

wsj 3/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44779

Kl. 39 ^{843/00} ~~23/01~~

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania polimerów węglowodorów winylowych

Patent trwa od dnia 3 listopada 1958 r.

Pierwszeństwo: 7 listopada 1957 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony sposób polimeryzowania α -olefin i innych monomerów winylowych do wysokokrystalicznych i wysokocząsteczkowych polimerów przy zastosowaniu stereospecyficznych katalizatorów, otrzymywanych przez łączenie związków metali podgrup — z grupy IV, V lub VI-jej układu periodycznego pierwiastków, ze związkami metaloorganicznymi, metali z grupy II lub III-jej tego układu. W szczególności wynalazek dotyczy sposobu pozwalającego na proste regulowanie ciężaru cząsteczkowego polimerów.

Znana jest stereospecyficzna polimeryzacja alifatycznych α -olefin i styrenu, za pomocą katalizatorów otrzymywanych ze związków metali podgrup, korzystnie krystalicznych,

posiadających wartościowość niższą od maksymalnej i z pewnych związków metaloorganicznych, pozwalających na wytwarzanie polimerów posiadających bardzo regularną budowę. Przy stosowaniu najlepszych układów katalitycznych, jak na przykład układów opartych na $TiCl_3$ lub VCl_3 i trójetyloglinie lub dwuetyloberylu, otrzymuje się produkty polimeryzacji składające się w przeważającej części z wysokocząsteczkowych polimerów izotaktycznych. Na przykład w przypadku propylenu, prowadząc proces w temperaturze od 0° do $100^\circ C$, otrzymuje się polimery odznaczające się tym, że na ogół posiadają lepkość właściwą (oznaczoną w czterowodoronaftalenie, w temperaturze $135^\circ C$) od 2,5 do 4,5.

Podczas, gdy do pewnych zastosowań, np.

produkcja wyrobów kształtowanych, można z korzyścią stosować polimery o wysokiej lepkości właściwej, izotaktyczne polimery propylenowe o lepkości właściwej około 1–1,2 korzystnie jest stosować do innych celów, takich jak na przykład produkcja włókien.

We wcześniejszych patentach zostały opisane niektóre sposoby regulowania lepkości właściwej izotaktycznych polimerów. Na przykład w patencie włoskim nr 554013, zostało opisane, w jaki sposób można regulować przeciętny ciężar cząsteczkowy polipropylenu przez prowadzenie polimeryzacji, w obecności katalizatorów otrzymywanych ze związków trójakiloglinowych i haloidków tytanu (lub innego metalu podgrupy) o wartościowości niższej od maksymalnej, pod ciśnieniem wodoru. Sposób ten pozwala na zadawające regulowanie ciężarów cząsteczkowych, lecz wymaga stosunkowo wysokich ciśnień wodoru, przy czym podczas reakcji następuje pewne zużycie propyleny, wskutek uwodornienia części jego do propanu. Z powodu różnic cząstkowego ciśnienia wodoru i propyleny i wzrostu zawartości obojętnych składników (propan) obecnych podczas polimeryzacji, czasem jest trudno stworzyć takie, łatwo dające się regulować warunki polimeryzacji, ażeby wytwarzać polimery o stałym ciężarze cząsteczkowym, będącym funkcją czasu polimeryzacji. Oprócz tego, taki proces jest niezupełnie zadawalający w przypadku styrenu. Na ogół użycie wodoru jako regulatora ciężaru cząsteczkowego może powodować spadek w stereospecyficzności katalizatora dający w wyniku zmniejszenie ilości izotaktycznego krystalicznego polimeru i wzrost ilości polimeru bezpostaciowego.

W patencie włoskim nr 586448 zostało opisane, jak można regulować ciężar cząsteczkowy propyleny, przy użyciu zawsze tego samego układu katalitycznego, w obecności odpowiednich stężeń związków polarnych typu RX , w których R oznacza wodór lub alkil, a X — oznacza chlorowec.

Za pomocą tej ostatniej metody można otrzymywać polimery o wystarczająco niskim ciężarze cząsteczkowym tylko wtedy, gdy prowadzi się proces z dostatecznie wysokimi stężeniami związków polarnych. To powoduje jednakże jednocześnie zmniejszenie aktywności i stereospecyficzności katalizatora (w przypadkach, gdy używa się duże ilości takich związków).

Obecnie stwierdzono niespodziewanie, że operując katalitycznymi układami opartymi na krystalicznych związkach metalu podgrupy, o wartościowości niższej od maksymalnej (na przykład $TiCl_3$ lub VCl_3) i niektórych związków metaloorganicznych, na przykład glinowych i berylowych, można regulować ciężar cząsteczkowy otrzymywanych polimerów izotaktycznych bez zmieniania aktywności i stereospecyficzności systemu katalitycznego, jeśli dodaje się odpowiednie ilości związków metaloorganicznych dwuwartościowych metalu z 2-ej podgrupy II-ej grupy układu periodycznego, które to związki, jeżeli są użyte same w obecności związku metalu podgrupy, o wartościowości niższej od jego wartościowości maksymalnej tworzą układy nie mające zupełnie lub tylko bardzo niską aktywność katalityczną i niską stereospecyficzność.

W przypadku na przykład polimeryzacji propyleny przez dodawanie do układu katalitycznego $TiCl_3$ — trójetylglin odpowiednich wielkości dwuetylocynku lub dwuetylokadmu można otrzymać krystaliczne polimery, posiadające lepkość właściwą, którą można zmniejszać dowolnie od 2,5 do 0,2 w zależności od ilości dodawanego alkilocynku lub alkilokadmu, bez zmieniania czy to stereospecyficzności czy też aktywności początkowego układu katalitycznego.

Polimer otrzymany w tych samych warunkach w nieobecności alkilocynku lub alkilokadmu, wykazuje na ogół lepkość właściwą wyższą od 2,5. Należy zwrócić uwagę, że właśnie polimery o najniższym ciężarze cząsteczkowym, w ten sposób otrzymane (mające lepkość właściwą niższą od 1) i wytworzone w obecności dużych ilości związków alkilocynkowych lub alkilokadmowych, są wysoce krystaliczne, podczas gdy polimery otrzymane przy użyciu tylko alkilocynku lub alkilokadmu i $TiCl_3$ (bardzo słabo aktywnego katalizatora) mają bardzo niską krystaliczność.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów węglowodorów winylowych w ogólnym wzorze $CH_2=CHR$, w których R oznacza alkil, aryl, aryloalkil lub acyl podstawiony w pierścieniu chlorowcem, w którym to sposobie stosuje się jako katalizator związek utworzony przez wprowadzenie w reakcję związku metalu podgrupy z grup IV, V lub VI układu periodycznego pierwiastków ze związkiem metaloorganicznym metalu z grupy II lub III tego układu i dalej z odmien-

nym związkiem metaloorganicznym metalu grupy II wymienionego układu.

Pierwszym wspomnianym związkiem metaloorganicznym jest najkorzystniej związek alkilowy glinu lub berylu, a drugim związkiem metaloorganiczny związek alkilowy cynku, kadmu lub rtęci.

Drugi związek metaloorganiczny może być rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku, przy czym stężenie może wynosić 0,01–15% objętościowych.

Zamiast gotowego alkilocynku lub alkilokadmu można stosować wprost roztwór w rozpuszczalniku węglowodorowym produktu reakcji bezwodnych chlorków cynku, kadmu lub rtęci z odpowiednią ilością łatwo dostępnego alkilometalu takiego jak trójetyloglin.

Stosunek molowy pierwszego wspomnianego związku metaloorganicznego do drugiego wynosi od 1:0,1 do 1:20.

Wynalazek jest szczególnie ważny w związku z polimeryzacją styrenu, ponieważ podaje on jedyną skuteczną dotychczas metodę regulowania ciężaru cząsteczkowego polimerów.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Do wstrząsanego autoklawu o pojemności 500 cm³ utrzymywanego w sta-

łej temperaturze 70°C za pomocą krążącego oleju, wprowadza się w atmosferze azotu rozpuszczalnik, $TiCl_4$ i następnie roztwory alkilometali $Al(C_2H_5)_3$ i $Zn(C_2H_5)_2$ w tym samym rozpuszczalniku.

Autoklaw zamyka się, azot usuwa się za pomocą pompy próżniowej i wstrząsa autoklaw podczas wprowadzania propylenu do ciśnienia 2,3 atmosfer, które utrzymuje się stale w trakcie polimeryzacji przez doprowadzenie propylenu sposobem ciągłym. Po 2 godzinach i 30 minutach polimer się wyładowuje, przemywa najpierw roztworem HCl w metanolu, a następnie samym metanolem suszy i waży.

Tak otrzymany polimer poddaje się ekstrakcji bezwodnym eterem etylowym, po czym bezwodnym, n-heptanem w temperaturze wrzenia.

Lepkość właściwą (η) w temperaturze 135°C w czterowodoronaftalenie, oznaczono na pozostałość z eterowego wyciągu.

Jak wynika z rzędów 3, 4, 6 i 7 załączonej tablicy kolejność dodawania obu związków alkilometalowych zmieniono bez wpływu na wyniki.

Polimeryzacja propylenu w temperaturze 70°C pod ciśnienie 2,5 atmosfer

Nr	$TiCl_4$ 10 ⁻³ mola	$Al/C_2H_5/3$ 10 ⁻³ mola	$Zn/C_2H_5/2$ 10 ⁻³ mola	Rozpuszczalnik cm ³	Czas godz.	Otrzymany polimer g	Frakcjonowanie		Pozostałość %	Pozostałość po ekstrakcji eterowej			Uwagi
							Wyciąg eterowy %	Wyciąg n-heptanowy %		*)	η	*)	
1	1.81	—	5.1	250 benzenu	3	0	—	—	—				
2	2.81	4.87	—	250 benzenu	2.30	11.0	13.8	5.4	80.8		3.06		
3	1.81	4.87	0.68	250 benzenu	2.30	10.6	16.5	4.3	79.2		1.47		Zn/C ₂ H ₅ /2 wprowadzo- ny do końca
4	1.81	4.87	3.4	250 benzenu 100 n-heptanu	2.30	11.2	13.6	11.6	74.0	64.5	0.71	56.0	Zn/C ₂ H ₅ /2 wprowadzo- ny pierwszy
5	1.81	3.7	—		2.30	12.7	18.3	5.3	76.0	59.5	3.02	58.5	
6	1.81	3.7	3.8	100 n-heptanu	2.30	12.2	9.5	15.3	75.2		0.66		Zn/C ₂ H ₅ /2 wprowadzo- ny razem z
7	1.81	3.7	3.8	100 n-heptanu	2.30	12.4	12.5	11.5	76.0	69.5	0.69	62.0	Al/C ₂ H ₅ /3 Zn/C ₂ H ₅ /2 wprowadzo- ny pierwszy

*) oznacza % krystaliczności oznaczonej promieniami X.

Przykład II. Do naczynia zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 60 cm³ 33%-owego

(objętościowo) roztworu styrenu w benzenie, przy, wyeliminowaniu powietrza i wilgoci. Do-

daje się 0,7 g $TiCl_3$ i 1,1 cm³ trójetyloglinu w roztworze benzenowym i polimeryzację prowadził się w temperaturze 40°C.

Otrzymany polimer, po zwykłym oczyszczeniu, posiada lepkość właściwą 3,16, oznaczoną w czterowodoronaftalenie, w temperaturze 100°C. Prowadząc operacje w takich samych warunkach, lecz z dodaniem 0,15 cm³ dwuetylocynku, otrzymuje się polimer o lepkości właściwej 0,203.

Przykład III. Do wahadłowego autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 500 cm³, utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C, za pomocą krążącego oleju, wprowadza się w atmosferze azotu 0,50 g $TiCl_3$, roztwór 1 cm³ $Al(C_2H_5)_3$ w n-heptanie i roztwór zawierający produkt otrzymany przez reakcję 0,5 g bezwodnego $ZnCl_2$ z 1 cm³ $Al(C_2H_5)_3$ w n-heptanie.

Następnie dodaje się uzupełniający n-heptan, wysuszony nad sodem, do objętości 250 cm³. Autoklaw zamyka się, azot usuwa za pomocą pompy próżniowej i do utrzymywanego w ruchu autoklawu wprowadza propylen do osiągnięcia absolutnego ciśnienia 2,3 atmosfer, które utrzymuje się stale podczas polimeryzacji przez wprowadzenie propylenu w sposób ciągły.

Po 2 i 1/2 godzinach zatrzymuje się polimeryzację, polimer wyładowuje i przemywa najpierw roztworem chlorowodoru w metanolu, a następnie czystym metanolem.

Otrzymuje się 25 g polimeru, który po rozfrakcjonowaniu daje następujące wyniki:

wyciąg eterowy	13,8%
wyciąg heptanowy	14,2%
pozostałość	73,0%

Lepkość właściwa oznaczona na pozostałości po ekstrakcji eterowej wynosi 0,64.

Proces prowadzony w tych samych warunkach lecz bez dodawania produktu otrzymywanego przez reakcję $ZnCl_2$ z $Al(C_2H_5)_3$, dodaje 23,2 g polimeru, posiadającego następujący skład:

wyciąg eterowy	14,8%
„ heptanowy	5,4%
pozostałość	79,8%

Lepkość właściwa oznaczona na pozostałości po ekstrakcji eterowej wynosi 3,24.

Przykład IV. Do wahadłowego autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 500 cm³, utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C za pomocą krążącego oleju, dodaje się w atmosferze azotu 0,50 g $TiCl_3$ i roztwór n-heptanowy 2 cm³ $Al(C_2H_5)_2Cl$ i 0,2 cm³ $Zn(C_2H_5)_2$.

Następnie dodaje się n-heptanu wysuszonego nad sodem, do objętości 250 cm³.

Autoklaw zamyka się, azot usuwa za pomocą pompy próżniowej i do utrzymywanego w ruchu autoklawu wprowadza propylen, aż do osiągnięcia absolutnego ciśnienia 2,3 atmosfer, które utrzymuje się stale w trakcie polimeryzacji przez doprowadzenie propylenu sposobem ciągłym.

Po 7 godzinach polimeryzację zatrzymuje się, polimer wyładowuje i przemywa najpierw roztworem chlorowodoru w metanolu, a następnie czystym metanolem.

Otrzymuje się 10,3 g polimeru, który po rozfrakcjonowaniu daje następujące wyniki:

wyciąg eterowy	3,5%
„ heptanowy	8,3%
pozostałość	86,2%

Lepkość właściwa pozostałości z ekstrakcji eterowej wynosi 1:1.

Proces prowadzony w tych samych warunkach lecz bez dodawania $Zn(C_2H_5)_2$ daje 11,5 g polimeru posiadającego następujący skład:

wyciąg eterowy	6,5%
„ heptanowy	6,5%
pozostałość	87,0%

Lepkość właściwa oznaczona na pozostałości po ekstrakcji eterowej 4,45.

Przykład V. Do wahadłowego autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 500 cm³, utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C za pomocą krążącego oleju, wprowadza się w atmosferze azotu 0,46 g $TiCl_3$ i roztwór n-heptanowy 0,4 cm³ $Be(C_2H_5)_2$ i 0,15 cm³ $Zn(C_2H_5)_2$. Dodaje się uzupełniającą do objętości 250 cm³ ilość n-heptanu osuszonego nad sodem.

Autoklaw zamyka się, azot usuwa za pomocą pompy próżniowej i do utrzymywanego w ruchu autoklawu wprowadza propylen aż do osiągnięcia absolutnego ciśnienia 2,3 atmosfer, które utrzymuje się stale w ciągu polimeryzacji przez doprowadzenie propylenu sposobem ciągłym.

Po 2 1/2 godzinach polimeryzację zatrzymuje się, polimer wyładowuje i przemywa najpierw roztworem chlorowodoru w metanolu, a następnie czystym metanolem.

Otrzymuje się 13,5 g polimeru, który po rozfrakcjonowaniu opisanym w poprzednich przykładach, daje następujące wyniki:

wyciąg eterowy	4,1%
„ heptanowy	6,2%
pozostałość	89,7%

Lepkość właściwa oznaczona na pozostałości wyciągu eterowego wynosi 1,30.

Proces przeprowadzany w tych samych warunkach, lecz bez dodawania $Zn(C_2H_5)_2$ daje 14,1 g polimeru o następującym składzie:

wyciąg eterowy	3,7%
„ heptanowy	3,6%
pozostałość	92,7%

Lepkość właściwa oznaczona na pozostałości wyciągu eterowego wynosi 4,40.

Przykład VI. Do wahadłowego autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 500 cm³ utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C za pomocą krążącego oleju, wprowadza się w atmosferze azotu, 0,4 g mikrokrystalicznego $TiCl_3$ przeciętna wielkość kryształów: 2 μ , roztwór 1 cm³ $Al(C_2H_5)_3$ w n-heptanie i roztwór n-heptanowy zawierający produkt reakcji 1 g bezwodnego Cl_2 z 2 cm³ $Al(C_2H_5)_3$. Następnie dodaje się n-heptanu wysuszonego nad sodem do objętości 250 cm³.

Autoklaw zamyka się, azot usuwa za pomocą pompy próżniowej i do utrzymywanego w ruchu autoklawu wprowadza się propylen do osiągnięcia absolutnego ciśnienia 2,3 atmosfer, które utrzymuje się podczas polimeryzacji przez doprowadzenie propylenu sposobem ciągłym.

Po 2 i 1/2 godzinach polimeryzację zatrzymuje się i polimer wyładowuje, przemywa roztworem chlorowodoru w metanolu, a następnie czystym metanolem.

Otrzymuje się 18,3 g polimeru, który frakcjonowany daje następujące wyniki:

wyciąg eterowy	14%
„ heptanowy	16%
pozostałość	70%

Lepkość właściwa pozostałości po ekstrakcji eterowej wynosi 1,05.

Proces przeprowadzony w tych samych warunkach, przy użyciu tego samego rodzaju mikrokrystalicznego $TiCl_3$, bez dodawania produktu reakcji $CdCl_2$ i $Al(C_2H_5)_3$ daje 17,5 g polimeru o następującym składzie:

wyciąg eterowy	13,5%
„ heptanowy	3,5%
pozostałość	83,0%

Lepkość właściwa pozostałości po ekstrakcji eterowej wynosi 3,55.

Przykład VII. Do wahadłowego autoklawu z nierdzewnej stali, o pojemności 500 cm³ utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C za pomocą krążącego oleju, wprowadza się w atmosferze azotu, 0,4 g mikrokrystalicznego $TiCl_3$ przeciętne wielkości kryształów: 2 μ , roztwór 1 cm³ $Al(C_2H_5)_3$ w n-heptanie i roztwór 1 g $Cd(C_2H_5)_2$ w n-heptanie.

Autoklaw zamyka się, azot usuwa za pomocą pompy próżniowej i do utrzymywanego w ruchu autoklawu wprowadza propylen do osiągnięcia absolutnego ciśnienia 2,3 atmosfer, które utrzymuje się stale przez doprowadzanie propylenu sposobem ciągłym.

Po 3 godzinach polimeryzację zatrzymuje się, polimer wyjmuje i przemywa najpierw roztworem chlorowodoru w metanolu, a następnie czystym metanolem.

Otrzymuje się 24,3 g polimeru, który frakcjonowany daje następujące wyniki:

wyciąg eterowy	12%
„ heptanowy	14%
pozostałość	74%

Lepkość właściwa pozostałości po ekstrakcji eterowej wynosi 1,15.

Proces przeprowadzony w tych samych warunkach, przy użyciu tego samego rodzaju mikrokrystalicznego $TiCl_3$, lecz bez dodawania $Cd(C_2H_5)_2$, daje 21 g polimeru o następującym składzie:

wyciąg eterowy	13%
„ heptanowy	4%
pozostałość	83,0%

Lepkość właściwa pozostałości po ekstrakcji eterowej wynosi 3,60.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów węglowodorów winylowych o wzorze ogólnym $CH_2 = CHR$, w którym R oznacza grupę alkilową, aryłową, aryloalkilową lub grupę acylową podstawioną chlorowcem w pierścieniu, znamieny tym, że jako katalizator stosuje się związek utworzony przez reakcję związku metalu podgrupy z grupy IV, V lub VI układu periodycznego pierwiastków, ze związkiem metaloorganicznym, w którym metal należy do grupy II lub III wymienionego układu i drugim odmiennym związkiem metaloorganicznym metalu z grupy II tego układu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako pierwszy wymieniony związek metaloorganiczny stosuje się związek alkiloglinowy lub alkiloberylowy.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że jako drugi związek stosuje się związek metaloorganiczny metalu z I-ej podgrupy grupy II wymienionego wyżej układu, taki jak alkilocynk, alkilokadm lub alkilortęć.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stosuje się metal podgrupy, o wartościowości niższej od maksymalnej.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że jako związek metalu podgrupy stosuje się trójdychlorek tytanowy lub trójdychlorek wanadowy.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że stosuje się roztwór drugiego związku metaloorganicznego w obojętnym rozpuszczalniku, o stężeniu 0,1—15% obojętnościowych.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że jako drugi związek metalu grupy II stosuje się wprost roztwór w rozpuszczalniku węglowodorowym produktu reakcji bezwodnych chlorków cynku, kadmu lub rtęci z odpowiednią ilością łatwo dostępnego alkilometalu np. trójetyloglinu, po czym wymieniony rozpuszczalnik węglowodorowy miesza się ze związkiem metalu podgrupy.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że stosunek molowy pierwszego związku metaloorganicznego do drugiego związku metaloorganicznego wynosi od 1:0,1 do 1:20.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że jako węglowodór winylowy stosuje się propylen.
10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że jako węglowodór winylowy stosuje się buten — 1.
11. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że jako węglowodór winylowy stosuje się styren.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica
Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy