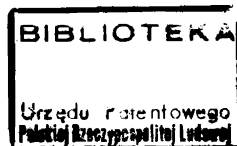




CO84 1/88



## **POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY**

Nr 44126

Kl. 39 <sup>64 1/88</sup>  
~~8, 25/61~~

**Montecatini Società Generale per l'Industria**

**Mineraria e Chimica**

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

### **Sposób oczyszczania wysokocząsteczkowych kopolimerów $\alpha$ — olefin**

Patent trwa od dnia 17 czerwca 1958 r.

Pierwszeństwo: 19 czerwca 1957 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania wysokocząsteczkowych kopolimerów olefin, otrzymywanych pod niskim ciśnieniem, przy użyciu katalizatora, składającego się z kompleksowych związków metali.

Wiadomo, że szczególnie korzystny sposób wytwarzania liniowych, wysokocząsteczkowych kopolimerów olefin polega zasadniczo na poddawaniu reakcji mieszaniny olefin, ewentualnie w obecności innych nienasyconych węglowodorów, w roztworze odpowiedniego rozpuszczalnika (zazwyczaj frakcji benzynowej) i w obecności katalizatora korzystnie haloidku, oksyhaloidku lub alkoksyhaloidku metalu 4-tej, 5-tej grupy układu periodycznego i związku metaloorganicznego, korzystnie alkiloglinu. Te-

go rodzaju metody, nazywane są w dalszym ciągu „metodą poprzednio opisaną”.

Wiadomo także, że do późniejszego zastosowania kopolimery w ten sposób otrzymywane muszą być kompletnie uwolnione od pozostałości katalizatorów, które mogą być albo chemicznie związane z końcem łańcuchów polimerów, albo po prostu przyłączone do polimeru. Wpływają one na zmniejszenie odporności produktu na światło i tlen i wywołują zmianę zabarwienia polimeru poddawanego takim zabiegom, jak odlewanie lub wytłaczanie, wymagających użycia wysokich temperatur.

W związku z wysoką temperaturą, w czasie tych procesów może też następować rozkład

obecnych chlorków, z wydzieleniem kwasu solnego, wywołującego korozję aparatu.

Wynalazek podaje sposób oczyszczania, szczególnie nadający się do kopolimerów olefin, które w przeciwieństwie do homopolimerów, takich jak polietylen i polipropylen otrzymywanych w postaci nierozpuszczalnych proszków, otrzymuje się w roztworze i wskutek tego nie można stosować do ich oczyszczania sposobów stosowanych w przypadku homopolimerów.

Na przykład, gdy w przypadku polietylenu pożądanym jest produkt o bardzo niskiej zawartości popiołu ( $< 0,01\%$ ) traktowanie alkoholem, który rozkłada katalizator, przekształcając go w związek rozpuszczalny, jest szczególnie pożyteczne. W przypadku kopolimerów olefin, jeśli chodzi o oczyszczanie, traktowanie alkoholem nie daje korzystnych wyników, ponieważ alkohol powoduje koagulowanie polimeru; pewna ilość katalizatora zostaje okłudowana przez polimer i jest później bardzo trudna do usunięcia.

Stwierdzono, że można otrzymywać bardzo dobre rezultaty, traktując roztwór kopolimeru rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu mineralnego. W roztworze kwasu pozostałości katalizatora rozpuszczają się o wiele lepiej, niż w rozpuszczalniku polimeryzacji, to też można je łatwo wyekstrahować.

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wysokocząsteczkowych liniowych kopolimerów  $\alpha$ -olefin, samych ze sobą lub z innymi nienasyconymi węglowodorami, otrzymywanych metodą poprzednio opisaną, który to sposób obejmuje jedno- lub kilkustopniowe emulgowanie roztworu kopolimeru w rozpuszczalniku węglowodorowym z wodnym roztworem kwasu mineralnego, zdolnym do rozpuszczenia pozostałości katalizatora, rozdzielanie emulsji na dwie warstwy i po usunięciu warstwy wodnej emulgowanie do usunięcia anionu użytego kwasu.

