

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

56105

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39 e, 25/01

Zgłoszono: 16. IV. 1964 (P 104 342)

Pierwszeństwo: 18. IV. 1963 dla zastrz. 2
15. V. 1963 dla zastrz. 1, 3,
4, 6 i 7
13. VIII. 1963 dla zastrz. 8
Wielka Brytania

MKP C 08 f 15/02

Opublikowano: 30. I. 1969

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited,
Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych stałych, przezroczystych kopolimerów 4-metylopentenu-1

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych stałych, przezroczystych kopolimerów 4-metylo-pentenu-1.

W brytyjskich opisach patentowych nr 22695/61 i nr 43034/61 opisano sposób wytwarzania przezroczystych polimerów 4-metylo-pentenu-1 oraz przezroczystych artykułów wyrabianych z takiego polimeru. Obecnie stwierdzono, że pewne kopolimery 4-metylo-pentenu-1 z α -olefinami są również przezroczyste w odpowiednich warunkach oraz, że kopolimery takie wykazują pewne zalety w porównaniu z homopolimerami 4-metylo-pentenu-1.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przezroczystych kopolimerów 4-metylo-pentenu-1 z niewielką ilością liniowej α -olefiny o C_5-C_{18} , który polega na tym, że 4-metylo-penten-1 polimeryzuje się z liniową α -olefiną o C_5-C_{18} w obecności katalizatora stereoselektywnego i otrzymany kopolimer przemywa się bezwodnymi cieczami w celu zmniejszenia zawartości popiołu do poniżej 0,1% wagowych, korzystnie do 0,02% wagowych lub nawet mniejszej.

Sposobem według wynalazku wytwarza się zwłaszcza przezroczyste kopolimery 4-metylo-pentenu-1, zawierające 0,5–30% wagowych merów liniowej α -olefiny o C_5-C_{18} . Szczególnie korzystne są kopolimery zawierające penten-1 lub heksen-1 w ilości 0,5–20% wagowych. Można również stosować mieszaniny liniowych α -olefin składające

2

się z jednej do czterech lub nawet więcej liniowych α -olefin.

Termin „kopolimer” obejmuje tu produkty polimeryzacji nieuporządkowanej i uporządkowanej.

5 Określenie „przezroczysty” w odniesieniu do kopolimerów oznacza w niniejszym opisie zdolny do formowania w wyroby, których przekrój o grubości około 3,2 mm posiada przejrzystość co najmniej stopnia I, a mętność grupy 1. „Pojęcie stopnia przejrzystości i grupy mętności wyjaśniono poniżej”.

Ogólna przezroczystość zależy zatem od dwóch czynników: przejrzystości i mętności. Przejrzystość określa się jako zdolność przepuszczania światła z odległych źródeł bez rozpraszania go. Zmniejsza się ona przy rozproszeniu padającej wiązki świetlnej pod małym kątem w granicach $0,5^\circ$. Przy doskonałej przejrzystości ostrość zarysów i rozdzielczość szczegółów odległych przedmiotów widzianych przez równoległe ułożone próbki nie ulegają osłabieniu. Przejrzystość mierzy się w następujący sposób.

Przygotowuje się próbkę o grubości około 3,2 mm. W celu uniknięcia rozpraszania na rysach lub nierównościach powierzchni próbki, przykleja się do jej powierzchni cienkie płytki szklane przy pomocy oleju oliwkowego (którego współczynnik załamania światła jest zbliżony do współczynnika kopolimeru wytworzonego sposobem według wynalazku). Przy stałej odległości obserwacyjnej

równej 1,5 metra stosuje się szereg tablic z pionowymi, poziomymi, ukośnymi białymi i czarnymi liniami o równej szerokości. Szerokość linii na poszczególnych tablicach wynosi 1, 0,6, 0,24 i 0,175 mm, co odpowiada rozdzielczości kątowej 0,038°, 0,029°, 0,0092° i 0,0067° (półką). W ciemnym pomieszczeniu oświetla się tablice, przy czym stwierdzono, że najodpowiedniejszą jasnością jest 500 świec na 1 metr kwadratowy. Trzymając próbkę kopolimeru tuż przy jednym oku ustala się tablicę o najmniejszej szerokości linii, które można oddzielnie rozróżnić i następnie porównuje się wyniki z wynikiem uzyskanym drogą obserwacji gołym okiem, bez użycia próbki.

Otrzymane wyniki wyraża się wartością zmniejszenia się rozdzielczości kątowej wskutek umieszczenia próbki między okiem a tablicami. Wyniki te są niezależne od granicznej zdolności rozdzielczej oka obserwatora.

Dla celów niniejszego wynalazku rozróżnia się cztery stopnie przejrzystości. Przejrzystość odlewów z poszczególnych próbek polimeru zależy nie tylko od warunków w jakich próbkę wytworzono, lecz także od warunków zastosowanych do wykonania odlewu.

