

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 225 472

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 05 82
(21) PV 3232 - 82

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 08 F 6/08,
C 08 F 220/16,
C 08 F 220/18

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

AMBROŽ JAROSLAV ing. CSc.,
KLAPALOVÁ MILADA RNDr.,
KŘÍČKOVÁ JANA, BRNO

(54)

Způsob vypírání katalyzátorů na bázi sloučenin vanadu z elastomerních kopolymerů etylenu s propylenem

Vynález se týká výroby elastomerních kopolymerů etylenu s propylenem, případně elastomerních terpolymerů etylenu, propyleny a dienu.

Kopolymeru etylenu s propylenem (EPM), případně ternární kopolymeru s dienu (EPDM) se připravují převážně katalyzátory, sestávajícími ze sloučenin vanadu a organohlinitých sloučenin. Zbytky vanadu po polymeraci zbarvují polymer do zelena, případně vytvářejí jiné zbarvení podle způsobu zpracování polymeru a přísad. Tyto zbytky mají vliv na termickou a oxidační stabilitu produktu. Příprava kopolymerů a terpolymerů s nízkým zbytkovým obsahem katalyzátorů je zvlášť důležitá v případě, že se tyto elastomery mají používat jako přísada do mazacích olejů.

Dokonale zbarvení kopolymeru jakéhokoliv barevného odstínu je obtížné, vzhledem k amorfnímu charakteru kopolymeru, který ztěžuje vypírání, a k silné tendenci vanadu vytvářet barevné sloučeniny a komplexy.

V patentech a literatuře je uváděna řada polárních látek, používaných k vypírání a deaktivaci katalyzátorů, jako alkoholy, ketony, etery, estery, organické a anorganické kyseliny, voda, vodní pára a jiné, s lepšími či horšími účinky.

Hlavní pozornost patentové literatury je zaměřena na vypírání katalyzátorů metanolem, vzácněji izopropanolem a butanolem.

Nyní byly nalezeny podmínky, za kterých se katalyzátory extrahují velmi dokonale. Polymerace probíhají v uhlovodíkových rozpouštědlech a k vypírání katalyzátorů se používají polární látky.

Předmětem vynálezu je způsob vypírání zbytků katalyzátorů na bázi sloučenin vanadu z elastomerních kopolymerů etylenu s propylenem, případně elastomerních terpolymerů etylenu, propyleny a dienu, připravených ^{roztokovou} polymerací katalyzovanou sloučeninami vanadu a organickými sloučeninami hliníku, za použití alkoholu, při kterém se polymer vypírá etanolem obsahujícím maxi-

málně 15 objemových % vody tak, že se postupně přidává za účinného míchání polovina až stejný objem etanolu na objem polymerního roztoku při teplotě s výhodou 30°C až 60°C a po ochlazení směsi pod 30°C se nahradí směs rozpouštědla a etanolu samotným etanolem.

Po skončení polymerace v uhlovodíkovém rozpouštědle je nutné proces vypírání vést tak, aby nedošlo hned v první fázi k vysrážení polymeru. Zbytky katalyzátorů by zůstaly uzavřeny v polymeru a jejich odstranění ^{by bylo} zneškodněno ^{nebo} znemožněno. Podle postupu dle vynálezu se přidává postupně extrakční činidlo za účinného míchání k polymernímu roztoku. V místě přívodu extrakčního činidla se sice vytváří gelovitá sraženina polymeru, ta se však opět rozpouští v nadbytku polymerního roztoku. Teprve postupně se všechny polymer koaguluje v objemnou sraženinu, zadržující značný objem polymerního rozpouštědla a extrakčního činidla. Během této doby zreaguje extrakční činidlo s katalyzátory. V následující fázi je třeba odstranit rozpuštěné katalyzátory. Směs rozpouštědla a extrakčního činidla se nahradí čistým extrakčním činidlem, současně dojde k další koagulaci polymeru, jeho objem se několikanásobně zmenší a polymer se tak zbaví hlavně polární extrakční složky, v níž jsou rozpuštěny katalyzátory a k níž polymer, který je parafinického charakteru, nemá afinitu. Těchto podmínek, spojených s vysokým stupněm odstranění katalytických sloučenin z kopolymerů, lze dosáhnout pouze etanolem, a to s obsahem vody nižším než 15 % objemových. Srovnatelných výsledků se nepodařilo dosáhnout s jinými alkoholy nebo palárními látkami jako ketony nebo směsmi těchto látek, protože mají buď příliš vysokou, nebo nízkou srážecí schopnost pro kopolymer. Látky, jako metanol, jsou s uhlovodíkovými rozpouštědly používanými pro polymeraci

omezeně mísitelné. Potřebné koncentrace pro účinnou reakci s katalyzátory vedou k vysrážení polymeru, a tak k nedokonalému odstranění katalyzátorů.

Vyšší alkoholy, jako propanol, ponechávají sice polymer ve výhodně zbotnalém stavu, dovolující reakci s katalyzátory, mají však již vzhledem ke svému delšímu uhlovodíkovému řetězci vyšší afinitu k polymeru, který je snáze zadržuje. Jejich zbytky se odstraní až sušením, ekvivalent rozpuštěných katalyzátorů zůstává v polymeru.

Způsob odstraňování katalyzátorů etanolem je možné provádět kontinuálně i diskontinuálně. Diskontinuálně se přidává na objem polymerního roztoku postupně za míchání polovina, až stejný objem etanolu. Reakce se výhodně může zrychlit zvýšenou teplotou v rozmezí 30 až 60 °C. Poté se směs ochladí pod 30 °C a v konečné fázi se směs rozpouštědla a etanolu zcela nahradí etanolem. Zkoagulovaný polymer se řeže na kousky a suší. Poměr etanolu k polymernímu roztoku v první fázi praní se volí podle obsahu polymeru v rozpouštědle a molekulové hmotnosti polymeru.

