

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50687

Patent dodatko-
wy do patentu _____

Zgłoszono: 17. X. 1963 (P 102 769)

Pierwszeństwo: 18. X. 1962 dla zastrz.:
1, 2, 4 — 6
Wielka Brytania

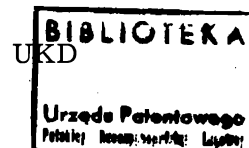
Opublikowano: 14. III. 1966

Kl.

39 ~~15/02~~

MKP C-08 d

C08f 15/02



Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania stałego przezroczystego kopolimeru

1 Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania stałego przezroczystego kopolimeru.

W brytyjskim opisie patentowym nr 942297 opisano przezroczyste polimery 4-metylopentenu-1 oraz przezroczyste wyroby wykonane z tych polimerów. Obecnie stwierdzono, że pewne kopolimery 4-metylopentenu-1 z innymi α -olefinami są również przezroczyste w odpowiednich warunkach, oraz wykazują zalety w porównaniu z homopolimerami 4-metylopentenu-1.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stałych przezroczystych kopolimerów 4-metylopentenu-1 z niewielką ilością propylenu lub butenu-1, polegający na tym, że polimeryzuje się 4-metylopenten-1 z propylenem lub butenem-1 w obecności katalizatora stereoselektywnego opisanego poniżej, a wytworzony polimer odpopiela się przy użyciu bezwodnych cieczy w celu zmniejszenia zawartości popiołu do mniej niż 0,1% wagowych, korzystnie do 0,02% wagowych lub mniej. Sposobem według wynalazku wytwarza się przezroczyste kopolimery 4-metylopentenu-1 zawierające 0,5—20%, korzystnie 0,5—10% wagowych merów butenu-1 i 0,5—7%, korzystnie nie więcej niż 5% wagowych merów propylenu. Na ogół poniżej 95% zawartości wagowej 4-metylopentenu-1, w miarę zmniejszenia zawartości 4-metylopentenu-1 w kopolimerze, maleje przejrzystość a wzrasta mętność produktu.

Kopolimery wytwarzane sposobem według wy-

2 nalazku są stałymi krystalicznymi produktami zawierającymi powtarzalne mery o wzorze 1 i wzorze 2, w których R oznacza metyl lub etyl. Ich temperatura topnienia wynosi 220°—245°C, gęstość 0,83—0,88 a liczba stopowa 0,01—1000 (przy użyciu 5-kilogramowego ciężaru do pomiarów, w temperaturze 260°C metodą ASTM 1258-57T).

Określenie „przezroczysty” w odniesieniu do kopolimerów oznacza w niniejszym opisie „zdolny do formowania w wyroby, w których przekrój o grubości około 3,2 mm (1/8 cala) posiada przejrzystość co najmniej stopnia I a mętność grupy 1”, (pojęcia stopnia przejrzystości i grupy mętności wyjaśniono poniżej).

15 Ogólna przezroczystość zależy więc od dwóch czynników przejrzystości i mętności. Przejrzystość określa się jako zdolność przepuszczania światła z odległych źródeł bez rozpraszania go. Zmniejsza się ona przy rozproszeniu padającej wiązki świetlnej pod małym kątem zwłaszcza w granicach 0,5°. Przy doskonałej przejrzystości ostrość zarysów i rozdzielczość szczegółów odległych przedmiotów widzianych przez równoległe ułożone próbki nie ulegają osłabieniu. Przejrzystość mierzy się w następujący sposób.

20 Przygotowuje się próbkę o grubości około 3,2 mm (1/8 cala). W celu uniknięcia rozpraszania na rysach lub nierównościach powierzchni próbki, przykleja się do jej powierzchni cienkie płytki szklane przy pomocy oleju oliwkowego (którego współ-

czynnik załamania światła jest zbliżony do współczynnika kopolimeru wytworzonego sposobem według wynalazku). Przy stałej odległości obserwacyjnej równej 1,5 metra stosuje się szereg tablic z pionowymi, poziomymi, ukośnymi białymi i czarnymi liniami o równej szerokości.

Szerokość linii na poszczególnych tablicach wynosi 1, 0,6, 0,24 i 0,175 mm, co odpowiada rozdzielczości kątowej 0,038°, 0,029°, 0,0092° i 0,0067° (półką). W ciemnym pomieszczeniu oświetla się tablice, przy czym stwierdzono, że najodpowiedniejszą jasnością jest 500 świec na 1 metr kwadratowy. Trzymając próbkę kopolimeru tuż przy jednym oku ustala się tablicę o najmniejszej szerokości linii, które można oddzielnie rozróżnić, i następnie porównuje się wyniki z wynikiem uzyskanym drogą obserwacji gołym okiem, bez użycia przyrządu.

