.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się równocząsteczkowe ilości eteru i dwuhalogenku monoalkiloglinu.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się eter alifatyczny.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się eter dwuizopropylowy, dwu-(n-butyłowy) lub dwuizooamylowy.