Te cztery stopnie przejrzystości to:

Stopień I — do 0,0200° (półką)

Stopień II — do 0,0100°

Stopień III — do 0,0025°

Stopień IV — rozdzielczość wizualna bez zmian. zmniejszenia się rozdzielczości kątowej

" " " "

Mętność, która powoduje zmniejszenie kontrastu określa się jak stopień wysokokątowego rozproszenia przepuszczalnego strumienia światła. Mierzy się ją sumując natężenie światła rozproszonego pod półkątem 2,5°—90° do padającego przepuszczanego strumienia świetlnego i porównując je z całkowitą przepuszczalnością (0—90°) próbki.

Stosuje się metodę opisaną w „ASTM Standards on Plastics”, wyd. 11, 1959, jako metoda Nr 1003 — 59T.

Rozróżnia się cztery stopnie mętności polimerów i wyrobów z tych polimerów, wytwarzanych sposobem według wynalazku. Są to:

Grupa 1 — 0—45% mętności

Grupa 2 — 0—30% mętności

Grupa 3 — 0—15% mętności

Grupa 4 — 0—5% mętności

Mętność odlewów zależy podobnie jak ich przejrzystość, zarówno od jakości polimeru jak i od warunków w jakich wykonano odlewy.

Do wytworzenia przezroczystego polimeru o możliwie największej przejrzystości i możliwie najmniejszej mętności sposobem według wynalazku niezbędne jest usunięcie z polimeru dużej ilości resztek katalizatora oraz niedopuszczenie do kontaktu polimeru z wodą, dopóki te resztki nie zostaną całkowicie usunięte. Korzystną postacią produktu jest raczej łatwa w obchodzeniu się zawieszina niż lepki żel, głównie ze względu na jej możliwość rozdzielania, czyli na fakt, że ciecz daje się mechanicznie oddzielić od fazy stałej. Cecha ta jest ważna, ponieważ w procesie odpopieliwania

rozpuszcza się pozostałości katalizatora w fazie ciekłej i jeżeli fazy tej nie da się następnie usunąć, to resztki katalizatora pozostając w polimerze utrudniają wytworzenie przezroczystego produktu (oczywiście, jeżeli zawieszina daje się rozdzielić, to pierwotną fazę ciekłą można usunąć, po czym ponownie rozcieńczyć zawieszinę i prowadzić odpopieliwanie w innym środowisku niż to, w którym odbywała się polimeryzacja).

10 Odpowiednimi metodami do rozdzielania dwóch faz są: odwirowanie, odsączenie, wymycie innymi cieczami, dekantowanie lub dowolne połączenie tych sposobów. Jeżeli zawieszina jest gęsta i wskutek zbyt dużej zawartości fazy stałej trudna do rozdzielania, to ułatwia się to rozdzielanie przez rozcieńczenie. Jako rozcieńczalniki stosuje się korzystnie ciecz hetero-polarne, np. alkohol metylowy.

Głównymi czynnikami wpływającymi na rozdzielność zawiesziny polimeru są:

1. Temperatura polimeryzacji i rozdzielania

2. Rodzaj katalizatora

3. Rodzaj rozcieńczalnika

4. Skład kopolimeru

25 Aby uzyskać rozdzielną zawieszinę trzeba więc ustalić odpowiednio każdy z tych czynników. Wzrost temperatury polimeryzacji powoduje zwiększenie się ilości utworzonego kopolimeru ataktycznego raz utworzenie się niskocząsteczkowego kopolimeru izotaktycznego, który łatwiej rozpuszcza się w każdej temperaturze, a zwłaszcza w wyższej temperaturze, w której został wytworzony. O ile stosuje się katalizatory stereoselektywne, to najwyższą temperaturą, w której można 35 otrzymać dającą się rozdzielić zawieszinę jest temperatura, w której polimer izotaktyczny zaczyna wchłaniać rozpuszczalnik lub rozpuszczać się w nim w znacznym stopniu.

W związku z potrzebą wytworzenia rozdzielnej 40 zawiesziny dąży się zwykle do prowadzenia polimeryzacji w możliwie najwyższej temperaturze ze względu na szybszy jej przebieg. Im wyższa temperatura polimeryzacji tym niższy ciężar cząsteczkowy wytworzonego polimeru, a zatem, w celu wytworzenia polimeru o wyższym ciężarze cząsteczkowym 45 trzeba zastosować temperaturę niższą od tej, w której osiąga się największy wskaźnik rozdziału. Ciężar cząsteczkowy utworzonego polimeru można również zmniejszyć w razie potrzeby, wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej pewne modyfikatory polimeryzacji, zwłaszcza wodor.

O ile nie stosuje się katalizatora stereoselektywnego, to nie ma żadnej możliwości wytworzenia rozdzielnej zawiesziny polimeru. Przez „katalizator stereoselektywny” rozumie się taki katalizator, który w warunkach polimeryzacji sposobem według wynalazku powoduje polimeryzację propylenu w polimer co najmniej w 70%-ach nie- 60 rozpuszczalny we wrzącym heptanie. Jak wiadomo, mieszaniny związków metali przejściowych i związków metaloorganicznych są na ogół skuteczne przy polimeryzowaniu α -olefin. O ile jednak zastosowany katalizator nie wykazuje działania stereoregulującego, które powoduje wytwarzanie 65 się wystarczająco dużej ilości izotaktycznego poli-

meru, to zamiast rozdzielnej zawiesiny powstanie żel trudny do rozdzielenia. Ogólnie biorąc, im bardziej stereoregulujące jest działanie katalizatora, tym wyższą maksymalną temperaturę można zastosować w procesie polimeryzacji.