Čím je vyšší obsah polymeru v rozpouštědle a čím je vyšší molekulová hmotnost polymeru, tím nižší poměr se volí, aby nedošlo k plné koagulaci polymeru. Etanol extrahuje katalyzátory nesrovnatelně lépe než jiné látky, navíc převádí zbytky katalyzátorů na bezbarvé produkty, takže polymery jsou trvale čiré a bezbarvé i za přítomnosti stop katalyzátorů. Vyznačují se dobrou termickou a oxidační stabilitou a pro svou čistotu jsou vhodné pro použití jako viskozitní přísady do motorových olejů. Vynález osvětlí následující příklady. % etanolu označují hmotnostní obsah etanolu ve směsi s vodou, ppm jsou hmotnostní díly na 10^6 dílů vzorku.

Příklad 1

Do reaktoru bylo nadávkováno 250 ml hexanu, rozpouštědlo nasyceno za tlaku 100 kPa etylenem a propylenem o poměru $c_2/c_3 = 1$, postupně přidáno 0,15 mmol oxychloridu vanadičného a 1,5 mmol etylaluminiumdichloridu za stálého přívodu monomerní směsi. Po dvou hodinách polymerace při 30 °C byla reakční směs rozdělena na dvě části. K jedné z nich se zvolna přililo za stálého míchání 100 ml 95 % etanolu při teplotě 40 °C. Sraženina byla poté oddělena a znovu proprána v nové dávce 50 ml etanolu

za téže teploty. Po vysušení a vylisování byl získán čirý bezbarvý produkt, obsahující 21 ppm vanadu a 32 ppm hliníku. Oxidační stabilita vyjádřená standardním testem v kyslíkové atmosféře při 180 °C byla 180 minut.

Druhá část kopolymeru byla stejným způsobem zpracována isopropanolem. Byl získán mírně nažloutlý produkt, obsahující 81 ppm vanadu a 97 ppm hliníku. Oxidační stabilita byla 30 min. Celkem bylo získáno 11 g polymeru o číselné molekulové hmotnosti M_n 87 000 a obsahu etylenu v kopolymeru 54 molárních %.

Příklad 2

Jako rozpouštědlo bylo použito 400 ml perchloretylenu, polymerační směs monomerů o složení $c_2/c_3 = 7/3$ při 4 kPa jednorázově přidáno 0,7 g 5(2'-butenyl)2 norbornenu, postupně bylo přidáno 0,1 mmol dichloretylesteru kyseliny vanadičné (VOCl_2OEt) a 1,2 mmol etylaluminiumseskvichloridu.

Polymerace probíhala při 50 °C. Po dvou hodinách polymerace byl homogenní roztok rozdělen na dvě části. Jedna část byla zpracována etanolem. Postupně bylo za míchání přidáno 150 ml etanolu při teplotě 40 °C. Ke sraženině bylo po izolaci znovu přidáno 100 ml etanolu. Byl získán čirý bezbarvý produkt, obsahující 8 ppm vanadu a 17 ppm hliníku, mající indukční periodu 195 min.

Druhá část byla stejným způsobem zpracována butanolem. Byl získán nažloutlý produkt o obsahu 73 ppm vanadu a 94 ppm hliníku, oxidační stabilitě 35 min. Celkem bylo získáno 19 g polymeru o číselné molekulové hmotnosti M_n 63 000, obsahu etylenu v kopolymeru 68 molárních %. Jodové číslo, určující dvojnou vazbu v kopolymeru, bylo 16,2.

Příklad 3

Polymerace byla provedena ve 250 ml heptanu. Do reaktoru byla přiváděna směs $c_2/c_3 = 4$, za tlaku 200 kPa a postupně nadvádováno 0,09 mmol chloridu vanadičného a 0,9 mmol dietylaluminiumchloridu. Po 4 hodinách při 20 °C byl polymerační roztok rozdělen na dvě části. K jedné z nich bylo za míchání přidáno 80 ml etanolu při teplotě 50 °C. Po ochlazení byla sraženina oddělena a znovu proprána ve 100 ml etanolu. Čirý bezbarvý

produkt měl obsah 15 ppm vanadu, 30 ppm hliníku, oxidační stabilitu 170 min. Zbytek polymerního roztoku byl stejným způsobem zpracován metanolem. Produkt byl světle zelený, obsahoval 102 ppm vanadu, 125 ppm hliníku. Oxidační stabilita byla 25 min. Úhrnem bylo získáno 9 g polymeru o číselné molekulové hmotnosti M_n 112 000 a obsahu etylenu v kopolymeru 61 molárních %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vypírání zbytků katalyzátoru na bazi sloučenin vanadu z elastomerních kopolymerů etylenu s propylenem, případně elastomerních terpolymerů etylenu, propylenu a dienu, připravených ^{roztokovou} polymerací katalyzovanou sloučeninami vanadu a organickými sloučeninami hliníku za použití alkoholu, vyznačený tím, že ^{v se roztok} ~~že~~ polymeru vypírá etanolem obsahujícím maximálně 15 objemových % vody tak, že se postupně přidává za účinného míchání polovina až stejný objem etanolu na objem polymerního roztoku při teplotě s výhodou 30°C až 60°C a po ochlazení směsi pod 30°C se nahradí směs rozpouštědla a etanolu samotným etanolem.