To traktowanie przeprowadza się przez emulgowanie roztworu kopolimeru roztworem kwasu, pozostawienie zemulgowanej masy przez pewien czas w celu przereagowania i następnie rozdzielanie dwóch ciekłych warstw. Po usunięciu cieczy z pierwszego przemycania, operacja może być powtórzona ze świeżym roztworem kwasu, aż do zaniku obecności metalu przejściowego i metalu wchodzącego w skład związku metaloorganicznego w wodach z przemycia.

Od tej chwili roztwór przemycany się wodą, aż do zaniku obecności anionu, po czym obie ciek-

łe warstwy rozdziela się i kopolimer wydziela z rozpuszczalnika i suszy.

Działając w tych warunkach i przeprowadzając przemycanie, w zależności od konieczności odpowiednią ilość razy, z kopolimerów zawierających początkowo  $0,3-3\%$  pozostałości katalizatora można po osuszeniu otrzymać produkty, o zawartości popiołu  $0,001-0,05\%$  i praktycznie niedającej się oznaczyć zawartości metalu.

Najbardziej nadającymi się kwasami do stosowania sposobu według wynalazku są oczywiście te, które posiadając zdolność rozpuszczania składników katalizatorów nie reagują z kopolimerami.

Odpowiednimi kwasami są: kwas azotowy o stężeniu  $1-10\%$ , kwas siarkowy o stężeniu  $1-10\%$  i kwas solny — o stężeniu  $3-10\%$ .

Benzen i heptan są odpowiednimi rozpuszczalnikami kopolimeru. Dogodne stężenie stosowanych roztworów kopolimerów wynosi  $30-40$  g na 1 litr.

Sposób według wynalazku szczególnie nadaje się do prowadzenia metodą ciągłą. Jeśli oba roztwory wprowadza się w zetknięcie w przeciwnym kierunku np. roztwór wodny kwasu prowadzi się do góry w dół, a roztwór węglowodorowy od dołu w górę, urządzenie do przemycania może mieć kształt wieży, o wymiarach wystarczających do utworzenia podczas operacji trzech różnych stref, mianowicie:

strefy środkowej, silnie mieszanej, w której zachodzi emulgowanie i rozpuszczanie katalizatora;

wyższej strefy, wcale lub prawie wcale nie mieszanej, w której zachodzi całkowicie oddzielenie roztworu oczyszczonego kopolimeru sposobem ciągłym;

niższej strefy, wcale lub prawie wcale nie mieszanej, w której zachodzi oddzielenie warstwy wodnej od roztworu kopolimeru i z której usuwa się sposobem ciągłym warstwę wodną, zawierającą wylugowane zanieczyszczenia.

Roztwór kopolimeru usunięty ze strefy drugiej wchodzi do niższej strefy w drugiej wieży, takiej samej jak pierwsza, do której zamiast roztworu kwasu wprowadza się od góry tylko czystą wodę, w celu usunięcia soli mineralnych z roztworu kopolimeru.

Za pomocą tego prostego sposobu można otrzymywać śnieżno-biały produkt, o wysokim stopniu czystości w stosunkowo krótkim okresie czasu.

Oczywiście proces ten w praktyce może przybierać różne postacie, chociaż podstawowa zasada pozostaje taka sama. Na przykład proces może być prowadzony w szeregu wież. W pierwszej wieży można przemywać zamiast rozcieńczonym kwasem, kwasem stężonym wprowadzanym z bardzo małą szybkością przepływu i zdolnym do reagowania z pozostałościami katalizatora, z wytworzeniem soli rozpuszczalnych w wodzie, które można łatwo usunąć w postaci dostatecznie stężonego roztworu. Umożliwia to oddzielanie i odzyskiwanie wartościowego metalu, w sposób dogodny pod względem ekonomicznym. W następnych wieżach przeprowadza się wystarczającą ilość razy przemywanie, w celu usunięcia z roztworu kopolimeru wszelkich pozostających śladów katalizatora i kwasu.

W praktyce, opisana druga metoda powstała w przekonaniu, że z jednej strony stężenie kwasu mineralnego musi być takie, żeby zapewniało szybkie atakowanie pozostałości katalizatora, z drugiej zaś strony musi być takie, żeby nie przekraczało granic (zależnych od stosowanego kwasu), poza którymi mogą zachodzić uboczne reakcje z kopolimerem.

Inna odmiana sposobu według wynalazku może polegać na użyciu szeregu emulsyfikatorów i wirówek do cieczy, pracujących w sposób ciągły, przy czym roztwór kopolimeru i wodny roztwór kwasu wprowadza się sposobem ciągłym do pierwszego emulsyfikatora, w którym następuje emulgowanie, po czym emulsja w sposób ciągły przeprowadza się do wirówki. W wirówce następuje rozdzielanie dwóch ciekłych faz i wodny roztwór odprowadza się lub, jeśli to jest dogodne, stęży się go w celu odzyskania metalu, podczas gdy roztwór kopolimeru przechodzi do drugiego emulsyfikatora. W drugim emulsyfikatorze zachodzi dalsze mieszanie z zakwaszoną wodą lub samą wodą, w zależności od stopnia oczyszczenia osiągniętego przy pierwszym przemywaniu i od pożądanego stopnia czystości, po czym emulsja przechodzi w sposób ciągły do innej wirówki.

Jeśli w tym punkcie cykl kończy się, roztwór kopolimeru przeprowadza się do stadium wydzielenia samego kopolimeru z roztworu, jeśli cykl nie jest skończony, to roztwór kopolimeru wprowadza się do innego emulsyfikatora.

W pewnych przypadkach, na przykład gdy stosuje się roztwór heptanowy, może być wygodnym dodawanie do roztworu, przed trakto-

waniem go kwasem, małej ilości alkoholu, który przekształca pozostałości katalizatora w bardziej rozpuszczalne kompleksy, przyspiesza usunięcie ich i zmniejsza konieczną liczbę przemywań.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

**Przykład I.** Oczyszczanie roztworu benzenowego kopolimeru etylenowo-propylenowego, otrzymywanego przez polimeryzację mieszaniny propyleny z etylenem w stosunku molowym 3:1, w obecności mieszaniny  $\text{VOCl}_3$  i  $\text{Al}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_3$  jako katalizatora.

1000  $\text{cm}^3$  tego roztworu, zawierającego 6 g polimeru w 100  $\text{cm}^3$  roztworu, rozcieńcza się dalszą ilością benzenu, aż do otrzymania stężenia kopolimeru 3—4 g/100  $\text{cm}^3$ . Otrzymany roztwór emulguje się przez 20—30 minut z 350  $\text{cm}^3$  wody, zawierającej 1%  $\text{HNO}_3$  w aparacie zaopatrzonym w energicznie działające mieszadło. Następnie pozostawia się obie fazy do rozdzielania się, niższą niebiesko-zieloną wodną warstwę usuwa się, po czym dodaje się dalszych 350  $\text{cm}^3$  wody z 1%  $\text{HNO}_3$  i operację powtarza się w sposób wyżej opisany.

Operację powtarza się pięciokrotnie, po czym kwaśny roztwór wodny nie daje już więcej reakcji na wanad. Wówczas przemywa się roztwór raz jeszcze taką samą ilością czystej wody.

Po wydzieleniu kopolimeru z roztworu benzenowego za pomocą metanolu i wysuszeniu go w próżni, w piecu, w temperaturze 50°C, posiada on następujące właściwości:

zawartość popiołu wynosiła 0,030%, przy czym popiół składał się z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i praktycznie biorąc, nie zawierał wanadu.

**Przykład II.** Roztwór kopolimeru, jak w przykładzie I, traktuje się wodnym 10%-owym roztworem kwasu solnego, jak opisano w przykładzie I. Następnie usuwa się rozpuszczalnik i produkt suszy. Wysuszony produkt zawierał 0,05% popiołu ze śladami wanadu.

**Przykład III.** Oczyszcza się roztwór heptanowy kopolimeru etyleno-propylenowego otrzymanego przy użyciu mieszaniny  $\text{VOCl}_3$  i  $\text{Al}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_3$  jako katalizatora, doprowadzony do stężenia 3—4 g produktu na 100  $\text{cm}^3$  roztworu. Do tego roztworu dodaje się około 5% objętościowych metanolu, który powoduje zmianę zabarwienia roztworu z bruno- szarego na zielonkawy. Otrzymany roztwór emulguje się z 1/3

objętościowo ilością wody, zawierającej 1%  $\text{HNO}_3$ , i tę operację powtarza się trzykrotnie. Po ostatnim przemyciu czystą wodą kopolimer wytrąca się i suszy. Otrzymuje się produkt o zawartości 0,03% popiołu.

Przykład IV. Ten sam roztwór kopolimeru, jak stosowany w przykładzie I, traktuje się 1%-owym roztworem wodnym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w sposób opisany w przykładzie I. W wyniku traktowania i po usunięciu rozpuszczalnika i wysuszeniu, otrzymuje się produkt zawierający 0,06% popiołu ze śladami wanadu.

Przykład V. Ten sam polimer co w przykładzie I oczyszcza się stosując wieżę, przedstawioną na rysunku.

1%-owy roztwór kwasu azotowego wprowadza się ze zbiornika A, a wodny roztwór, zawierający sole metalu, usuwa się przewodem B. Benzenowy roztwór kopolimeru wprowadza się ze zbiornika C, a usuwa przewodem D. Roztwór ten wchodzi do drugiej wieży, takiej samej jak pierwsza przewodem E, podczas gdy czystą wodę wprowadza się przewodem G. Oczyszczony roztwór kopolimeru spuszcza się przewodem F, a wodę z przemycia — przewodem H.

Warunki przeprowadzanej operacji.

Roztwór benzenowy wprowadzany ze zbiornika C 714  $\text{cm}^3$  na 1 godz. 1%-owy roztwór kwasu azotowego wprowadzany ze zbiornika A

1190  $\text{cm}^3$  na 1 godz.  
czysta woda wprowadza-

na przewodem G 2000  $\text{cm}^3$  na 1 godz.  
roztwór spuszcza-

przewodem F 700  $\text{cm}^3$  na 1 godz.

Po usunięciu rozpuszczalnika zawartość popiołu w otrzymanym kopolimerze wynosi 0,05%.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania wysokocząsteczkowych kopolimerów  $\alpha$ -olefin, otrzymywanych pod niskim ciśnieniem przy użyciu katalizatora składającego się z kompleksowych związków metali, znamienny tym, że przeprowadza się emulgowanie jedno lub więcej stopniowe roztworu kopolimeru w węglowodorowym rozpuszczalniku z roztworem wodnym kwasu mineralnego, zdolnego do rozpuszczania pozostałości katalizatora, umożliwia emulsji rozdzielanie się na dwie warstwy, z których warstwę wodną usuwa się, a następnie pozostałą warstwę emulguje się z czystą wodą w ilościach wystarczających do usunięcia anionu użytego kwasu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór kwasu azotowego o stężeniu 1–10%.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 1–10%.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór kwasu solnego o stężeniu 3–10%.
5. Sposób według zastrz. 1–4, znamienny tym, że stosuje się roztwór kopolimeru w rozpuszczalniku węglowodorowym, o stężeniu 30–40 g na 1 litr.
6. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik węglowodorowy stosuje się heptan lub benzen.

Montecatini Società Generale per  
l'Industria Mineraria e Chimica

Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy

