

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44703

Kl. 39 ~~0, 01/01~~ ^{64, 15/02}

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania kopolimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym

Patent trwa od dnia 23 lipca 1958 r.

Pierwszeństwo: 29 lipca 1957 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych kopolimerów z olefin.

W opisie patentowym patentu nr 44489 są opisane liniowe, zasadniczo bezpostaciowe kopolimery, wolne od homopolimerów z alifatycznych olefin łączących się między sobą i (lub) z etylenem. W opisie tym jest opisany sposób wytwarzania wysokocząsteczkowego kopolimeru z olefin o wzorze $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, w którym R oznacza atom wodoru lub grupy alkilowe. Sposób ten obejmuje poddawanie mieszaniny tych olefin kopolimeryzacji w obecności katalizatora otrzymywanego przez reakcję związku metalu bocznych grup IV, V lub VI układu periodycznego pierwiastków ze związkiem alkilometalowym z grupy I, II lub III tego układu. Katalizator ten prowadzi do wytwarzania przeważnie nie-

zdolnego do krystalizacji homopolimeru gdy do polimeryzacji stosowany jest α - olefin w nieobecności innych α - olefin. W szczególności opis omawia użycie katalizatorów otrzymywanych ze związków alkilometalowych i ciekłych związków metalu rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach węglowodorowych.

Sposobem opisanym w opisie patentowym patentu nr 44489 wytwarza się produkty o bardzo dobrych właściwościach, lecz wydajność kopolimeru przeliczona na ilość użytego katalizatora nie zawsze jest tak duża, jak to jest pożądane.

Można to przypisać faktowi, że katalizatory polimeryzacji, otrzymywane ze związków alkilometalowych i ciekłych związków metalu, rozpuszczalne w węglowodorach, gwałtownie tracą przedwcześnie swą aktywność.

Stwierdzono, że można otrzymywać homogeniczne kopolimery etylenu z α — olefinami lub α — olefin samych ze sobą, stosując pod pewnymi warunkami, katalizatory otrzymywane ze stałych związków metali, nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach węglowodorowych.

Sposób, według wynalazku polega na zastosowaniu katalizatora, wytworzonego przez zetknięcie stałego związku metalu bocznych grup IV, V lub VI układu periodycznego pierwiastków, nierozpuszczalnego w rozpuszczalnikach węglowodorowych ze związkiem alkilometalowym, przy czym metal jest z grupy II lub III wymienionego układu, a grupa alkilowa posiada co najmniej 4 atomy węgla.

Korzystnie jest, gdy związek metalu jest chlorkiem tytanowym, cyrkonowym, wanadowym lub chromowym, w których metal posiada wartość ciową niższą od maksymalnej.

Korzystnym jest stosowanie związku alkiloglinowego takiego jak trójizobutyloglin, trójheksyloglin lub trójoktyloglin jako związku alkilometalowego.

Na przykład jeżeli mieszaninę etylenowo-propylenową polimeryzuje się stosując warunki reakcji obejmujące ciągle doprowadzanie i odprowadzanie monomerów przy stosunku molowym propylenu do etylenu jak 4:1 i prowadząc reakcję w temperaturze 70°C w obecności katalizatora, wytworzonego z $Al(C_2H_5)_3$ i $FeCl_3$ otrzymuje się produkt reakcji, zawierający dużą ilość homopolimeru propylenu. Produkt ten badany promieniami X wykazuje krystaliczność w około 65%, wynikającą z obecności izotaktycznego polipropylenu.

Prowadząc reakcję w tych samych warunkach lecz stosując $Al(C_6H_{13})_3$ zamiast $Al(C_2H_5)_3$, otrzymuje się homogeniczny kopolimer, wolny od homopolimerów (patrz niżej przykład I), który badany promieniami X ma wygląd bezpostaciowy.

Główną korzyścią sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia otrzymywanie z bardzo wysoką wydajnością homogenicznych kopolimerów etylenowo — α — olefinowych.

Otrzymane sposobem według wynalazku produkty składają się z homogenicznych, zasadniczo bezpostaciowych kopolimerów, wolnych od homopolimerów, co może być udowodnione, jak opisano poniżej w przykładzie I. Nawet jeśli stosuje się katalizatory otrzymane ze stałych haloidków metali, nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach węglowodorowych, reakcja może być dogodnie prowadzona w sposób ciągły, to zna-

czy ze stałym doprowadzaniem i usuwaniem mieszaniny monomerów, możliwie z obiegiem zamkniętym ciekłej fazy reakcji, w celu otrzymania maksymalnej stałości stężenia monomeru w środowisku reakcji.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Aparat reakcyjny stanowi szklane naczynie o pojemności 750 cm³ i średnicy 5,5 cm, zaopatrzone w rurę do wprowadzania i usuwania gazów, w mechaniczne mieszadło i termometr w osłonie. Rura doprowadzająca gazy dosięga dna i jest zakończona porowatą szklaną płytką (średnica 3,5 cm).

Aparat reakcyjny zanurza się do kąpieli o temperaturze 75°C. Do aparatu, poprzednio opróżnionego z powietrza, wprowadza się w atmosferze azotu 300 cm³ bezwodnego n-heptanu, po czym rozpuszczalnik nasyca się przepuszczając przez niego z szybkością 100 litrów na godzinę, mieszalinę zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 4:1.

Następnie do aparatu wprowadza się przez syfonowanie, w atmosferze azotu zawieszinę 0,93 g trójkloru tytanowego w roztworze 0,012 mola trójheksyloglinu w 100 cm³ n-heptanu.

Doprowadzanie mieszaniny monomerów trwa przez półtorej godziny, przy szybkości przepływu 100 litrów na godzinę i przy mieszaniu. Podczas tego okresu czasu widać, że roztwór staje się coraz bardziej gęsty.

Reakcję zatrzymuje się przez wprowadzenie 50 cm³ metanolu i otrzymany polimer, rozpuszczony w n-heptanie oczyszcza się przez kilkukrotne traktowanie rozcieńczonym kwasem solnym.

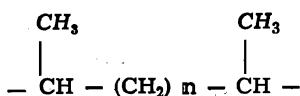
Warstwę heptanową miesza się z wodą i na koniec produkt wytrąca się całkowicie acetonem i metanolem.

Otrzymuje się 11 g stałego, białego kopolimeru etylenowo-propylenowego, który badany promieniami X ma wygląd bezpostaciowy i zawiera 41% molowych etylenu. Szczyt nasilenia ugięcia promieni X odpowiada kątowi odmiennemu od kąta odpowiadającego liniowemu, bezpostaciowemu polipropylenowi i od kąta przewidywanego dla bezpostaciowego polietylenu.

W celu lepszego potwierdzenia, że otrzymany produkt rzeczywiście składa się z kopolimeru, zasadniczo wolnego od homopolimerów produkt ten frakcjonowano przez ekstrakcję wrzącymi rozpuszczalnikami stosując eter i n-heptan.

Wyciąg eterowy zawierający 44,4% polimeru stanowi stały produkt, podobny do niewulkanizowanego kauczuku i posiada lepkość właściwą oznaczoną w roztworze czterowodoronaftalenu w temperaturze $135^{\circ}\text{C} = 1,1$.

Widmo w podczerwieni wykazuje nieobecność pasm dla polietylenu i dla bezpostaciowego poli-propylenu, zdolnych do ekstrakcji eterem, wykazuje natomiast obecność pasm charakterystycznych. Z tych pasm szczególnie interesujące są pasma mieszczące się między 13,4 i 13,8 mikronów, wywołane obecnością układu typu:



w którym $2 < n < 6$

Wyciąg heptanowy zawierający 55% polimeru stanowi produkt stały, niepodobny do zdolnych do ekstrakcji heptanem frakcji czystego polipropylenu. Produkt ten badany promieniami X ma wygląd bezpostaciowy. Widmo w podczerwieni tej frakcji jest podobne do widma poprzedniej frakcji.

Po ekstrakcji heptanowej nie ma pozostałości i to jest następnym dowodem nieobecności homopolimerów etylenu lub propylenu.

Przykład II. Postępując tak, jak w przykładzie I, lecz wprowadzając do obiegu mieszaninę, zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 1,7:1,0 otrzymuje się po 1 godzinie 20 g kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierającego 65% molowych etylenu. Produkt ten badany promieniami X jest bezpostaciowy i nie pozostawia pozostałości po ekstrakcji wrzącym n-heptanem.

Przykład III. Do aparatu reakcyjnego, opisanego w przykładzie I, opróżnionego z powietrza i utrzymywanego w temperaturze 75°C , wprowadza się w atmosferze azotu 300 cm^3 bezwodnego n-heptanu i następnie rozpuszczalnik nasycy się mieszaniną zawierającą propylen i etylen w stosunku molowym 2,6:1,0.

Następnie do aparatu wprowadza się przez syfonowanie, w atmosferze azotu, zawieszinę $0,0065$ mola TiCl_3 w roztworze $0,13$ mola trójizobutyloglinu w 100 cm^3 n-heptanu.

Doprowadzanie mieszaniny monometrów trwa przez 45 minut, przy szybkości przepływu 100 litrów na godzinę, przy mieszaniu masy.