Otrzymaone wyniki wyraża się wartością zmniejszenia się rozdzielczości kątowej wskutek umieszczenia próbki między okiem a tablicami. Wyniki te są niezależne od granicznej zdolności rozdzielczej oka obserwatora.

Dla celów niniejszego wynalazku rozróżnia się cztery stopnie przejrzystości. Przejrzystość odlewów z poszczególnych próbek polimeru zależy nie tylko od warunków w jakich próbkę wytworzono, lecz także od warunków zastosowanych do wykonania odlewu.

Te cztery stopnie przejrzystości to:

- Stopień I — do 0,0200° (półką) zmniejszenia się rozdzielczości kątowej
 Stopień II — do 0,0100° „ „
 Stopień III — do 0,0025° „ „
 Stopień IV — rozdzielczość wizualna bez zmian.

Mętność, która powoduje zmniejszenie kontrastu określa się jako stopień wysokokątowego rozproszenia przepuszczanego strumienia światła. Mierzy się ją sumując natężenie światła rozproszonego pod półkątem 2,5°—90° do padającego przepuszczanego strumienia świetlnego i porównując je z całkowitą przepuszczalnością (0—90°) próbki.

Stosuje się metodę opisaną w „ASTM Standards on Plastics”, wyd. 11, 1959, jako metoda Nr 1003—59T.

Rozróżnia się cztery stopnie mętności polimerów i wyrobów z tych polimerów, wytwarzanych sposobem według wynalazku. Są to:

- Grupa 1 — 0 — 45% mętności
 Grupa 2 — 0 — 30% mętności
 Grupa 3 — 0 — 15% mętności
 Grupa 4 — 0 — 5% mętności

Mętność odlewów zależy, podobnie jak ich przejrzystość, zarówno od jakości kopolimeru jak i od warunków w jakich wykonano te odlewy.

Do wytworzenia przezroczystego kopolimeru o możliwie największej przejrzystości i możliwie najmniejszej mętności sposobem według wynalazku niezbędne jest usunięcie z polimeru dużej ilości resztek katalizatora oraz niedopuszczenie do kontaktu polimeru z wodą, dopóki te resztki nie zostaną całkowicie usunięte. Korzystną postacią

produktu jest raczej łatwa w obchodzeniu się zawiesina niż lepki żel, głównie ze względu na możliwość rozdzielania, czyli na fakt, że ciecz daje się mechanicznie oddzielić od fazy stałej.

Cecha ta jest ważna, ponieważ w procesie odpopielania rozpuszcza się pozostałości katalizatora w fazie ciekłej i jeżeli fazy tej nie da się następnie usunąć, to resztki katalizatora pozostając w polimerze utrudniają wytworzenie przezroczystego produktu (oczywiście, jeżeli zawiesina daje się rozdzielić, to pierwotną fazę ciekłą można usunąć, po czym ponownie rozcieńczyć zawiesinę i prowadzić odpopielanie w innym środowisku niż to, w którym odbywała się polimeryzacja).

Odpowiednimi metodami do rozdzielania dwóch faz są: odwirowanie, odsączenie, wymycie innymi cieczami, dekantowanie lub dowolne połączenie tych sposobów. Jeżeli zawiesina jest gęsta i wskutek zbyt dużej zawartości fazy stałej trudna do rozdzielania, to ułatwia się to rozdzielanie. W przypadku jednak, gdy gęsta zawiesina zawiera ponad 10% całej zawartości kopolimeru rozpuszczonego w rozcieńczalniku, to nie można w zasadzie ułatwić rozdzielania przez rozcieńczenie.

Głównymi czynnikami wpływającymi na rozdzielność zawiesiny polimeru są:

1. Temperatura polimeryzacji i rozdzielania
2. Rodzaj katalizatora
3. Rodzaj rozcieńczalnika.

Aby uzyskać rozdzielną zawiesinę trzeba więc ustalić odpowiednio każdy z tych czynników. Wzrost temperatury polimeryzacji powoduje zwiększenie się ilości utworzonego kopolimeru ataktycznego oraz utworzenie się niskocząsteczkowego polimeru izotaktycznego, który łatwiej rozpuszcza się w każdej temperaturze, a zwłaszcza w wyższej temperaturze, w której został wytworzony. O ile stosuje się katalizatory stereoselektywne, to najwyższą temperaturą, w której można otrzymać dającą się rozdzielić zawiesinę, jest temperatura, w której polimer izotaktyczny zaczyna wchłaniać rozpuszczalnik lub rozpuszczać się w nim w znacznym stopniu.

