



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **96-01313**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **27.06.1996**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **30.06.1995 IT MI 95/A
001403;**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
29.12.2000 BOPI nr. **12/2000**

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.12.2001 BOPI nr. **12/2001**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 112875; GB 1309303

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **ENICHEM ELASTOMERI S.R.L., MILANO, IT;**

(73) Titular: **ENICHEM ELASTOMERI S.R.L., MILANO, IT;**

(72) Inventatori: **TANAGLIA TIZIANO, BOLOGNA, IT;**

(74) Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI;**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR COPOLIMERI ETILEN-
PROPILENICI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor copolimeri etilen-propilenici. Polimerizarea se realizează în prezența unui sistem catalitic, într-un mediu de reacție în care polimerul este insolubil, la o temperatură de -5... 65°C, timpul de contact

fiind de 10 min... 6 h, în prezență de hidrogen, la o presiune totală de 5... 10 bari, raportul între presiunea parțială de etilenă și presiunea parțială de hidrogen fiind de peste 4.

Revendicări: 11

RO 117262 B

RO 117262 B

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor copolimeri etilen-propilenici.

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor copolimeri etilen-propilenici.

În brevetul **RO 112875** se prezintă un procedeu de polimerizare a olefinelor în prezența unui catalizator depus pe un suport catalitic pe bază de polimer, produsele obținute având stereospecificitate mărită.

Este cunoscut faptul că se prepară copolimeri etilen-propilenici în soluție sau suspensie, în prezență de catalizatori cu vanadiu. Această tehnică, datorită creșterii neregulate a polimerului, prezintă dezavantajul unei ancrasări considerabile a reactorului de polimerizare.

Pe de altă parte, în literatura de brevete există documente care revendică catalizatori de vanadiu, care încearcă să rezolve această problemă. De exemplu, brevetul **GB-A-1309303** descrie un procedeu în care polimerizarea se realizează într-un mediu lichid, care constă din unul sau mai mulți monomeri, în prezență de catalizator pe suport, tip Ziegler-Natta, alcătuit dintr-o halogenură de metal din grupele IVB, VB, VIB și o halogenură organometalică.

Totuși, procedeele cunoscute care utilizează catalizatori pe suport prezintă dezavantajul că polimerul obținut conține purtător catalitic.

Problema tehnică, pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în stabilirea unor etape de procedeu și alegerea unor proporții optime între componentele sistemului catalitic, ce permit obținerea unor copolimeri cu morfologie care nu ancrasează reactorul și nu poluează polimerul cu purtător catalitic.

Procedeu de obținere a unor copolimeri etilen-propilenici, conform invenției, înlătură dezavantajele prezentate mai sus prin aceea că polimerizarea se realizează în prezența unui sistem catalitic, într-un mediu de reacție în care polimerul este insolubil, la o temperatură, de $-5^{\circ}\text{C} \dots 65^{\circ}\text{C}$, timpul de contact fiind, de 10 min...6 h, în prezență de hidrogen, la o presiune totală, de 5...100 bar, raportul între presiunea parțială de etilenă și presiunea parțială de hidrogen fiind de peste 4. Suspensia folosită ca mediu de reacție, constă dintr-unul dintre monomeri, eventual, diluat cu hidrocarburi saturate, polimerizarea efectuându-se, la o temperatură, de $25 \dots 50^{\circ}\text{C}$, timpul de contact fiind de 15 min...1 h, în prezență de hidrogen, la o presiune totală, de 8...30 bar, raportul dintre presiunea parțială de etilenă și presiunea parțială de hidrogen fiind de peste 20. Sistem catalitic utilizat pentru realizarea procedurii conține vanadiu, este insolubil în mediul de reacție, se prezintă sub formă de precipitat și rezultă prin amestecarea într-o atmosferă de etilenă sau α -olefine a unui compus de vanadiu în stare de oxidare 3...5 cu o soluție hidrocarbonată bazică a unui compus selectat dintre compușii, cu formula generală I: R_nAlX_m , în care: R este un radical alchil- C_{1-20} , X este un halogen, $m+n=3$, n este un număr întreg a cărei valoare este cuprinsă între 0 și 2. Amestecarea compusului de vanadiu cu compusul de aluminiu se realizează într-o atmosferă de etilenă, compusul de vanadiu fiind selectat dintre trihalogenuri, alcoxihalogenuri, alcoxizi, acetilacetonăți de vanadil, tetrahalogenuri, alcoxihalogenuri, acetilacetonăți de vanadiu, complecși dintre halogenuri de vanadiu și baze Lewis. De preferință, compusul de vanadiu este acetilacetonat de vanadiu, în stare de oxidare 3. Compusul de vanadiu este prezent într-o soluție sau suspensie hidrocarbonată bazică, iar compusul de aluminiu este selectat dintre cloruri de alchil aluminiu. Raportul molar dintre compusul de aluminiu, cu formula generală: R_nAlX_m și compusul de vanadiu este, de 1...20, de preferință, 3...5. Precipitatul care se