Reakcję zatrzymuje się i kopolimer oczyszcza

sposobem opisanym w przykładzie I. Otrzymuje się 15 g stałego, białego etylenowo-propylenowego kopolimeru bezpostaciowego, przy badaniu promieniami X zawierającego 50% molowych etylenu. Widmo w podczerwieni wykazuje obecność charakterystycznych pasm między $13,4$ i $13,8$ mikronów jak opisano w przykładzie I. Otrzymany kopolimer nie pozostawia pozostałości po ekstrakcji wrzącym n-heptanem.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie III, lecz stosując do wytwarzania katalizatora trójetyloglin zamiast trójizobutyloglinu po 40 minutach otrzymuje się 16 g kopolimeru etylenowo-propylenowego. Produkt w promieniach X jest bezpostaciowy i nie pozostawia pozostałości po ekstrakcji wrzącym n-heptanem.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I, lecz wprowadzając do obiegu mieszaninę propylenu i etylenu w stosunku molowym $2:1$ i stosując do wytwarzania katalizatora trójchlorek wanadowy zamiast trójchlorku tytanowego, otrzymuje się po 30 minutach 15 g stałego, białego kopolimeru etylenowo-propylenowego, bezpostaciowego przy badaniu promieniami X.

Po frakcjonowaniu gorącymi rozpuszczalnikami, nie otrzymuje się pozostałości po ekstrakcji n-heptanem.

Wyciąg eterowy zawiera $42,9$ części i składa się ze stałego elastycznego produktu o lepkości właściwej $1,8$.

Wyciąg heptanowy zawierający $57,5\%$ polimeru jest bezpostaciowy przy badaniu promieniami X.

Przykład VI. Aparat reakcyjny stanowi szklane naczynie o pojemności 1500 cm^3 i średnicy $7,3\text{ cm}$, zaopatrzone w rurę do doprowadzania i usuwania gazów, w mechaniczne mieszadło i termometr w osłonie. Rura do wprowadzania gazów sięga do dna naczynia i zakończona jest porowatą szklaną płytką (średnica $5,5\text{ cm}$).

Do aparatu uprzednio opróżnionego z powietrza i utrzymywanego w temperaturze 75°C wprowadza się w atmosferze azotu 500 cm^3 bezwodnego n-heptanu, po czym rozpuszczalnik nasycy się mieszaniną etylenu i propylenu, wymienioną w przykładzie V, przy szybkości przepływu 100 litrów na 1 godzinę.

Następnie do aparatu wprowadza się przez syfonowanie w atmosferze azotu zawieszinę $0,00156$ mola trójchlorku wanadowego w roztworze $0,0031$ mola trójheksyloglinu w 100 cm^3 n-hepta-

nu. Monomery doprowadza się z szybkością przepływu 100 litrów na godzinę przy mieszaniu masy. Gdy roztwór staje się gęsty dodaje się dalsze ilości n-heptanu (50 cm³ co pewien czas), w celu zmniejszenia lepkości i ułatwienia stykania się gazów z cieczą. Po 2,5 godzinach zatrzymuje się reakcję przez dodanie 10 cm³ metanolu. Cała ilość użytego heptanu wynosi 1000 cm³.

Otrzymany kopolimer oczyszcza się jak opisano w przykładzie I.

Otrzymuje się 40 g kopolimeru etylenowo-propylenowego, który nie pozostawia pozostałości po ekstrakcji n-heptanem, badany promieniami X jest bezpostaciowy i posiada widmo w podczerwieni, zawierające charakterystyczne pasma opisane w przykładzie I.

Wydajność kopolimeru wynosi 36 g na 1 g katalizatora. Postępując w ten sam sposób lecz stosując katalizator wytworzony z 0,00156 mola tlenochloroku wanadowego, zamiast tróchloroku wanadowego otrzymuje się wydajność tylko 8 g na 1 g katalizatora.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie V, lecz wprowadzając do obiegu mieszaninę butenu — (1) i etylenu w stosunku molowym 5,5 : 1,0 otrzymuje się po 40 minutach 18 g kopolimeru etylenowo-butenowego, zawierającego 30% molowych etylenu.

Zarówno ugięcie promieni X jak i widmo w podczerwieni wykazują, że jest to kopolimer.

Produkty badane promieniami X są bezpostaciowe, szczyt nasilenia ugięcia jest przesunięty w stosunku do czystego polibutenu. Widmo w

podczerwieni wykazuje pasma wywołane obecnością grup etylowych, w połączeniu z pasmami odpowiadającymi układowi — (CH₂)_n —

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym według patentu nr 44489, znamienny tym, że do polimeryzacji stosuje się katalizator wytworzony przez zetknięcie stałego związku metalu bocznych grup IV, V lub VI układu periodycznego pierwiastków, przy czym związek ten nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach węglowodorowych, ze związkiem alkilometalowym metalu grupy II lub III wymienionego układu, przy czym grupa alkilowa posiada co najmniej 4 atomy węgla.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związkami metali są chlorki tytanu, cyrkonu, wanadu lub chromu, w których metal posiada wartość niższą od maksymalnej.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że związkiem alkilometalowym jest trójalkiloglin.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że związkiem alkilometalowym jest trójizobutyloglin, trójheksyloglin lub trójoktyloglin.

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

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

