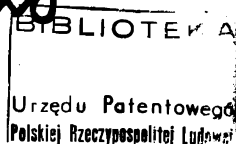




C08F 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47298

 Kl. 39 ~~0, 25, 01~~
 Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale ^{per} l'Industria
 Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

Sposób polimeryzowania α -olefin

Patent trwa od dnia 5 czerwca 1961 r.

Pierwszeństwo: 10 czerwca 1960 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzowania alfa — olefin do wysokocząsteczkowych polimerów, o wysokim stopniu krystaliczności i ciężarze cząsteczkowym, który można regulować według życzenia, do bardzo małych wartości.

Wiadomo, że propylen i inne alfa — olefiny można polimeryzować za pomocą układów katalitycznych, składających się z fioletowego trójtlenku tytanu i związków metaloorganicznych, takich jak związki alkiloglinu, monohalogenki dwualkiloglinu, związki alkilolitu i związki dwualkiloberylu.

Stosując takie układy katalityczne, można otrzymać polimery o różnym ciężarze cząsteczkowym przez regulowanie temperatury; ściślej przez zwiększenie temperatury polimeryzacji, zmniejsza się przeciętny ciężar cząsteczkowy.

Zmniejszeniu ciężaru cząsteczkowego przez zwiększenie temperatury polimeryzacji jednakże towarzyszy znaczne zmniejszenie stereospecyficzności, to znaczy na ogół przez prowadzenie procesu w temperaturach wyższych od 80°C, otrzymuje się produkty, zawierające znaczne ilości bezpostaciowej frakcji, którą ekstrahować można wrzącym eterem etylowym. Ponadto takie katalizatory w wysokiej temperaturze szybko tracą swoją aktywność. Z tych powodów nie jest dogodnie w praktyce za pomocą znanych katalizatorów regulować ciężar cząsteczkowy przez zmianę temperatury polimeryzacji. Z drugiej strony znaczenie regulowania przeciętnego ciężaru cząsteczkowego polipropylenu i innych poliolefin jest znane, ponieważ do różnych zastosowań, np. do wyrobów formowanych i włókien są wymagane polimery mające różne ciężary cząsteczkowe.

Proponowano regulować przeciętny ciężar cząsteczkowy polipropylenu i innych alfa — po-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Giulio Natta, Italo Pasquon i Adolfo Zambelli.

liolefin przez prowadzenie polimeryzacji w obecności wodoru lub związków alkilowych cynku.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysokocząsteczkowych polimerów alfa — olefin o wzorze ogólnym $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$, z takich olefin jak propylen i buten — 1 przez traktowanie alfa — olefin układem katalitycznym składającym się z fioletowego tróchlorku tytanu i monoiodku dwuetyloglinu w temperaturze 70 — 110°C, pod ciśnieniem 1 — 20 ata.

W takim procesie ogranicza się zmniejszenie aktywności katalizatora i wytwarzanie znacznych ilości bezpostaciowego polimeru nierozpuszczalnego we wrzącym eterze etylowym. Ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru zmniejsza się szybko ze wzrostem temperatury procesu.

Sposób według wynalazku w przeciwieństwie do znanych umożliwia regulowanie przeciętnego ciężaru cząsteczkowego polimeru bez potrzeby uciekania się do stosowania innych związków jako regulatorów przeciętnego ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Przez prostą zmianę temperatury polimeryzacji (bez zmniejszenia się aktywności katalizatora wskutek zwiększenia temperatury) otrzymuje się wysokokrystaliczny surowy polimer, w którym zawartość frakcji rozpuszczalnej w eterze jest mniejsza od 3%.

Ponadto nieoczekiwanie stwierdzono, że w surowym polimerze, o lepkości istotnej, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C, niższej od 2,5 (ciężar cząsteczkowy w przybliżeniu 400 000), otrzymanym za pomocą tego układu katalitycznego, frakcja polimeru, którą można ekstrahować eterem etylowym w temperaturze wrzenia, w badaniu rentgenologicznym, jest częściowo krystaliczna wskutek obecności polimeru o izotaktycznej budowie. Ten nieoczekiwany wynik przypisuje się obecności w polimerze stereoblokowych makrocząsteczek, o częściowo uporządkowanej budowie i tak niskim ciężarze cząsteczkowym ($[\eta] < 0,26$, ciężar cząsteczkowy $< 20\,000$), że te makrocząsteczki można ekstrahować wrzącym eterem etylowym.

W przypadku polimeryzacji propylenu w rozpuszczalnikach węglowodorowych w temperaturze 70 — 110°C, pod ciśnieniem 1 — 5 ata gdy temperatura wynosi 70°C i przy 1.5 — 15 ata gdy temperatura wynosi 110°C, otrzymuje się surowy polipropylen, o lepkości istotnej 3 — 0,5, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C, i pozostałości po ekstrakcji wrzącym eterem etylowym powyżej 97% o temperaturze topnienia 175 — 173°C (patrz wykres do-

tyczący polimeryzacji propylenu za pomocą układu katalicznego, składającego się z TiCl_3 (0,5 g), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ (1 cm^3) i toluenu (250 cm^3 w ciągu 4 godzin).

Na wykresie a, temperatury są na osi odciętych a lepkość istotną $[\eta]$ (wyrażoną w 100 cm^3 (g) przedstawia oś rzędnych. Krzywa 1 odnosi się do ciśnienia 10 ata a krzywa 2 do ciśnienia 3 ata.

Na wykresie b temperatury polimeryzacji są przedstawione na osi odciętych, a procent produktu, który ekstrahuje się eterem etylowym w temperaturze wrzenia na osi rzędnych. Krzywa α przedstawia zmiany ilości pozostałości polimeru po ekstrakcji eterem etylowym, a krzywa β — zmiany ilości polimeru ekstrahowanego eterem etylowym.

Polimer propylenowy o wyżej podanych właściwościach lecz mający lepkość istotną w węższych granicach, to jest 1 — 1,5, można otrzymać przez prowadzenie polimeryzacji propylenu w aromatycznym rozpuszczalniku takim jak benzen, toluen, chlorobenzen lub ksylen, pod ciśnieniem 1 — 3 ata, gdy proces prowadzi się w temperaturze 80°C i przy 5 — 20 ata, gdy proces prowadzi się w temperaturze 100°C.

W przypadku stosowania rozpuszczalników alifatycznych zamiast aromatycznych otrzymuje się podobne do wymienionych wyżej wyniki, jednakże przy stosowaniu alifatycznych rozpuszczalników, przy zachowaniu innych warunków takich samych, otrzymuje się surowy polimer, o nieco wyższym ciężarze cząsteczkowym, w którym jednakże ilość polimeru nierozpuszczalnego we wrzącym eterze etylowym pozostaje bardzo duża. W przypadku butenu otrzymuje się krystaliczne polimery, o frakcji rozpuszczalnej we wrzącym eterze etylowym niższej od 2%, co było niemożliwe ze znanymi katalizatorami.

Z tego wynika, że można otrzymywać sposobem według wynalazku surowe polimery o wysokiej regularności przestrzennej i stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, które są odpowiednie do wytwarzania włókien, błon i tym podobnych.

W porównaniu ze znanymi sposobami polimeryzowania włącznie z tymi, które prowadzi się w obecności regulatorów ciężaru cząsteczkowego, takich jak wodor lub związki alkilocynku, sposób według wynalazku daje możliwość wytwarzania polimeru o zawartości mniejszej od 3% produktu rozpuszczalnego we wrzącym eterze etylowym.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 0,5 g fioletowego $TiCl_3$ (γ — odmiana, patrz G. Natta, P. Corradini i G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 26 155 (1959) — otrzymana przez redukcję $TiCl_4$ w temperaturze 200°C trójalkiloglinem), 1 cm³ monojodku dwuetyloglinu i 250 cm³ bezwodnego toluenu wprowadza się do autoklawu na 0,5 litra utrzymywanego w stałej temperaturze 87°C. Następnie wprowadza się propylen aż do ciśnienia 10 atm. Po 90 minutach otrzymuje się 30 g polimeru o izotaktycznej budowie, nierozpuszczalnego do 98,5% we wrzącym eterze etylowym i o lepkości istotnej 2,7 oznaczonej w czterohydronaftalenie, w temperaturze 135°C.

Przykład II. 0,5 g fioletowego $TiCl_3$ (γ — odmiana), 1 cm³ monojodku dwuetyloglinu i 250 cm³ heptanu, wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do 0,5 litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 87°C. Następnie wprowadza się propylen aż do ciśnienia 5 atm. Po 130 minutach otrzymuje się 10 g polimeru, o izotaktycznej budowie, nierozpuszczalnego w ilości do 97% we wrzącym eterze etylowym i o lepkości istotnej 2,75, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C.

Przykład III. 0,5 g fioletowego $TiCl_3$ (γ — odmiana), 1 cm³ monojodku dwuetyloglinu i 250 cm³ toluenu, wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do 0,5 — litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 103°C. Następnie wprowadza się propylen aż do ciśnienia 12 atm. Po 80 minutach otrzymuje się 31 g polimeru, o budowie izotaktycznej, nierozpuszczalnego w ilości do 97% we wrzącym eterze etylowym, o lepkości istotnej 1,26, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C.

Frakcja polimeru ekstrahowana eterem etylowym wykazuje w badaniu rentgenologicznym częściową krystaliczność wskutek obecności polipropylenu, mającego w części budowę izotaktyczną.

Przykład IV. 0,5 g fioletowego $TiCl_3$ (γ — odmiana) 3 cm³ monojodku dwuetyloglinu i 250 cm³ toluenu wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do 0,5 — litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 87°C. Następnie wprowadza się propylen aż do 2 ata. Po 130 minutach otrzymuje się 13 g polimeru, o izotaktycznej budowie, nierozpuszczalnego we wrzącym eterze etylowym w ilości do 98%, i o lepkości istotnej 1, oznaczonej w czterohy-

dronaftalenie, w temperaturze 135°C. Frakcja ekstrahowana z surowego polimeru wrzącym eterem etylowym wykazuje częściową krystaliczność wskutek obecności polipropylenu mającego w części izotaktyczną budowę.

Przykład V. 0,9 g $TiCl_3$ (γ — odmiana), 1 cm³ monojodku dwuetyloglinu i 200 cm³ n — heptanu, wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do 0,5 — litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C.

Następnie wprowadza się do autoklawu 90 g butenu — 1. Po 20 godzinach otrzymuje się 70 g polimeru o budowie izotaktycznej i lepkości istotnej 2,88. Surowy polimer zawiera mniej niż 2% frakcji rozpuszczalnej we wrzącym eterze etylowym.

Przykład VI. 1,3 g $TiCl_3$ (γ — odmiana), 2 cm³ $Al(C_2H_5)_2I$ i 250 cm³ toluenu wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do 0,5 — litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 97°C. Następnie wprowadza się propylen aż do ciśnienia 1,4 ata. Po 1 godzinie otrzymuje się 11,5 g polimeru, o budowie izotaktycznej, nierozpuszczalnego w ilości do 97,4% we wrzącym eterze etylowym i o lepkości istotnej 0,5, oznaczonej w czterohydronaftalenie, w temperaturze 135°C. Frakcja ekstrahowana z surowego polimeru wrzącym eterem etylowym wykazuje częściową krystaliczność wskutek obecności polipropylenu mającego w części budowę izotaktyczną.

Przykład VII. 0,5 g fioletowego $TiCl_3$, zawierającego $AlCl_3$ w stałym roztworze (otrzymanego przez redukcję $TiCl_4$ metalicznym glinem i przez sproszkowanie na drobno), 1 cm³ $Al(C_2H_5)_2I$ i 250 cm³ toluenu, wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do 0,5 — litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 87°C. Następnie wprowadza się propylen aż do 2 ata. Po 85 minutach otrzymuje się 14 g polimeru, nierozpuszczalnego w ilości do 97% we wrzącym eterze etylowym i o lepkości istotnej 0,99, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C. Frakcja ekstrahowana z surowego polimeru wrzącym eterem etylowym jest częściowo krystaliczna wskutek obecności polipropylenu, mającego w części izotaktyczną budowę.

Przykład VIII. 0,46 g fioletowego $TiCl_3$, zawierającego $AlCl_3$ w stałym roztworze (otrzymanego przez redukcję $TiCl_4$ metalicznym glinem i przez sproszkowanie na drobno), 1 cm³

$Al(C_2H_5)_2J$ i 250 cm³ toluenu wprowadza się do 0,5 — litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 72°C. Następnie wprowadza się propylen do 2 ata. Po 3 godzinach otrzymuje się 18,5 g polimeru, o izotaktycznej budowie, nierozpuszczalnego w ilości do 99% we wrzącym eterze etylowym i o lepkości istotnej 3,6 oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C.

Przykład IX. 0,75 g fioletowego $TiCl_3$ (α — odmiana, otrzymana przez redukcję $TiCl_4$ wodorem w wysokich temperaturach), 2 cm³ $Al(C_2H_5)_2J$ i 250 cm³ toluenu wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do 0,5-litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C. Następnie wprowadza się propylen aż do ciśnienia 1,4 ata. Po 15 godzinach, otrzymuje się 7 g polimeru nierozpuszczalnego w ilości do 99% we wrzącym eterze etylowym, o lepkości istotnej 2,37, oznaczonej w czterohydronaftalenie, w temperaturze 135°C. Frakcja ekstrahowana z surowego polimeru wrzącym eterem etylowym jest częściowo rozpuszczalna, wskutek obecności polipropylenu mającego w części budowę izotaktyczną.

Przykład X. 1,7 g fioletowego $TiCl_3$ (α — odmiana, otrzymana przez redukcję $TiCl_4$ wodorem w wysokich temperaturach), 2 cm³ $Al(C_2H_5)_2J$ i 250 cm³ toluenu wprowadza się przez syfonowanie do 0,5-litrowego autoklawu, utrzymywanego w stałej temperaturze 97°C. Następnie wprowadza się propylen aż do osiągnięcia ciśnienia 6 ata.

Po 15 godzinach otrzymuje się 16 g polimeru nierozpuszczalnego w ilości 97% we wrzącym eterze etylowym, o lepkości istotnej 0,64, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C. Frakcja ekstrahowana z surowego polimeru wrzącym eterem etylowym jest częściowo krystaliczna, wskutek obecności polipropylenu mającego w części budowę izotaktyczną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania α -olefin, o wzorze ogólnym $CH_2 = CH - R$, w którym R oznacza grupę metylową lub etylową do linowych „głowa do ogona” wysokich polimerów o regulowanym ciężarze cząsteczkowym zasadniczo wolnych od rozgałęzionych łańcuchów dłuższych od R , za pomocą katalizatorów na podstawie fioletowego tróchlorku tytanu i związków alkiloglinowych, znamienny tym, że jako związek alkiloglinu sto-

suje się monojodek dwuetyloglinu i polimeryzację prowadzi się w obecności węglowodorów aromatycznych jako rozpuszczalniku, w temperaturach 70—110°C, pod ciśnieniem 1—20 ata, przy czym otrzymuje się wysoko-krystaliczny, surowy polimer, o budowie izotaktycznej, o lepkości istotnej, 0,5—3 oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C i o pozostałości z ekstrakcji wrzącym eterem etylowym wyższej lub równej 97%.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako α -olefinę stosuje się buten.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