formează prin reacția dintre compusul de vanadiu și compusul de aluminiu are un raport în greutate între prepolimer și vanadiu de 2...150, de preferință, de 6...35, optim, de 8...15.

Atunci când compusul de vanadiu din prima etapă a procedurii este sub forma unei suspensii, este necesar ca acest compus să prezinte o mărime a particulelor mai mică decât 200 μ , de preferință, sub 30 μ . Se preferă, totuși, un compus de vanadiu care este solubil în hidrocarburi, dar se pot folosi și amestecuri din săruri de vanadiu.

Procedul de obținere a unor copolimeri de etilenă cu propilenă, conform invenției, permite ca din interacțiunea între compusul de aluminiu și cel de vanadiu într-o atmosferă de etilenă și α -olefine să rezulte specii catalitice prepolimerizate insolubile în solventul hidrocarbonat.

Timpul de reacție dintre vanadiu și alchilaluminiu, în atmosferă de etilenă, este între câteva minute și câteva ore, în general, între 2 min și 2 h. Timpul de reacție dintre vanadiu și alchilaluminiu se alege în funcție de viteza de prepolimerizare.

Prepolimerizarea se realizează, astfel, încât raportul g prepolimer/g vanadiu să fie de 2...150, de preferință, 6...35, optim 8...15.

Tratamentul de mai sus se poate realiza într-un interval larg de temperatură, care poate varia, de la o temperatură, de -30 până la o temperatură, de 80°C, de preferință, 15...28°C.

Speciile catalitice astfel formate se depozitează și se pot folosi direct sub forma unei suspensii, așa cum se obține în procedeul de mai sus. În mod alternativ, este posibil să se filtreze și să se usuce precipitatul catalitic astfel obținut și, în acest caz, compusul catalitic cu vanadiu se redispersează în solventul dorit.

Amestecarea celor două componente se poate realiza la o presiune mai mare sau mai mică decât presiunea atmosferică, sau sub presiune de etilenă sau α -olefine, în general, mai mică decât 10 at, de preferință, la presiune atmosferică.

Într-o realizare preferată, raportul molar dintre compusul de aluminiu cu formula (I) și compusul de vanadiu este, de 1...20, de preferință, 1,5...5.

Exemple tipice de astfel de săruri sunt trihalogenuri, alcoxihalogenuri și alcoxi de vanadiu, cum ar fi, VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$ și $\text{VO}(\text{OEt})_3$; tetrahalogenuri și alcoxihalogenuri de vanadiu, cum ar fi, VCl_4 și $\text{VCl}_3\text{O}(\text{Bu})$; acetilacetonati de vanadiu și vanadiu, cum ar fi, $\text{V}(\text{acac})_3$, $\text{VOCl}_2(\text{acac})$, $\text{VOCl}(\text{acac})_2$, în care: acac este acetilacetonat; complecși între halogenură de vanadiu și baze Lewis, cum ar fi, $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{THF}$, în care: THF este tetrahidro-furan. În realizarea preferată, compusul de vanadiu în starea de oxidare 3 este acetilacetonat de vanadiu.

Referitor la compușii de aluminiu cu formula generală (I), sunt utile, în mod special, clorurile de aluminiu cum ar fi, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ și $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$.