Zasadniczo nie można przewidzieć, które katalizatory są stereoselektywne i w jakich warunkach i dlatego też każdy ewentualny katalizator trzeba przedtem wypróbować doświadczalnie.

W opisanym korzystnym sposobie kopolimeryzacji według wynalazku zastosowano dwa szczególnie korzystne katalizatory, lecz nie ograniczają one zakresu użycia katalizatorów w procesie kopolimeryzacji według wynalazku.

Temperatura, w której polimer izotaktyczny zaczyna wchłaniać rozcieńczalnik lub rozpuszczać się w nim, zależy od rodzaju rozcieńczalnika i wynosi zasadniczo 10°—80°C. Odpowiednimi rozcieńczalnikami są eter naftowy (temperatura wrzenia 60°—80°C), frakcja benzynowa wrząca w temperaturze 180°—220°C, toluen, chlorobenzen oraz sam 4-metylopenten-1. W odpowiednich warunkach, przy użyciu tych rozcieńczalników otrzymuje się rozdzielne zawiesiny kopolimerów.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku są bardziej rozpuszczalne niż homopolimer 4-metylopentenu-1, przy czym stopień ich rozpuszczalności zwiększa się w miarę zmniejszania się zawartości 4-metylopentenu-1. Tak na przykład homopolimery pentenu-1 i heksenu-1 rozpuszczają się w rozcieńczalnikach węglowodorowych w temperaturze np. około 50°C. Im niższa więc będzie zawartość 4-metylopentenu-1 w wytwarzanym kopolimerze, tym trudniejsze będzie uzyskanie rozdzielającej się zawiesiny.

Zawiesina, w której roztwór kopolimeru w rozcieńczalniku ma stężenie nie wyższe od 10% jest łatwo rozdzielna i właśnie takie zawiesiny są korzystne dla celów niniejszego wynalazku. Zawiesiny te otrzymuje się przy prowadzeniu kopolimeryzacji w temperaturze około 30°C lub niższej, przy użyciu rozcieńczalnika takiego jak wysoko wrząca frakcja benzynowa, eter naftowy o temperaturze wrzenia 60°—80°C lub sam 4-metylopenten-1.

Jako katalizator stosuje się dwualkilochlorek glinu w połączeniu albo z krystaliczną substancją wytworzoną w wyniku reakcji metalicznego glinu z czterochlorkiem tytanu w temperaturze poniżej 220°C, jak opisano w brytyjskim opisie patentowym nr 877050, albo też z produktem reakcji czterochlorku tytanu z alkilo seskwichlorkiem glinu w środowisku węglowodoru przez mieszanie w obojętnej atmosferze, w temperaturze 0°C, korzystnie przez wkraplanie roztworu alkilo seskwichlorku glinu do roztworu czterochlorku tytanu.

Kopolimeryzację prowadzi się bez dostępu powietrza i wody lub w obecności tylko niewielkiej ich ilości ze względu na to, że zarówno powietrze jak i woda dezaktywują katalizator. Często stosuje się azot w celu uprzedniego oczyszczenia reaktora. Ponieważ różne monomery mają szeroki zakres temperatur wrzenia, np. 4-metylopenten-1 wrze w temperaturze 54°C, penten-1 w 30°C,

heksen-1 w 63°C, hepten-1 w 93°C a wyższe liniowe α -olefiny powyżej 100°C, przeto warunki polimeryzacji będą zależały od rodzaju monomeru i jego lotności. Jeżeli jest to korzystne stosuje się ciśnienie wyższe od atmosferycznego.

Kopolimery statystyczne wytwarza się przez wprowadzenie obu monomerów w z góry ustalonych dawkach tak, aby stężenie obu monomerów w mieszaninie reakcyjnej było równomiernie stałe. Kopolimery takie uzyskuje się również zaczynając polimeryzację z dużą ilością 4-metylopentenu-1 (dogodnie bez jakiegokolwiek obojętnego rozcieńczalnika), a następnie wprowadzając drugi monomer w ustalonych stałych dawkach. Wytworzony kopolimer początkowo zawiera nieco więcej 4-metylopentenu-1 niż produkt późniejszy, lecz nie ma to większego znaczenia. Kopolimery takie można również wytwarzać drogą polimeryzacji mieszaniny dwóch monomerów. Skład produktu będzie tu zależał od szybkości i czasu polimeryzacji obu monomerów.

Kopolimery uporządkowane wytwarza się polimeryzując 4-metylopenten-1 i w odstępach czasu wprowadzając szybko drugi monomer. Taki proces powoduje powstanie cząsteczek kopolimeru zawierających bloki homopolimeru 4-metylopentenu-1 połączone z blokami kopolimeru 4-metylopentenu-1 z liniową α -olefiną. Kopolimeryzację taką można również prowadzić drogą kolejnej polimeryzacji czystych monomerów; w odmianie tej polimeryzuje się jeden monomer w ciągu określonego okresu czasu, a następnie usuwa się nieprzereagowany monomer (np. odpompowując go pod niskim ciśnieniem) i po dodaniu drugiego monomeru powtarza się proces. W wyniku takiej kopolimeryzacji otrzymuje się cząsteczki kopolimeru zawierające na przemian homopolimerowe bloki obu monomerów.