W związku z potrzebą wytworzenia rozdzielnej zawiesiny dąży się zwykle do prowadzenia kopolimeryzacji w możliwie najwyższej temperaturze ze względu na szybszy jej przebieg. Im wyższa temperatura kopolimeryzacji tym niższy ciężar cząsteczkowy wytworzonego polimeru, a zatem, w celu wytworzenia polimeru o wyższym ciężarze cząsteczkowym trzeba zastosować temperaturę niższą od tej, w której osiąga się najwyższe tempo i rozdzielność. Ciężar cząsteczkowy utworzonego polimeru można również zmniejszyć w razie potrzeby, dodając do mieszaniny reakcyjnej pewne modyfikatory polimeryzacji, zwłaszcza wodor.

O ile nie zastosuje się katalizatora stereoselektywnego, to nie ma żadnej możliwości wytworzenia rozdzielnej zawiesiny polimeru. Przez „katalizator stereoselektywny” rozumie się taki katalizator, który w warunkach kopolimeryzacji sposobem według wynalazku powoduje kopolimeryzację propylenu w kopolimer co najmniej w 70% nierozpuszczalny we wrzącym heptanie. Jak wia-

domo, mieszaniny związków metali przejściowych i związków metaloorganicznych są na ogół skuteczne przy polimeryzowaniu α -olefin.

O ile jednak zastosowany katalizator nie wykazuje działania stereoregulującego, które powoduje wytwarzanie się wystarczająco dużej ilości izotaktycznego polimeru, to zamiast rozdzielnej zawiesiny powstanie żel trudny do rozdzielania. Ogólnie biorąc im bardziej stereoregulujące jest działanie katalizatora tym wyższą maksymalną temperaturę można zastosować w procesie polimeryzacji.

Zasadniczo nie można przewidzieć, które katalizatory są stereoselektywne i w jakich warunkach, i dlatego też każdy ewentualny katalizator trzeba przedtem wypróbować doświadczalnie. W opisanym poniżej korzystnym sposobie kopolimeryzacji według wynalazku zastosowano dwa szczególnie korzystne katalizatory, lecz nie ograniczają one zakresu użycia katalizatorów w procesie kopolimeryzacji według wynalazku.

Temperatura, w której kopolimer izotaktyczny zaczyna wchłaniać rozcieńczalnik lub rozpuszczać się w nim, zależy od rodzaju rozcieńczalnika. Odpowiednimi rozcieńczalnikami są eter naftowy (temperatura wrzenia 60° – 80°C), frakcja benzynowa wrząca w temperaturze 180° – 220°C , toluen, chlorobenzen oraz sam 4-metylopenten-1. W odpowiednich warunkach, przy użyciu tych rozcieńczalników otrzymuje się rozdzielne masy w temperaturze co najmniej 45°C .

Zawiesina, w której roztwór kopolimeru w rozcieńczalniku ma stężenie nie wyższe od 10% daje się łatwo rozdzielać i właśnie takie zawiesiny są korzystne dla celów niniejszego wynalazku. Zawiesiny te otrzymuje się przy prowadzeniu kopolimeryzacji w temperaturze około 40°C lub niższej, przy użyciu rozcieńczalnika takiego jak wysoko wrząca frakcja benzynowa, eter naftowy o temperaturze wrzenia 60° – 80°C lub sam 4-metylopenten-1, w obecności jako katalizatora dwualkilochlorku glinu w połączeniu z substancją wytworzoną w wyniku redukcji czterochloru tytanu.

Redukcja czterochloru tytanu następuje przez stopniowe dodawanie go do seskwichlorków alkiлогlinowych w węglowodorze, podczas mieszania w obojętnej atmosferze w temperaturze 0°C . Użytkowaną zawiesinę ogrzewa się do temperatury 85°C i mieszając utrzymuje w tej temperaturze przez 4 godziny. Po ochłodzeniu zawiesiny wyosobnia się wytworzony osad i wymywa ciekłym węglowodorem. Szczególnie korzystnym katalizatorem jest produkt uzyskany w wyniku redukcji czterochloru tytanu w węglowodorze przez stopniowe dodawanie do niego seskwichlorków alkiлогlinowych.