Pentru a se obține sistemul catalitic, conform invenției, este necesar ca punerea în contact a compusului de vanadiu și cu soluția compușilor de aluminiu având formula generală (I) să se realizeze într-o atmosferă de etilenă sau etilenă- α -olefină. În realitate, precipitatul care se obține fără etilenă sau α -olefină nu este eficient, așa cum este precipitatul, conform invenției.

La sfârșitul preparării, particulele de catalizator se obțin acoperite cu un strat de homo- sau copolimer care, în principal, este un catalizator prepolimerizat.

Catalizatorul astfel obținut se utilizează în prepararea copolimerilor etilen-propilenici împreună cu un cocatalizator uzual având formula generală (I). Clorurile de alchilaluminiu, cum ar fi, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ și $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ sunt utile în mod special, fiind preferată clorura de dietilaluminiu.

95 Raportul molar între cocatalizatorul de aluminiu și compusul de vanadiu poate varia de la 5 până la 1000, de preferință, de la 9 până la 60. Aceste rapoarte sunt mai mult sau mai puțin aceleași cu cele utilizate în prezența catalizatorilor care nu sunt prepolimerizați.

100 De asemenea, așa cum se cunoaște, în procesul de copolimerizare se preferă utilizarea unui activator de catalizator. De obicei, acești activatori aparțin grupului de compuși organici clorurați, de exemplu, tricloroacetat de dietil, perclorocrotonat de *n*-butil, dicloromalonat de dietil, tetraclorură de carbon, cloroform. Raportul molar dintre activator și vanadiu poate varia, de la 0...1000:1, de preferință, 0,5...40:1, optim, 1...10:1.

105 De preferință, procedeul de polimerizare, conform invenției, se realizează în suspensie, într-un mediu de reacție în care polimerul este practic insolubil. În realizarea preferată, mediul de reacție constă, în principal, din unul dintre comonomeri la care se adaugă eventual o hidrocarbură saturată cum ar fi, propan, butan, pentan, hexan sau aromatice, de preferință, propan.

110 Temperatura de polimerizare se menține, între -5°C și 65°C, de preferință, între 25 și 50°C. Timpul de contact variază, de la 10 min până la 6 h, de preferință, de la 15 min până la 1 h.

115 În general, polimerizarea se realizează cu hidrogen ca moderator sau regulator de masă moleculară, funcționând la o presiune totală, de 5...100 bar, de preferință, de 8...30 bar, cu un raport între presiunea parțială de etilenă și presiunea parțială de hidrogen mai mare decât 4, de preferință, peste 20. Totuși, se pot utiliza alți compuși ca regulatori de greutate moleculară, de exemplu, dietilzinc.

120 Copolimerii elastomerici care se pot obține prin procedeul, conform invenției, conțin 35...85 % în greutate etilenă, de preferință, 45...75 % și au o viscozitate intrinsecă măsurată în *o*-diclorobenzen, la o temperatură, de 135°C, de 0,5...6 dl/g, de preferință, 1...3 dl/g. De asemenea, copolimerii etilenpropilen elastomerici de mai sus pot conține alte α -olefine superioare, în general, într-o cantitate, până la 20 % în greutate, de obicei, sub 10 %. Termenul de α -olefine superioare se referă la α -olefine care prezintă 4...10 atomi de carbon, de exemplu, 1-butenă, 1-pentenă, 1-hexenă.

125 Etilena și propilena se pot copolimeriza cu diene neconjugate pentru a da terpolimeri elastomerici. Acești termonomeri se pot selecta dintre:

- diene cu o catenă lineară cum ar fi, 1,4-hexandienă și 1,6-octadienă,
- diene aciclice cu catenă ramificată cum ar fi, 5-metil-1,4-hexadienă, 3,7-dimetil-1,6-octadienă, 3,7-dimetil-1,7-octadienă,
- 130 - diene aliciclice cu un singur inel cum ar fi, 1,4-ciclohexadienă, 1,5-ciclo-octadienă, 1,5-ciclododecadienă,
- diene care au inele aliciclice condensate și legate prin punți cum ar fi, metil-tetrahidroinden, dicitlopentadienă, biciclo[2,2,1]hepta-2,5-2,5-dienă, alchenil, alchiliden, cicloalchenil și cicloalchiliden norbornene cum ar fi, 5-metilen-2-norbornenă, 5-etiliden-2-norbornenă (ENB), 5-propenil-2-norbornenă.