Do odpopielania zawiesiny polimeru otrzymanej w wyniku polimeryzacji stosuje się ciecze bezwodne, ponieważ przy zastosowaniu cieczy zawierających wodę lub przy ekstrahowaniu wodą wytworzony polimer posiada niepożądane niebieskie zmętnienie i nie jest całkowicie przezroczysty. Odpopielanie może być przeprowadzone dwoma sposobami. Jeden z nich polega na dodaniu do masy niewielkiej ilości cieczy przemysłowej i ogrzewaniu całości w umiarkowanej temperaturze, np. 20°—40°C, odsączeniu i wymyciu przesączu tą samą cieczą przemysłową lub węglowodorem albo ich mieszaniną. Drugi sposób polega na wyosobnieniu z wytworzonego polimeru całego lub prawie całego rozcieńczalnika i ponownym jednorazowym lub wielokrotnym przeprowadzeniu w zawiesinę tego polimeru w cieczy odpopielającej.

W pierwszym z tych sposobów najodpowiedniejszymi cieczami odpopielającymi są alkohole mieszające się z węglowodorami, np. izopropanol, butanol lub wyższe alkohole, jak nonanol i izodekanol oraz wyższe kwasy organiczne i aminy, jak kwas pelargonowy i 3, 5,5-trójmetyloheksyloamina. Szczególnie korzystne są mieszaniny alkoholi ze związkami karbonylowymi tworzącymi kompleksy, takie jak izopropanol z acetyloacetanem.

W drugim z powyższych sposobów szczególnie korzystne są niższe alkohole, takie jak metanol i etanol ze względu na ich niską cenę. Dalsze sposoby odpopieliwania opisano w brytyjskim opisie patentowym nr 942 297.

Ciecz odpopieliającą lub ciecz wymywającą oddziela się od polimeru przez odsączenie lub odwirowanie, a następnie odparowanie, jeżeli jest to substancja niskowrząca, np. metanol lub niskowrzący eter naftowy. O ile jest to substancja wysokowrząca jak np. ciekły wysokowrzący węglowodór, to można ją wyosobnić przez odsączenie lub odwirowanie albo wymyć z polimeru za pomocą niskowrzącej cieczy, którą z kolei odparowuje się. Ciecz wymywającą po odsączeniu lub odwirowaniu można usunąć drogą destylacji z parą wodną i następnie wysuszyć polimer. Ostateczne usunięcie niskowrzącej cieczy wymywającej osiąga się np. przepuszczając gaz (korzystnie ze względów bezpieczeństwa jak obojętny jak azot) przez placek filtracyjny polimeru na filtrze, wirówce lub w złożu fluidalnym i w wyparce.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku mają niższe temperatury mięknięcia niż homopolimery 4-metylopentenu-1, co jest korzystne ze względu na możliwość obróbki w niższej temperaturze. Również własności optyczne kopolimerów zawierających 0,5–30% wagowych liniowych α -olefin są zwykle lepsze od własności czystego homopolimeru. Przezroczystość kopolimerów wytworzonych sposobem według wynalazku zależy od warunków kształtowania w mniejszym stopniu niż to ma miejsce w przypadku homopolimeru, co wykazują tablice I–IV.

Elastyczność i wytrzymałość kopolimerów powiększa się ze wzrostem zawartości liniowej α -olefiny. Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku o odpowiedniej wysokiej zawartości liniowej α -olefiny, są dostatecznie elastyczne do wytwarzania przezroczystych, elastycznych pojemników, np. butelek. Szczególnie użytecznymi pojemnikami o powyższych cechach są wyroby z polimerów wytworzonych sposobem według wynalazku, zawierające 8–30% wagowych merów liniowej α -olefiny o C_8 – C_{18} .

Wyroby z powyższych polimerów można wytwarzać różnymi znanymi sposobami, np. przez prasowanie wypływowe, formowanie wtryskowe, tłoczenie, pokrywanie tłoczywem proszkowym, formowanie przez wydmuchiwanie oraz innymi opisanymi w brytyjskim opisie patentowym nr 821 634.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Stosowany jako katalizator $TiCl_3$ wytworzono drogą reakcji $TiCl_4$ z etyloseskwichlorkiem glinu we frakcji węglowodorowej o temperaturze wrzenia 170°–220°C. Roztwór seskwichlorku wkraplano mieszając, do roztworu $TiCl_4$ zachowując stosunek molowy dwuetylochorku glinu do $TiCl_4$ = 0,8 w ciągu kilku godzin i utrzymując temperaturę 0°C. Wytrącony osad, zawierający $TiCl_3$ oddzielono, przemyto większą ilością frakcji węglowodorowej i ogrzewano w temperaturze 85°C w ciągu 4 godzin. Katalizator ten wprowadzano do reaktora

polimeryzacyjnego w postaci pasty z niewielką ilością frakcji węglowodorowej.