Kopolimeryzację prowadzi się zasadniczo bez obecności powietrza i wody. Często stosuje się azot w celu uprzedniego oczyszczenia reaktora. W normalnie stosowanych warunkach kopolimeryzacji 4-metylopenten-1 występuje w postaci ciekłej (temperatura wrzenia 54°C) a propylen i buten-1 w postaci gazowej. Kopolimery o jednorodnym składzie otrzymuje się przez wprowadzenie zarówno ciekłego jak i gazowych mono-

merów w z góry ustalonych dawkach tak, aby stężenie obu monomerów w mieszaninie reakcyjnej było stałe.

Kopolimery takie uzyskuje się również zaczynając polimeryzację z dużą ilością 4-metylopentenu-1 (którego polimeryzacja przebiega wolniej niż polimeryzacja obu pozostałych monomerów), a następnie wprowadzając gazowy monomer w ustalonych stałych dawkach. Wytworzony kopolimer początkowo może zawierać nieco więcej 4-metylopentenu-1 niż produkt późniejszy, lecz nie ma to większego znaczenia. Kopolimeryzację ciągle prowadzi się polimeryzując 4-metylopenten-1 i w odstępach czasu wprowadzając szybko gazowy monomer.

Taki proces powoduje powstanie cząsteczek kopolimeru zawierających „bloki” kopolimeru 4-metylopentenu-1 połączone blokami typowego kopolimeru 4-metylopentenu-1 z propylenem lub butenem-1. Kopolimeryzację taką można również prowadzić drogą kolejnej polimeryzacji czystych monomerów; w odmianie tej polimeryzuje się jeden monomer w ciągu określonego okresu czasu, a następnie usuwa się nieprzereagowany monomer (np. odpompowując go pod niskim ciśnieniem) i po dodaniu drugiego monomeru powtarza się proces. W wyniku takiej kopolimeryzacji otrzymuje się cząsteczki polimerowe zawierające na przemian homopolimerowe bloki obu monomerów.

Zawartość popiołu w polimerze wynika wskutek obecności resztek katalizatora użytego do polimeryzacji. W celu odpopielenia polimeru stosuje się rozmaite ciecze, które w przypadku omawianych kopolimerów powinny być bezwodne, ponieważ przy zastosowaniu cieczy zawierających wodę lub przy ekstrahowaniu wodą, wytworzony kopolimer posiada niepożądane „niebieskie zmętnienie” i nie jest przezroczysty.

Odpopielenie może być przeprowadzone dwoma sposobami. Jeden z nich polega na dodaniu do masy niewielkiej ilości cieczy przemylowej, ogrzewaniu całości w umiarkowanej temperaturze, np. 40° – 60°C , odsączeniu i wymyciu przesączu tą samą cieczą przemylową lub węglowodorem albo ich mieszaniną. Drugi sposób polega na wyosobnieniu z wytworzonego polimeru całego lub prawie całego rozcieńczalnika i ponownym jednorazowym lub wielokrotnym przeprowadzeniu w zawiesinę tego kopolimeru w reagentie odpopielającym.

W pierwszym z tych sposobów najodpowiedniejszymi cieczami odpopielającymi są łączące się z węglowodorami alkohole, takie jak butanol, wyższe alkohole jak nonanol lub izodekanol i wyższe kwasy i aminy, takie jak klas n-nonowy i 3,5,5-trójmetyloheksyloamina. Szczególnie korzystne są mieszaniny alkoholi ze związkami karbonyłowymi tworzącymi kompleksy, takie jak izopropanol z acetyloacetone. Przy zastosowaniu wydajnych cieczy odpopielających (na przykład mieszaniny acetyloacetonu i alkoholu izopropylowego) wystarczy jedno przemycie w celu obniżenia zawartości popiołu w polimerze poniżej 0,1%. W celu obniżenia zawartości popiołu poniżej 0,02% należy zastosować dwa dalsze przemycia.

Mniej wydajne środki odpopielające wymagają kilkakrotnego przemywania w celu uzyskania pożądanego niskiej zawartości popiołu. W drugim z powyższych sposobów, szczególnie korzystne są niższe alkohole, takie jak metanol i etanol ze względu na ich niskie koszty. Dalsze sposoby odpopielania opisano w brytyjskim opisie patentowym nr 942.297.