135 Dintre dienele neconjugate utilizate în mod tipic pentru prepararea acestor copolimeri, se preferă dienele care conțin cel puțin o legătură dublă într-un inel tensionat, fiind preferată, 2-etiliden-2-norbornenă (ENB).

140 Dienele neconjugate de mai sus se pot prezenta într-o cantitate, de maximum 20 % în greutate, de preferință, 12 % în greutate.

Procedeeul de obținere a unor copolimeri de etilenă cu propilenă, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- asigură producerea copolimerilor și terpolimerilor într-o formă subdivizată și cu o morfologie controlată, rezultând astfel o ancrasare mai scăzută a reactorului de polimerizare,

145

- polymerul obținut se poate prelucra în avalul reactorului cu o tehnologie care, prin exploatarea completă a formei fizice și a caracteristicii de curgere a particulelor, este mai simplă decât ceea ce se cunoaște în stadiul tehnicii,

- polymerul obținut nu conține 2000...4000 ppm silice sau alt purtător inert,
- sistemul catalitic se prepară printr-o metodă simplă fără complexitatea necesară preparării catalizatorilor depuși pe suport,

150

- faza de impregnare a purtătorului este extrem de complexă, din punct de vedere industrial, datorită introducerii în reactor a unor cantități mari de pulbere uscată, care ulterior trebuie supuse unei agitări în interiorul reactorului.

Toți reactivii sunt comerciali, iar solvenții utilizați în polimerizare și activatorii se dezaerează în atmosferă de azot și se deshidratează pe alumina și pe site moleculare. Compușii organici de aluminiu se utilizează într-o soluție diluată în hexan.

155

Copolimerii se caracterizează după cum urmează.

A) Compoziția se determină prin analiză în infraroșu a polymerului sub formă de filme având o grosime de 0,2 mM folosind un spectrofotometru Perkin Elmer FTIR 1760.

160

Conținutul de propilenă se determină prin măsurarea raportului dintre absorbante cu bandă la 4390 și 4255 cm^{-1} și folosind o curbă de calibrare obținută cu polimeri standard.

B) Viscositatea intrinsecă se determină, la o temperatură, de 135°C în σ -diclorobenzen.

165

C) Viscositatea Mooney ML(1+4) se determină, la o temperatură, de 125°C conform ASTM-D1646-87.

D) Căldura de topire, în corelație cu cristalinitatea copolimerului, se determină prin DSC cu un aparat Perkin-Elmer DSC 37 în atmosferă inertă, la o viteză de explorare, de 20°C/min.

170

Datele despre cristalinitate prezentate în tabele se obțin prin raportarea căldurii de topire a copolimerului la căldura de topire a polietilenei stabilită a fi egală cu 286 J/g.

E) Gradul de ancrasare al reactorului de polimerizare se determină prin observarea morfologiei produsului la sfârșitul polimerizării, după evaporarea mediului de reacție.

175

Atunci când, nu sunt prezente particule, gradul de ancrasare este "D".

Atunci când, polymerul este prezent sub formă de particule înglobate (topit) în masa polimerică, gradul de ancrasare este "C".

180

Atunci când, polymerul este prezent sub formă de particule bine subdivizate și identificabile dar atașate, gradul de ancrasare este "B".

Atunci când, polymerul este prezent sub formă de particule complet izolate și având curgere liberă, gradul de ancrasare este "A".

Rezultatele C/D se referă la polimeri în care majoritatea polymerului este de tip D; cu toate acestea, există unele particule care sunt înglobate în masa polimerică.

185

Rezultatele B/C se referă la polimeri care sunt prezenți parțial ca particule topite și separate parțial în masa polimerică, dar atașate una de alta.

190 Rezultatele A/B se referă la polimeri în care particulele, bine identificabile și separate, sunt atașate doar parțial una de alta, adică ele se mișcă ușor.