Przykład I. Małą kolbę dokładnie wysuszone i usunięto powietrze przepuszczając przez nią azot, po czym w kolbie tej umieszczono 400 ml 4-metylopentenu-1 i 50 ml pentenu-1 oraz 10 mmoli dwuetylochorku glinu i 3 mmole trójdorku tytanu. Mieszaninę tę mieszano w ciągu 50 minut w temperaturze 10°C, po czym przerwano polimeryzację dodając do mieszaniny reakcyjnej 25 ml acetyloacetonu (destylowanego i wysuszonego nad siarczanem sodowym) i 400 ml suchego alkoholu izopropylowego. Uzyskaną zawiesinę mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°C, po czym odsączono kopolimer w atmosferze azotu i wymyło acetyloacetonem i alkoholem izopropylowym. W ten sposób wyosobniono 6,6 g drobnego białego proszku, którego próbkę wytłaczano w ciągu 5 minut pod ciśnieniem około 3,1 T/cm² w temperaturze 265°C. w płytkę o grubości 1,6 mm, którą natychmiast zahartowano w wodzie.

Otrzymano płytkę o przepuszczalności świetlnej 94% i przejrzystości odpowiadającej stopniowi IV i mętności odpowiadającej grupie 4.

Otrzymany polimer był struktury krystalicznej i zawierał 28% wagowych pentenu-1, oznaczonego analizą w podczerwieni.

Przykład II. W kolbie przygotowanej jak w przykładzie I umieszczono 400 ml 4-metylopentenu-1 i 40 ml heksenu-1, po czym dodano składniki katalizatora jak w przykładzie I. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 15°C w ciągu pół godziny, po czym przerwano reakcję dodając 15 ml suchego acetyloacetonu i 400 ml suchego alkoholu izopropylowego i utworzoną zawiesinę mieszano w temperaturze 20°C w ciągu 1 godziny. Następnie wyosobniono kopolimer i wymyło go alkoholem izopropylowym w ogrzewanym aparacie odpopieliającym w temperaturze 56°C. Otrzymano 6,5 g miążkiego białego proszku, którego próbkę wytłoczono w takich warunkach jak w przykładzie I w płytkę o grubości około 3,2 mm. Przejrzystość jej odpowiadała stopniowi IV, a mętność — grupie 4. Produkt był krystaliczny i sprężysty, a kopolimer zawierał 24% wagowych heksenu-1, jak wykazała analiza w podczerwieni. Podobne próby przeprowadzono z zastosowaniem okten-1 i oktadecenu-1 zamiast heksenu-1 i w dwu przypadkach otrzymano przezroczysty kopolimer o dużej przejrzystości i niewielkiej mętności.

Przykład III. Litrową kolbę dokładnie wysuszone i oczyszczone z powietrza przepuszczając przez nią azot. W kolbie tej umieszczono 400 ml 4-metylopentenu-1, 15 ml mentenu-1 i 15 ml heksenu-1 oraz 10 mmoli dwuetylochorku glinu i 3 mmole trójdorku tytanu, otrzymanego jak w przykładzie I, po czym mieszaninę tę mieszano w temperaturze 15°C w ciągu 85 minut. Następnie przerwano polimeryzację dodając do mieszaniny reakcyjnej 25 ml acetyloacetonu (destylowanego i wysuszonego nad siarczanem sodowym) i 400 ml suchego alkoholu izopropylowego. Uzyskaną masę mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 25°C, odsączono kopolimer w atmosferze azotu i wymyło

mieszaniną acetyloacetonu i alkoholu izopropylowego, otrzymując 8 g miążkiego białego proszku, którego próbkę wytłaczano w ciągu 5 minut w temperaturze 265°C pod ciśnieniem około 3,1 T/cm² w płytkę o wymiarach 24,5 mm x 24,5 mm x 1,5 mm, którą natychmiast po wyjęciu spod prasy zahartowano w wodzie. Otrzymano płytkę o przepuszczalności świetlnej ponad 90%; przejrzystość kopolimeru odpowiadała stopniowi IV, a mętność — grupie 4, a zawartość 4-metylopentenu-1 wynosiła 80—90% wagowych.

Przykład IV. W kolbie przygotowanej jak w przykładzie I umieszczono 400 ml 4-metylopentenu-1 zawierającego około 5% heksenu-1 i niewielkie ilości innych heksenów, po czym wprowadzono 20 ml oktenu i prowadzono polimeryzację jak w przykładzie III w ciągu 1 godziny w temperaturze 10°C. Próbkę kopolimeru wyosobniono z masy i wytłoczono jak w przykładzie I, otrzymując płytkę o 87%-owej przepuszczalności świetlnej. Przejrzystość kopolimeru odpowiadała stopniowi IV, a mętność — grupie 4.