Ciecz odpopielającą wyosabnia się z polimeru przez odsączenie lub odwirowanie a następnie odparowanie. Jeżeli jest to substancja wysokowrząca np. ciekły wysokowrzący węglowodór, to można ją wyosobnić przez odsączenie lub odwirowanie albo wyjąć z polimeru przy pomocy niskowrzącej cieczy, którą z kolei odparowuje się. Ciecz wymywającą po odsączeniu lub odwirowaniu można również usunąć drogą destylacji z parą wodną i następnie wysuszyć polimer. Ostateczne usunięcie niskowrzącej cieczy wymywającej osiąga się np. przepuszczając gaz (korzystnie ze względów bezpieczeństwa gaz obojętny jak azot) przez płatek filtracyjny polimeru na filtrze, wirówce lub w złożu fluidalnym i w wyparce.

Ze względu na ich optyczne i mechaniczne własności polimery wytworzone sposobem według wynalazku są szczególnie odpowiednie do wyrobu butelek, np. na artykuły żywnościowe, kosmetyki lub lekarstwa. Wyroby z tych polimerów można wytwarzać różnymi znanymi sposobami jak np. wytłaczanie, formowanie wtryskowe, prasowanie, formowanie prószkowe, formowanie przez wydmuchiwanie oraz innymi opisanymi w brytyjskim opisie patentowym nr 821 834. W każdym przypadku, w celu uzyskania możliwie największej przezroczystości, należy raptownie ochłodzić gorący wyrób, np. w przypadku prasowania przez wyjęcie gorącego wyrobu z formy i oziębienie go wodą, lub w przypadku wytłaczania przez bezpośrednie wprowadzenie wyrobu do kąpieli chłodzącej.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku mają niższe temperatury mięknięcia niż homopolimery 4-metylopentenu-1, co jest korzystne ze względu na możliwość przeróbki w niższej temperaturze. Również właściwości optyczne kopolimerów zawierających 0,5–5% wagowych butenu-1 są lepsze od właściwości czystego homopolimeru. Wszystkie kopolimery są bardziej elastyczne niż homopolimer 4-metylopentenu-1. Wypraski z kopolimerów otrzymanych według wynalazku mało różnią się w stanie zahartowanym i niehartowanym.

Przezroczystość kopolimerów wytworzonych sposobem według wynalazku jest tym bardziej godna wagi, że mieszanki przezroczystego poli-4-metylopentenu-1 z 1% wagowymi polibutenu-1 są zaledwie półprzezroczyste.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykłady I–III. Do każdej z trzech prób wysuszono dokładnie 1-litrową kolbę i usunięto tlen przepuszczając przez kolby azot. W kolbach tych umieszczono po 40 milimoli 4-metylopentenu-1 i 200 milimoli wysokowrzącej frakcji benzynowej.

Jako katalizatory dodano 30 milimoli dwuetylochlorku glinu i 10 milimoli trójlorku tytanu wytworzonego przez redukcję $TiCl_4$. Temperaturę w kolbie podniesiono do $40^\circ C$ i do kolby rozpoczęto wprowadzanie butenu-1 z góry ustaloną prędkością, przy czym w przykładzie I i II stosowano prędkość 2,3 g/godzinę a w przykładzie III 1,7 g/godzinę. W jednogodzinnych odstępach dodawano dalsze porcje po 40 cm^3 4-metylopentenu-1. Polimeryzację prowadzono w tych warunkach przez 6 godzin po czym przerwano przepływ butenu-1 i kontynuowano reakcję przez 18 godzin.

Po upływie tego czasu przerwano reakcję dodając 100 cm^3 mieszaniny izopropanolu (wysuszonego metodą Grignard'a) i acetyloacetonu (wysuszonego nad siarczanem wapnia) w równych objętościach. Uzyskaną zawiesinę przeniesiono w atmosferze azotu do aparatu odpopielającego, gdzie odsączono ją i trzykrotnie przemyto mieszaniną alkoholu izopropanolowego i eteru naftowego w równych objętościach, a następnie dwukrotnie samą frakcją ropy naftowej o temperaturze wrzenia $60^\circ\text{--}80^\circ C$. Wytworzony kopolimer wysuszono przez noc w suszarce w temperaturze $70^\circ C$.