În continuare, se dau, 10 exemple de realizare ale invenției.

Exemplul 1 (comparativ). *Copolimerizare etilen-propilenică*

195 Într-un reactor rezistent la presiune, perfect uscat, având capacitatea, de 2,8 dm³, echipat cu un agitator cu elice, se introduc 830 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostat, la o temperatură, de 40°C, se saturează cu etilenă până la o superpresiune, de 8,2 bar și apoi, suplimentar, cu o presiune, de 0,5 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 19,1 bar.

200 Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 2,36 mmol clorură de dietilaluminiu și apoi, 0,043 mol acetilacetonat de vanadiu în stare de oxidare 3 și 0,03 mmol tricloroacetat de etil dizolvate în toluen.

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

205 După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se deschide. Grad de ancrasare "D".

Se recuperează 38 g polimer. Caracteristicile se prezintă în tabelul 1.

210 **Exemplul 2 (comparativ).** Într-un reactor rezistent la presiune, perfect uscat, având capacitatea, de 2,8 dm³, echipat cu un agitator cu elice, se introduc 740 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostat la o temperatură, de 40°C, se saturează cu etilenă până la o superpresiune, de 8,2 bar și apoi, suplimentar, cu o presiune, de 0,5 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 24,2 bar.

215 Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce, în porții mici, o soluție de hexan care conține 4,6 mmol clorură de dietilaluminiu și apoi, 0,114 mol acetilacetonat de vanadiu în stare de oxidare 3 și 0,459 mmol tricloroacetat de etil dizolvate în toluen.

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

220 După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se deschide. Grad de ancrasare "C/D".

Se recuperează 157 g polimer. Caracteristicile se prezintă în tabelul 1.

Exemplul 3.

A) Preparare catalizator

225 Într-o eprubetă, sub atmosferă de azot și agitare magnetică se introduc 10 ml soluție acetilacetonat de vanadiu în stare de oxidare 3, care conține 16,8 g/l vanadiu metalic, în toluen.

Apoi, sub o atmosferă de etilenă, se adaugă 5 ml soluție clorură de dietilaluminiu, la o concentrație, de 140 g/l, în hexan (raportul molar aluminiu/vanadiu este 1,76).

230 Amestecul se agită, timp, de 10 min tot sub o atmosferă de etilenă, perioadă în care se observă consumul de etilenă. La sfârșitul celor 10 min, etilena se înlocuiește cu azot. Se obține o suspensie extrem de fină, care se decantează greu și are un conținut de vanadiu de 11,2 g/l.

B) Copolimerizare etilen-propilenică

Într-un reactor rezistent la presiune, perfect uscat, având capacitatea de 2,8 dm³, echipat cu un agitator cu elice, se introduc 790 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostată, la o temperatură de 40°C, se saturează cu etilenă până la o superpresiune de 5 bar și apoi, suplimentar, cu o presiune, de 0,1 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 20,6 bar.

235

Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 5,74 mmol clorură de dietilaluminii și apoi, un alicot de catalizator preparat anterior egal cu 0,108 mol vanadiu suspendat în hexan și 0,9 mmol tricloroacetat de etil. Raportul molar total dintre aluminiu și vanadiu este egal cu 54,9, considerând, atât etapa de preparare a catalizatorului, cât și etapa de polimerizare.

240

245

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se deschide. Grad de ancrasare "B".

Se recuperează 140 g polimer. Caracteristicile se prezintă în tabelul 1.

250

Exemplul 4. *Copolimerizare etilen-propilenică*

Într-un reactor rezistent la presiune, prezentat mai sus, se introduc 770 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostată, la o temperatură, de 40°C, se saturează cu etilenă până când se atinge o superpresiune, de 6,58 bar și apoi, cu o presiune suplimentară, de 0,5 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 22,6 bar.

255

Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 4,9 mmol clorură de dietilaluminii și apoi, un alicot de catalizator suspendat în hexan, ca în exemplul 3, egal cu 0,098 mmol vanadiu și 0,78 mmol tricloroacetat de etil. Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

260

După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se deschide. Grad de ancrasare "B".