Przykład V. Kolbę dokładnie wysuszono i oczyszczono z tlenu przepuszczając przez nią azot. W kolbie tej umieszczono 250 ml wysokowrzącej frakcji benzynowej, 42 ml mieszaniny 4-metylopentenu-1 z oktenem, zawierającej 10% objętościowych oktenu-1 oraz 12 mmoli dwuetylochlorku glinu i 4 mmole TiCl₃ (wytworzonego drogą redukcji TiCl₄ etyloseskwichlorkiem glinu jak opisano w przykładzie I). Temperatura kolby wynosiła 50°C. Podczas polimeryzacji, która trwała 2 godziny, wprowadzono dalszą ilość mieszaniny 4-metylopentenu-1 z oktenem-1 z prędkością 37,5 ml/godz. Odpowiednia masa utworzyła się, pomimo dużej gęstości ośrodka polimeryzacyjnego. Katalizator zdeaktywowano przez dodanie 50 ml suchego alkoholu izopropylowego i usunięto z polimeru przez dokładne wymycie roztworem zawierającym suchy alkohol izopropylowy i acetyloaceton. Otrzymano 54 g kopolimeru zawierającego 12% wagowych członów oktenu-1, jak wykazała analiza w podczerwieni. Wytłoczone próbki kopolimeru posiadały przejrzystość odpowiadającą stopniowi IV, mętność odpowiadającą grupie 4 oraz ponad 80%-ową przepuszczalność świetlną.

Postępując jak wyżej, lecz stosując 7,5%-owy zamiast 10%-owy roztwór oktenu-1 w 4-metylopentenie-1, otrzymano 51 g kopolimeru zawierającego 8,1% wagowych oktenu-1 o podobnych właściwościach optycznych wytłoczonej próbki.

Przykład VI. W oczyszczonej z tlenu kolbie umieszczono 1,5 l wysokowrzącej frakcji parafinowej, 252 ml 10%-owego roztworu heksenu-1 w 4-metylopentenie-1 oraz 18 mmoli trójlorku tytanu (wytworzonego przez redukcję TiCl₄ jak opisano w przykładzie I). Polimeryzację prowadzono w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej co pięć minut 18,75 ml 10%-owego roztworu heksenu-1 w 4-metylopentenie-1. Następnie zniszczono katalizator 55 ml suchego acetyloacetonu i 110 ml alkoholu izopropylowego, po czym odpopielono polimer suchym alkoholem izopropylowym w tem-

peraturze 50°C, wysuszono go i przechowywano w atmosferze azotu. Wytłoczone próbki tego polimeru wykazywały doskonałe właściwości optyczne. Analiza w podczerwieni wykazała zawartość 13% wagowych członów heksenu-1, popiołu — poniżej 0,01%, tytanu — poniżej 10 części/milion, glinu — poniżej 10 części/milion; temperatura topnienia produktu wynosiła 229°C.

Postępując jak wyżej, lecz z zastosowaniem 7,5%-owego roztworu heksenu-1 w 4-metylopentenie-1, otrzymano produkt o zawartości 9%-wagowych heksenu-1, doskonałych właściwościach optycznych i temperaturze topnienia 233°C.

Stosując 5%-owy roztwór heksenu-1 w 4-metylopentenie-1 otrzymano kopolimer o zawartości 6% wagowych heksenu-1 i temperaturze topnienia 235°C.

Przykład VII. W dokładnie wysuszonej i oczyszczonej z tlenu kolbie umieszczono 500 ml wysokowrzącej frakcji parafinowej, 75 ml roztworu 4-metylopentenu-1 zawierającego 5% objętościowych heksenu-1 i 5% objętościowych oktenu-1, oraz 18 mmoli dwuetylochlorku glinu i 6 mmoli TiCl₃ (wytworzonego jak w przykładzie I). Polimeryzację prowadzono w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C wprowadzając co 2 minuty 2 ml roztworu 5% objętościowych heksenu-1 i 75% objętościowych oktenu-1 w 4-metylopentenie-1, po czym przerwano wprowadzanie roztworu, lecz polimeryzację kontynuowano przez dalsze 3 godziny. Następnie zniszczono katalizator dodając 20 ml suchego acetyloacetonu i 80 ml suchego alkoholu izopropylowego, a następnie dodano dalsze 220 ml suchego alkoholu izopropylowego. Mieszaninę pozostawiono na noc, po czym opopielano kopolimer wymywając go suchym alkoholem izopropylowym w temperaturze 50°C. Otrzymano 94 g kopolimeru, przy czym analiza w podczerwieni wykazała obecność 3% wagowych członów heksenu-1, 8% wagowych członów oktenu-1, 0,02% popiołu, poniżej 10 części/milion tytanu i poniżej 10 części/milion glinu. Próbkę wytłoczona w temperaturze 265°C do grubości 3,2 mm i zahartowana w wodzie posiadała przejrzystość odpowiadającą stopniowi IV, mętność odpowiadającą grupie 4 i przepuszczalność świetlną 77%.

Postępując jak wyżej lecz z zastosowaniem mniejszych ilości heksenu-1 i oktenu-1, otrzymano kopolimer zawierający 5% heksenu i 4% oktenu, o przepuszczalności świetlnej 91%.

Przykłady VIII—XIX. Postępując jak w przykładach I—VII, wytworzono kopolimery pentenu-1, heksenu-1, oktenu-1 i dekenu-1 z 4-metylopentenenem-1, po czym wytłoczono je bez stabilizatora w płytce o grubości 3,2 mm drogą tłoczenia w ciągu 5 minut pod ciśnieniem 3,1 T/cm² z zastosowaniem różnych temperatur i warunków chłodzenia. Właściwości optyczne płytek podano w tablicach I—IV, a właściwości mechaniczne — w tablicy V.