Zawartość popiołu w produkcie wynosi poniżej 0,01%. Z każdej próbki wytworzonego polimeru wytłoczono dwie wypraski o grubości około 3 mm stosując w ciągu 5 minut ciśnienie 3000 kg/cm^2 w temperaturze $265^\circ C$. Jedną z tych wyprasek zahartowano wyjmując spod prasy zanim temperatura jej spadła do $200^\circ C$ i zanurzając w wodzie, podczas gdy drugą wypraskę ochłodzono możliwie najszybciej w prasie. Na każdym odlewie dokonano pomiarów przejrzystości, mętności i całkowitej przepuszczalności światła.

Określono również w podczerwieni procent zawartości butenu-1 w każdej próbce. Uzyskane wyniki podano w tablicy I, porównując je jednocześnie z pomiarami na homopolimerze 4-metylopentenu-1 wytworzonym w ten sam sposób.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładach I–III z tym, że zamiast butenu-1 zastosowano propylen. Wyniki podano w poniższej tablicy I.

Przykłady V–VII. Przeprowadzono kopolimeryzację butenu-1 z 4-metylopentenem-1, stosując poniższą technikę. Dużą kolbę wysuszono dokładnie i usunięto zeń powietrze przepuszczając przez nią azot. W kolbie tej umieszczono 400 milimoli 4-metylopentenu-1 i 600 cm^3 wysokowrzącej frakcji benzynowej oraz 40 milimoli dwuetylochlorku glinu i 18,5 milimoli trójlorku tytanu (wytworzonego jak w przykładach I–III). Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podniesiono do 30° i zaczęła się kopolimeryzacja.

Po upływie około 1,5 godziny, kiedy część monomeru spolimeryzowała się już, odpompowano pozostałość w wysokiej próżni do zimnego zbiornika. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano około 3 g butenu-1 rozpuszczonego w 50 cm^3 wysokowrzącej frakcji benzynowej i polimeryzowano w tej samej temperaturze.

Po upływie około 1 godziny odpompowano nie-

Tablica I

Próba	Komonomer % wagowe	Wypraska	Stopień przejrzystości	Mętność	Przepuszc- zalność
Ślepa	—	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	4,8%	80%
			III—IV	4,5%	11%
1	7,6% butenu-1	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	2,7%	93%
			IV	3,5%	75%
2	8,1% butenu-1	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	5,3%	76%
			IV	10,3%	72%
3	5,7% butenu-1	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	3,6%	91%
			IV	7,0%	71%
4	1,4% propy- lenu	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	2,7%	82%
			III—IV	3,8%	35%

przereagowany monomer, przedmuchano reaktor azotem, po czym z zimnego zbiornika wprowadzono doń 4-metylopenten-1. W przykładzie VI i VII cykl ten powtórzono dwukrotnie. Odpopielenie przeprowadzono jak w przykładzie I—III (z od-

powiednio większymi ilościami reagentów). Zawartość popiołu w produkcie wynosi poniżej 0,01%. Z każdej próbki wytworzono 2 wypraski, na których dokonano pomiarów jak w przykładach I—III. Uzyskane wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

Próba	Ilość blo- ków bu- tenu-1	% wago- wy bu- tenu-1	Wypraska	Prze- rzystość	Mętność	Przepuszc- zalność
5	1	4,4%	Hartowana	IV	4,3%	88%
			Chłodzona w prasie	IV	12,5%	74%
6	3	4,6%	Hartowana	IV	1,6%	89%
			Chłodzona w prasie	IV	3,2%	72%
7	3	4,8%	Hartowana	IV	1,0%	90%
			Chłodzona w prasie	IV	4,9%	59%

Przykłady VIII—XI. Trójszyjną kolbę o pojemności 2 litrów wyposażoną w mieszadło i połączoną ze zbiornikiem ciekłego butenu, wysuszono dokładnie i usunięto powietrze przepuszczając azot. W kolbie tej umieszczono 1 litr 4-metylopentenu-1 i mieszano w atmosferze azotu w temperaturze 20°C. Następnie rozpoczęto doprowadzanie do kolby butenu ze zbiornika, utrzymując stałe ciśnienie butenu za pomocą manostatu, po czym dodano katalizator — 36 milimoli dwuetylochlorku glinu i 12 milimoli $TiCl_3$ wytworzonego w poniżej opisany sposób.

Polimeryzację prowadzono w temperaturze 20°C w ciągu 3 godzin utrzymując stałe ciśnienie bu-

tenu-1. Po upływie tego czasu przerwano reakcję dodając do kolby mieszaninę 40 milimoli suchego acetylacetonu i 80 milimoli suchego alkoholu izopropylowego. W celu rozcieńczenia masy dodano dalsze 250 milimoli suchego alkoholu izopropylowego i pozostawiono mieszaninę na kilka godzin.

Następnie ogrzano ją do temperatury 50°C i przeniesiono do aparatu odpopielającego, w którym w temperaturze 56°C usunięto resztki katalizatora przy pomocy mieszaniny 3 objętości suchego alkoholu izopropylowego z 1 objętością suchego eteru naftowego, a następnie samego suchego alkoholu izopropylowego. Wyosobniony polimer wysuszono i wykonano wypraski jak w przy-

kładach I—III. Zawartość popiołu w produkcie wynosi poniżej 0,01%. Szczegóły polimeryzacji i wyniki uzyskane przy badaniu wyprasek podano w tablicy III.

Trójchlorek tytanu stosowany w przykładach I—VII wytwarza się przez stopniowe dodanie roztworu czterochloru tytanu w obojętnym wysokowrzącym węglowodorze do roztworu seskwichloru etyloglinowego w tym samym rozcieńczalniku,

w temperaturze 0°C, w ciągu kilku godzin podczas stałego mieszania. Otrzymaną zawiesinę ogrzewa się powoli do temperatury 85°C, miesza w tej temperaturze w ciągu 4 godzin, po czym ochładza się. Otrzymany osad $TiCl_3$ przemywa się przed użyciem dalszą ilością ciekłego węglowodoru.

Trójchlorek tytanu stosowany w przykładach VIII—XI wytwarza się w ten sam sposób, z tą różnicą, że do roztworu trójchloru tytanu do-

Tablica III

Próba	Ciśnienie butenu-1	Masa produktu	% butenu-1	Wypraska	Stopień przejrzystości	Mętność	Przepuszczalność
8	40 mm Hg	313 g	6,5	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	0,5%	93%
					III—IV	2,0%	78%
9	60 mm Hg	305 g	7,7	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	0,7%	94,5%
					III—IV	3,8%	82 %
10	80 mm Hg	299 g	11	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	4,3%	88%
					III—IV	5,6%	77%
11	60 mm Hg przez 30 minut Następnie 105 mm Hg	256 g	12	Hartowana Chłodzona w prasie	IV	16 %	62%
					II—III	17,5%	58%

daje się roztwór seskwichloru etyloglinowego (a nie vice versa).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stałego przezroczystego kopolimeru **znamienny tym**, że 4-metylopen-
ten-1 kopolimeryzuje się w obecności stereose-
lektywnego katalizatora i po uzyskaniu zawie-
siny kopolimeru w rozcieńczalniku przemywa
się ją za pomocą bezwodnej cieczy w celu
zmniejszenia zawartości popiołu poniżej 0,1%
wagowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się katalizator złożony z dwualko-
chlorku glinu i trójchloru tytanu, przy czym
trójchlorek tytanu jest wytwarzany drogą re-

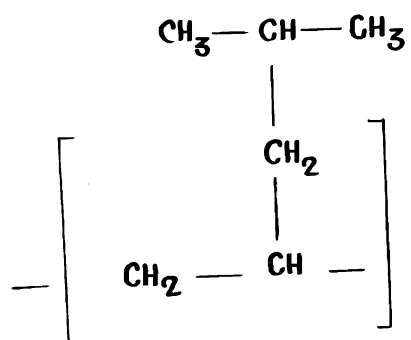
dukcji czterochloru tytanu seskwichlorkami
alkiloglinowymi.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że
stosuje się katalizator zawierający trójchlorek
tytanu otrzymany przez redukcję czterochloru
tytanu przeprowadzoną w węglowodorze przez
dodawanie doń stopniowo seskwichlorków al-
kiloglińowych.

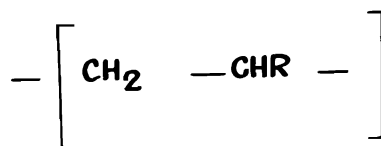
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze
nie przekraczającej 40°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako czynnik odpopielający stosuje się alkohol
lub mieszaninę alkoholu z acetyloacetonem.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że
jako alkohol stosuje się metanol, etanol, izo-
propanol, butanol lub nonanol.



WZÓR 1



WZÓR 2