Se recuperează 130 g polimer și caracteristicile se prezintă în tabelul 1.

Exemplul 5.

265

A) Preparare catalizator

Într-o eprubetă sub atmosferă de azot și agitare magnetică se introduc 9,8 ml soluție acetilacetonat de vanadiu în stare de oxidare 3 care conține 16,8 g/l vanadiu metalic, în toluen.

Apoi, sub atmosferă de etilenă. De adaugă 19,9 ml soluție care conține 14,3 ml Isopar G (amestec de izoparafine C₉-C₁₂) și 5,6 ml clorură de dietilaluminii, la o concentrație, de 140 g/l, în hexan (raportul molar aluminiu/vanadiu este 2,04).

270

Ameștecul se lasă sub o atmosferă de etilenă, timp, de 10 min, perioadă în care se observă consumul de etilenă. La sfârșitul celor 10 min etilena se înlocuiește cu azot; se observă o suspensie extrem de fină care se decantează dificil și are un conținut de vanadiu egal cu 5,5 g/l.

275

B) Copolimerizare etilen-propilenică

Într-un reactor rezistent la presiune se introduc 790 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostată, la o temperatură, de

280 40°C, se saturează cu etilenă până când se atinge o superpresiune, de 5 bar și apoi, cu o presiune suplimentară de 0,1 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 20,6 bar.

Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 5,74 mmol clorură de dietilaluminiiu și apoi, un alicot de catalizator, ca în
285 exemplul 3, egal cu 0,108 mmol vanadiu suspendat în hexan și 0,9 mmol tricloroacetat de etil.

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se
290 deschide. Grad de ancrasare "B".

Se recuperează 120 g polimer și caracteristicile se prezintă în tabelul 1.

Exemplul 6. *Copolimerizare etilen-propilenică*

Într-un reactor rezistent la presiune, descris mai sus, se introduc 790 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termosta, la o
295 temperatură, de 40°C, se saturează cu etilenă până când se atinge o superpresiune de 5 bar și apoi, cu o presiune suplimentară, de 0,1 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 20,6 bar.

Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 5,76 mmol clorură de dietilaluminiiu și apoi, un alicot de catalizator, ca în
300 exemplul 5, egal cu 0,108 mmol vanadiu suspendat în hexan și 0,9 mmol tricloroacetat de etil. Raportul molar total între aluminiu și vanadiu este egal cu 55,2.

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se
305 deschide. Grad de ancrasare "B".

Se recuperează 110 g polimer și caracteristicile se prezintă în tabelul 1.

Exemplul 7. *Copolimerizare etilen-propilenică*

Într-un reactor rezistent la presiune, descris mai sus, se introduc 740 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termosta, la o
310 temperatură de 40°C, se saturează cu etilenă până când se atinge o superpresiune de 8,2 bar și apoi, cu o presiune suplimentară, de 0,2 bar hidrogen.

Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 2,88 mmol clorură de dietilaluminiiu și apoi, un alicot de catalizator, ca în
315 exemplul 5, egal cu 0,059 mmol vanadiu suspendat în hexan și 0,468 mmol tricloroacetat de etil (raportul total aluminiu/vanadiu este 50,9).

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

După 60 min, monomerii se evaporă și se deschide reactorul rezistent la presiune. Grad de ancrasare "A/B".

320 Se recuperează 142 g polimer și caracteristicile se prezintă în tabelul 1.

Exemplul	% g propilenă	ML(1=4) la 125°C	[η] la 135°C gl/g	Randament kg/gv	Cristalinitate, %
1 comparativ	434	47	17	173	87
2 comparativ	354	30	14	27	381
3	438	35	17	254	37
4	405	18	13	26	171
5	427	33	155	21	33
6	413	41	130	20	35
7	357	48	180	472	—

De subliniat faptul că din stadiul tehnicii se cunosc randamente catalitice, de 20 și, respectiv 21,1 kg/gv, ceea ce corespund la 2700 și, respectiv, 3500 ppm silice pe polimer, care evident, nu este în polimerul conform invenției.