W tablicy V, T/m/ oznacza temperaturę topnienia kryształów polimeru wyznaczoną mikroskopem polaryzacyjnym. T/g/ oznacza temperaturę zeszklenia przy częstotliwości pomiarowej [100

cykli/sek.]. Krystaliczność mierzono promieniami X na wygrzonym proszku, a wskaźnik płynności na proszku zawierającym 1% stabilizatora w temperaturze 260°C i z zastosowaniem ciężaru 5 kG. Udarność mierzono w temperaturze 0°C metodą zginania przy szybkości 250 cm/sek. Wartość wytrzymałości polimeru określono stosunkiem wytrzymałości na kruszenie w temperaturze -180°C do granicy plastyczności przy zginaniu w temperaturze +20°C.

Przykład XX. W dokładnie wysuszonej i oczyszczonej z tlenu przez przepuszczenie azotu kolbie umieszczono 200 ml 4-metylopentenu-1, 5 ml oktadekenu-1 oraz 3 mmole $TiCl_3$ (wytworzonego jak w przykładzie I) i 10 mmoli dwuety-

lochloorku glinu. Polimeryzację prowadzono w ciągu pół godziny, po czym katalizator zdeaktywowano mieszaniną suchego acetyloacetonu i izopropanolu i usunięto go z polimeru dalszą ilością suchego izopropanolu. Otrzymano kopolimer o zawartości oktadekenu-1 = 3,1%, przejrzystości odpowiadającej stopniowi IV i mętności odpowiadającej grupie 4. Przepuszczalność świetlna zahartowanej wytłoczonej próbki o grubości 3,2 mm wynosiła 80,5%.

Postępując jak wyżej lecz z zastosowaniem 10, 15, 20 i 25 ml oktadekenu-1, otrzymano kopolimery o zawartości oktadekenu-1 odpowiednio 3,9, 6,3, 8,7 i 12% wagowych oraz o przepuszczalności świetlnej próbki o grubości 1,6 mm odpowiednio 85, 89, 78, i 58%.

Tablica I

Przykład	Zawartość pentenu-1 %	Temperatura kształtowania	Warunki kształtowania	Przepuszczalność świetlna %	Mętność %	Przejrzystość	Wielkość sferolitu (μ)		
							maksymalna	średnia	minimalna
8	11	260	hartowanie	94,5	0,8	IV	70	28	7
		280		91,0	0,2	IV	84	42	21
		300		91,0	0,5	IV	56	35	21
		260	ochłodzenie w prasie	75	2,7	III—IV	56	35	28
		280		54	3,2	IV	70	35	35
		300		58	2,8	III—IV	91	56	7
9	7	260	hartowanie	93,5	0,9	IV	70	56	7
		280		92	0,8	IV	140	84	14
		300		87,5	0,6	IV	70	49	35
		260	ochłodzenie w prasie	71	4,5	III—IV	70	35	14
		280		60	3,6	IV	120	70	14
		300		52,5	4,0	III—IV	105	56	35
10	15	260	hartowanie	93,0	0,6	IV	35	21	14
		280		95,0	0,3	IV	70	56	35
		300		93,0	1,2	IV	56	35	21
		260	ochłodzenie w prasie	86,5	1,8	IV	42	28	21
		280		77,5	1,1	IV	105	70	35
		300		79,0	1,4	IV	70	35	21

Tablica II

Przykład	Zawartość heksenu %	Temperatura kształtowania	Warunki kształtowania	Przepuszczalność świetlna %	Mętność %	Przejrzystość	Wielkość sferolitu (μ)		
							maksymalna	średnia	minimalna
11	18	260	hartowanie	94	0,7	IV	70	56	14
		280		89	0,6	IV	77	70	35
		300		93	0,5	IV	140	105	28
		260	ochłodzenie w prasie	89	1,4	IV	70	56	7
		280		79	1,6	IV	105	70	14
		300		78	1,7	IV	140	91	35
12	13	260	hartowanie	95,5	1,0	IV	56	49	35
		280		86	1,0	IV	126	105	35
		300		87	0,9	IV	70	42	35
		260	ochłodzenie w prasie	76,5	4,3	III—IV	56	35	21
		280		70	3,0	IV	49	42	28
		300		66	2,9	III—IV	70	56	42
13	9	260	hartowanie	89	1,4	IV	140	105	70
		280		89	1,0	IV	140	70	35
		300		83	0,8	IV	175	105	21
		260	ochłodzenie w prasie	80	3,4	IV	49	35	21
		280		62	3,6	III—IV	70	49	24
		300		54	3,4	III—IV	70	42	14

Tablica III

Przykład	Zawartość oktenu %	Tempera- tura kształto- wania	Warunki kształtowania	Przepusz- czalność światłna %	Mętność %	Przej- rzystość	Wielkość sferolitu (μ)		
							maksy- malna	średnia	mini- malna
14	11,8	260	hartowanie	91	1,5	IV	70	35	21
		280		93	2,8	IV	70	63	2
		300		96	1,5	IV	70	35	14
		260	ochłodzenie w prasie	84	4,5	IV	35	21	7
		280		88	2,1	IV	80	35	21
		300		85	2,5	IV	85	42	21
15	10,7	260	hartowanie	90	1,6	IV	70	55	35
		280		90	1,4	IV	122	70	35
		300		88	1,8	IV	70	55	14
		260	ochłodzenie w prasie	85	3,1	IV	35	30	7
		280		84,5	2,3	III—IV	120	50	35
		300		83,0	1,5	III—IV	100	35	30
16	7,2	260	hartowanie	87	1,3	IV	140	105	70
		280		88	1,2	IV	105	70	56
		300		86,5	1,5	IV	140	70	35
		260	ochłodzenie w prasie	83	3,4	III—IV	105	85	35
		280		78	3,7	III—IV	98	55	20
		300		69	2,7	III—IV	105	91	56
17	4,0	260	hartowanie	91	1,1	IV	140	105	70
		280		91	1,6	IV	105	55	40
		300		89	1,6	IV	100	70	56
		260	ochłodzenie w prasie	76,5	5,9	IV	70	40	7
		280		78,5	4,5	III—IV	70	20	7
		300		54	3,5	III	110	70	35

Tablica IV

Przykład	Zawartość oktenu %	Tempe- ratura kształto- wania	Warunki kształtowania	Przepusz- czalność światłna %	Mętność %	Przej- rzystość	Wielkość sferolitu (μ)		
							maksy- malna	średnia	mini- malna
18	4,8	260	hartowanie	93	1,2	IV	—	—	—
		280		93	1,6	IV	105	35	14
		300		90	1,9	IV	105	70	35
		260	ochłodzenie w prasie	77	—	IV	35	15	14
		280		79	—	III—IV	56	35	15
		300		81	—	III—IV	56	35	10
19	8,4	260	hartowanie	87	2,0	III—IV	70	55	14
		280		84	2,2	IV	42	35	15
		300		81	2,2	III—IV	40	35	14
		260	ochłodzenie w prasie	—	—	IV	50	40	7
		280		—	—	IV	140	70	20
		300		—	—	III	140	60	30

Tablica V

Przykład	Komonomer	Zawartość komonomeru %	T (m) °C (temp. top- nienia)	T (g) °C (temp. ze- szklenia)	Krystalicz- ność %	Wskaźnik płynności	Udarność w kG.m	Wytrzymałość na kruszenie przy temp. —180°C kG.m	Granica pla- styczności przy zginaniu w temp. 20°C (G/cm ² × 10 ⁻³)	Moduł zgina- jący w temp. 20°C dyny/cm ² × 10 ⁹	Wytrzymałość na rozzerwanie kG/cm
8	Penten-1	11	235	—	57	0,059	0,023	2,11	455	—	7,7
9	Penten-1	7	240	—	58	0,069	0,018	2,04	511	0,95	—
10	Penten-1	15	232	49	57	0,068	0,032	—	434	0,6	10,2
11	Heksen-1	18	229	42	55	0,124	0,018	2,18	336	0,34	11
12	Heksen-1	13	233	—	54,5	0,099	0,022	2,20	455	0,61	13
13	Heksen-1	9	235	—	62	0,079	0,024	2,34	525	0,93	10
14	Okten-1	11,8	230	34	46	0,126	wytrzymały	2,28	280	0,23	14
15	Okten-1	10,7	230	—	46,5	0,152	wytrzymały	2,55	287	0,2	20,2
16	Okten-1	7,2	230	—	54	0,061	0,023	2,60	567	0,65	5,9
17	Okten-1	4,0	232	—	58	0,041	0,021	2,61	616	0,96	8,6
18	Decen-1	4,8	232	42	53	0,083	0,017	2,90	455	0,5	12,2
19	Decen-1	8,4	229	—	42	0,093	wytrzymały	2,88	364	0,34	14,5
Homopolimer 4-metylopen- tenu-1		—	245	57—60	65	<1	—	2,76	763	1,6	3,8

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych stałych, przezroczystych kopolimerów 4-metylopnetenu-1, **znamienny tym**, że 4-metylopneten-1 kopolimeruje się z liniową α -olefiną o C_5-C_{18} w obecności stereoselektywnego katalizatora i po otrzymaniu zawiesiny kopolimeru w rozcieńczalniku przemywa się ją za pomocą bezwodnej cieczy w celu zmniejszenia zawartości popiołu do poniżej 0,1% wagowo.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako α -olefinę stosuje się penten-1 lub heksen-1.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator złożony z trójhalogenu tytanu i dwualkilochlorku glinu.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że

stosuje się katalizator zawierający trójhalegenek tytanu otrzymany z czterochlorku tytanu w środowisku węglowodorowym w temperaturze 0°C z alkiloseskwichlorkiem glinu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze $10-80^\circ\text{C}$.
6. Sposób według zastrz. 1 i 3 **znamienny tym**, że jako czynnik odpopielający stosuje się alkohol lub mieszaninę alkoholu z acetyloacetanem.
7. Sposób według zastrz. 1, 3 i 6 **znamienny tym**, że jako alkohol odpopielający stosuje się metanol, etanol, izopropanol, butanol lub nonanol.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z czterometylopentenenem-1 kopolimeryzuje się mieszaninę liniowych α -olefin.



Dokonano trzech poprawek