Exemplul 8 (comparativ). Într-un reactor rezistent la presiune, perfect uscat, echipat cu un agitator cu elice, se introduc 740 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostat, la o temperatură, de 40°C, se saturează cu etilenă până când se atinge o superpresiune de 8,2 bar și apoi, cu o presiune suplimentară, de 0,2 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 24 bar.

Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 3,9 mmol clorură de dietilaluminu și apoi, 0,078 mmol acetilacetonat de vanadiu în stare de oxidare 3, suspendat în hexan și parafină lichidă, care conține 0,63 mmol tricloroacetat de etil.

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se deschide. Grad de ancrasare "C/D".

Se recuperează 122 g polimer și caracteristicile se prezintă în tabelul 2.

Exemplul (9 comparativ). Într-un reactor rezistent la presiune, perfect uscat, echipat cu un agitator cu elice se introduc 740 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostat, la o temperatură de 40°C, se saturează cu etilenă până când se atinge o superpresiune de 8,2 bar și apoi, cu o presiune suplimentară de 0,2 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este de 24 bar.

Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 3,9 mmol clorură de dietilaluminu și apoi, o suspensie în hexan și parafină lichidă din precipitatul obținut prin adăugarea, sub o atmosferă de azot, a 0,078 mmol acetilacetonat de vanadiu în stare de oxidare 3, la 0,117 mmol clorură de dietilaluminu, 0,63 mmol tricloroacetat de etil (raportul total Al/V este 1,5).

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se deschide. Grad de ancrasare "B/C".

365 Se recuperează 140 g polimer și caracteristicile se prezintă în tabelul 2.

Exemplul 10.

A) Preparare catalizator

370 Într-un balon de sticlă, sub atmosferă de azot și agitare mecanică se introduc 19,7 g suspensie formată din acetilacetonat de vanadiu în stare de oxidare 3, la o concentrație, de 1,18 % vanadiu în ulei de parafină, urmat de 40 ml isopar-G (amestec de izoparafine C_9-C_{12}).

Balonul se saturează cu etilenă și apoi se adaugă 16 ml soluție de clorură de dietilaluminiiu egală cu 0,85 g în 10 ml isopar-G și 6 ml hexan (raportul Al/V este 1,5).

375 Amestecul se lasă sub o atmosferă de etilenă, timp, de 20 min, perioadă în care se observă consumul de etilenă. La sfârșitul celor 20 min, etilena se înlocuiește cu azot.

Suspensia catalitică se toarnă într-o eprubetă, apoi se diluează în isopar-G obținându-se 126 ml suspensie la 0,18 % greutate/volum de vanadiu.

380 B) Copolimerizare etilen-propilenică

385 Într-un reactor rezistent la presiune, perfect uscat, echipat cu un agitator cu elice, se introduc 740 g propilenă lichidă. Reactorul rezistent la presiune se reglează cu un termostat, la o temperatură, de 40°C, se saturează cu etilenă până când se atinge o superpresiune, de 8,2 bar și apoi, cu o presiune suplimentară, de 0,2 bar hidrogen. Presiunea totală la partea superioară a reactorului rezistent la presiune este, de 24 bar.

390 Apoi, în reactorul rezistent la presiune se introduce o soluție de hexan care conține 3,9 mmol clorură de dietilaluminiiu și apoi, un alicot de catalizator preparat anterior sub atmosferă de etilenă, egal cu 0,078 mmol vanadiu suspendat în hexan și 0,63 mmol tricloroacetat de etil.

Reacția se realizează, la o temperatură constantă, alimentând continuu cu etilenă pentru a menține presiunea totală constantă.

După 60 min, monomerii se evaporă și reactorul rezistent la presiune se deschide. Grad de ancrasare "A/B".

395 Se recuperează 186 g polimer și caracteristicile se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

Exemplul	% g propilenă	ML(1=4) la 125°C	Randament kg/gv	Cristalinitate %
8 comparativ	401	48	300	38
9 comparativ	418	31	350	24
10	405	33	455	25

405 Exemplul 8 comparativ se referă la un procedeu de polimerizare în prezența unei suspensii de acetilacetonat de vanadiu, precum și clorură de dietilaluminiiu și activator.

Exemplul 9 comparativ se referă la un procedeu în prezența unui sistem catalitic care conține catalizatorul precipitat prin tratarea acetilacetonatului de vanadiu cu clorură de dietilaluminiiu în prezență de azot și, de aceea, fără prepolimerizare.

Exemplul 10 face parte din prezenta invenție și diferă de exemplul 9 comparativ prin aceea că tratarea vanadiului cu aluminiu se realizează în mediu de etilenă.

410

În toate aceste exemple (de la 8 până la 10), raportul total (aluminiu+vanadiu) referitor la monomerii olefinici este aproape constant.

Din datele tabelului 2 se poate observa clar cum, catalizatorul preparat, conform procedurii prezentei invenții, dă rezultate mai bune.

415

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor copolimeri etilen-propilenici, prin polimerizarea etilenei cu α -olefine- C_{3-10} , de preferință, propilenă și, eventual, cu o dienă neconjugată, într-o suspensie de monomer lichid, în prezență de catalizator care conține vanadiu și un cocatalizator bazic alcătuit dintr-un compus organic de aluminiu și, eventual, în prezență de promotor halogenat, **caracterizat prin aceea că** polimerizarea se realizează în prezența unui sistem catalitic, într-un mediu de reacție în care polimerul este insolubil, la o temperatură, de $-5^{\circ}\text{C} \dots 65^{\circ}\text{C}$, timpul de contact fiind, de 10 min...6 h, în prezență de hidrogen, la o presiune totală, de 5...100 bar, raportul între presiunea parțială de etilenă și presiunea parțială de hidrogen fiind de peste 4.

420

425

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** suspensia folosită ca mediu de reacție constă dintr-unul dintre monomeri, eventual, diluat cu hidrocarburi saturate, polimerizarea efectuându-se, la o temperatură, de $25 \dots 50^{\circ}\text{C}$, timpul de contact fiind, de 15 min...1 h, în prezență de hidrogen, la o presiune totală, de 8...30 bar, raportul dintre presiunea parțială de etilenă și presiunea parțială de hidrogen fiind de peste 20.

430

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sistemul catalitic care conține vanadiu, insolubil în mediul de reacție, sub formă de precipitat, rezultă prin amestecarea într-o atmosferă de etilenă sau α -olefine a unui compus de vanadiu în stare de oxidare 3...5 cu o soluție hidrocarbonată bazică a unui compus selectat dintre compușii, cu formula generală I: R_nAlX_m , în care: R este un radical alchil- C_{1-20} , X este un halogen, $m+n=3$, n este un număr întreg a cărei valoare este cuprinsă, între 0 și 2.

435

440

4. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că** amestecarea compusului de vanadiu cu compusul de aluminiu se realizează într-o atmosferă de etilenă.

5. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că**, compusul de vanadiu este selectat dintre trihalogenuri, alcoxihalogenuri, alcoxizi, acetilacetonăți de vanadil, tetrahalogenuri, alcoxihalogenuri, acetilacetonăți de vanadiu, complecși dintre halogenuri de vanadiu și baze Lewis.

445

6. Procedeu, conform revendicărilor 1, 3 și 5, **caracterizat prin aceea că**, compusul de vanadiu este acetilacetonat de vanadiu, în stare de oxidare 3.

7. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că**, compusul de vanadiu este prezent într-o soluție sau suspensie hidrocarbonată bazică.

450

8. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că**, compusul de aluminiu este selectat dintre cloruri de alchil aluminiu.

455 9. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că** raportul molar dintre compusul de aluminiu, cu formula generală: R_nAlX_m și compusul de vanadiu este, de 1...20, de preferință, 3...5.

10. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că** precipitatul care se formează prin reacția dintre compusul de vanadiu și compusul de aluminiu are un raport în greutate între prepolimer și vanadiu, de 2...150.

460 11. Procedeu, conform revendicărilor 1, 3 și 10, **caracterizat prin aceea că** precipitatul care se formează prin reacția dintre compusul de vanadiu și compusul de aluminiu are un raport în greutate între prepolimer și vanadiu, de 6...35, de preferință, de 8...15.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**

Examinator: **ing. Nicola Anastasia**

