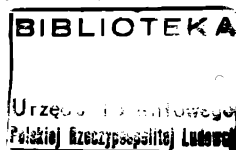


0087 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46111

Kl. 39 ^{64, 1/28} ~~25/01~~

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

Mediolan, Włochy

Sposób polimeryzacji alfa-olefin

Patent trwa od dnia 22 kwietnia 1961 r.

Pierwszeństwo: 28 kwietnia 1960 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzacji alfa-olefin do polimerów co najmniej w przeważającej części składających się z izotaktycznych makrocząsteczek.

Wiadomo, że aktywność wysokoselektywnych układów katalitycznych składających się ze związków organicznych metali grup I, II i III układu okresowego i halogenków metali podgrup, w których metal ma wartościowość niższą od maksymalnej zwanych dalej halogenkami, które powodują stereospecyficzną polimeryzację alfa-olefin do polimerów co najmniej w przeważającej części składających się z izotaktycznych makrocząsteczek, może znacznie wzrosnąć przez dodanie do układu katalitycznego za-

sady Lewis'a, korzystnie zasady zawierającej azot. Otrzymany polimer prawie zawsze wykazuje wyższą krystaliczność.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jeżeli organiczna zasadę zmiesza się z wodą w odpowiednim stosunku, aktywność katalizatora znacznie wzrasta w porównaniu z katalizatorem aktywowanym zupełnie bezwodną zasadą. Z drugiej strony, jeżeli doda się taką samą ilość wody wprost do halogenku metalu z grupy bocznej, w nieobecności zasady, następuje zmniejszenie aktywności katalitycznej układu, również nie stwierdza się godnych uwagi skutków, jeżeli doda się wody wprost do związku metaloorganicznego.

To prowadzi do stwierdzenia, że aktywowanie jest spowodowane przez związek, prawdopodobnie typu dioniowego, pochodzącego z połączenia zasady i wody. Istnienie tych związków było

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Renato Serra i Ettore Giachetti.

już przewidziane z elektrycznych właściwości układów:

zasada — H_2O

i zasada — H_2O — rozpuszczalnik,

które nigdy nie były wyosobnione.

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzowania alfa-olefin do polimerów co najmniej w prze-ważającej części składających się z izoaktycz-nych makrocząsteczek, w obecności katalizatora opartego na związku metaloorganicznym metalu grup I, II lub III układu okresowego i co naj-mniej jednego halogenku metalu, w którym metal ma wartościowość niższą od maksymalnej i związku kompleksowego, utworzonego przez traktowanie zasady organicznej zawierającej azot, wodą w ilości 10—100% molowych wody w stosunku do zasady.

Jako organiczne zasady zawierające azot sto-suje się pirydynę i dwuetyloaminę.

Związek kompleksowy, otrzymany przez trak-towanie zasady organicznej wodą dodaje się ko-rzystnie do halogenku przed wprowadzeniem te-go ostatniego w zetknięcie ze związkiem meta-loorganicznym.

Katalizatory o wyższej aktywności wytwarza się w zmniejszonej objętości rozpuszczalnika w porównaniu z całą objętością polimeryzacyjną. Najwyższe aktywności w porównaniu do aktyw-ności przy stosowaniu bezwodnych zasad, otrzy-muje się stosując (tylko do wytwarzania katali-zatora) rozpuszczalniki węglowodorowe, o sto-sunkowo wysokiej rozpuszczalności wobec wo-dy. Korzystne jest stosowanie raczej aromatycz-nych rozpuszczalników, zwłaszcza benzenu, niż nasyconych parafinowych rozpuszczalników.

Korzystne stosunki pomiędzy składnikami ka-talizatora są 0,25—1,0, korzystnie 0,5 dla stosun-ku molowego wody do zasady, 0,125—1,0, ko-rzystnie 0,5 dla stosunku molowego pirydyny do tróchlorku tytanu i 0,1—0,5, korzystnie 0,15—0,3 dla stosunku molowego halogenku do związku metaloorganicznego.

Odpowiedni polimer otrzymany w tych wa-runkach ma te same właściwości co otrzymany przy stosowaniu doskonale bezwodnej zasady.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I—XIV. Do autoklawu na 6 litrów, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i utrzy-mywanego w temperaturze $75^{\circ}C$ za pomocą krążącego oleju wprowadza się 3,1 litra hepta-nu osuszonego nad Al_2O_3 i katalizator przygo-towany „in vitro” w następujący sposób:

Ilości bezwodnej lub uwodnionej pirydyny po-danej w tablicy 1 dodaje się podczas mieszania

do 1,4 g $TiCl_3$ umieszczonego w atmosferze azo-tu w kolbie zawierającej 25 ml benzenu. Mie-szaninę trzyma się w temperaturze pokojowej w ciągu około 15 minut, po czym dodaje 6,2 g $Al(C_2H_5)_3$.

Utworzony katalizator wprowadza się przez syfonowanie do autoklawu, po czym wprowadza się gazowy propylen aż do osiągnięcia ciśnienia 7 atmosfer, które utrzymuje się stale podczas procesu przez ciągłe wprowadzanie propyleny.

Po 5 godzinach opróżnia się autoklaw i otrzy-many polimer koaguluje czystym metanolem. Następnie polimer przemywa się najpierw me-tanolem zakwaszonym kwasem solnym, po czym czystym metanolem.

Polimer suszy się w temperaturze $70^{\circ}C$ w próżni i waży. Oznacza się lepkość istotną w te-trahydronaftalenie w temperaturze $135^{\circ}C$ oraz pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem.

Wyniki podane są na tablicy 1, nr str. 4.

Przykład XV. Do autoklawu na 6 litrów utrzymywanego w temperaturze $70^{\circ}C$ za pomocą krążącego oleju zawierającego 0,2 litry heptanu wprowadza się katalizator wytworzony „in vi-tro” przez zmieszanie 2,5 g $TiCl_3$ w 25 ml ben-zenu z 0,70 g uwodnionej pirydyny (stosunek molowy wody do pirydyny 0,5) i dodaje po 15 minutach w temperaturze pokojowej 6,0 g $Al(C_2H_5)_3$. Następnie wprowadza się 2,0 litry butenu — 1 i polimeryzuje w temperaturze $70^{\circ}C$.

Po 4 godzinach polimer wyładowuje się, koa-guluje metanolem, przemywa najpierw metano-lem zakwaszonym kwasem solnym, a następnie czystym metanolem i suszy w temperaturze $60^{\circ}C$ pod próżnią.

Otrzymuje się 1100 g polibutenu, o lepkości istotnej 1,9 oznaczonej w tetrahydronaftalenie w temperaturze $135^{\circ}C$, pozostałość po ekstrakcji eterem wynosi 82,1%.

W podobnym procesie prowadzonym w tych samych warunkach, lecz przy stosowaniu bez-wodnej pirydyny, destylowanej i trzymanej nad KOH otrzymuje się 200 g polibutenu, o lepkości istotnej 2,2, pozostałość po ekstrakcji eterem wynosi 78,5%.

Przykład XVI. Katalizator utworzony przez zetknięcie w ciągu 15 minut w temperaturze pokojowej 1,0 g $TiCl_3$ i 0,25 g uwodnionej dwu-etyloaminy (stosunek molowy H_2O do $(C_2H_5)_2$ wynosi 0,5) w 25 ml bezwodnego benzenu umieszcza się w autoklawie na 4 litry, utrzy-mywanym w temperaturze $75^{\circ}C$ za pomocą krążącego gorącego oleju, zawierającym 1,5 litra

heptanu wysuszonego nad Al_2O_3 , po czym dodaje 4,0 g $Al(C_2H_5)_3$, wprowadza propylen i polimeryzację prowadzi się w ciągu 5 godzin pod stałym ciśnieniem 7 atm. Polimer usuwa się z autoklawu, przemycza metanolem, zakwaszonym kwasem solnym, a następnie czystym metanolem, suszy w próżni i waży.

Otrzymuje się 600 g polipropylenu o lepkości istotnej 4,3 (oznaczonej w tetrahydronaftalenie w temperaturze $135^\circ C$), pozostałość po ekstrakcji heptanem wynosi 83,0%.

W podobnym procesie, lecz prowadzonym przy użyciu 0,25 g bezwodnej dwuetyloaminy otrzymuje się 350 g polipropylenu, o lepkości istotnej 4,2 (oznaczonej w tetrahydronaftalenie w temperaturze $135^\circ C$); pozostałość po ekstrakcji heptanem wynosi 84,2%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji alfa-olefin do polimerów co najmniej w przeważającej części składających się z izoaktycznych makrocząstek w obecności katalizatora otrzymanego

przez reakcję metalu grup I, II lub III układu okresowego z co najmniej jednym halogenkiem metalu podgrup, w którym metal ma wartość niższą od maksymalnej oraz zasady organicznej zawierającej azot, znamienny tym, że proces polimeryzacji prowadzi się w obecności związku kompleksowego utworzonego przez traktowanie organicznej zasady zawierającej azot, wodą w stosunku molowym wody do zasady wynoszącym 0,25—1,0.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako halogenek metalu stosuje się trójdychlorek tytanu, jako organiczną zasadę — pirydynę, przy czym stosunek molowy pirydyny do trójdychloru tytanu wynosi 0,125—1,0.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosunek molowy halogenku metalu do związku metaloorganicznego wynosi 0,1—0,5.

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

Tablica 1

Proces polimeryzacji propyleny prowadzono w temperaturze 75° C pod ciśnieniem 7,5 atm. (C₃H₆) z 1,4 g TiCl₃, 6,2 g Al(C₂H₅)₃ w 3 litrach heptanu.

Proces Nr	pirydyna TiCl ₃ mole	H ₂ O/ pirydyna mole	H ₂ O/TiCl ₃ mole	g/polimer TiCl ₃	Pozostałość po ekstrakcji heptanem %	η
I	0,5	—	—	60,0	88,9	4,1
II	—	—	—	34,5	82,8	3,8
III	—	—	0,33	24,0	82,2	3,4
IV	—	—	0,66	16,5	80,5	2,9
V	—	—	1,25	ślady polimeru	—	—
VI	0,125	0,25	0,033	54,0	nie określone	nie określone
VII	0,250	0,25	0,066	80,0	89,0	4,4
VIII	0,500	0,25	0,125	98,0	87,5	3,8
IX	0,125	0,50	0,066	43,0	88,1	nie określone
X	0,250	0,50	0,125	71,0	86,3	3,2
XI	0,500	0,50	0,250	102,0	87,5	4,3
XII	0,125	1,00	0,125	26,0	nie określone	nie określone
XIII	0,250	1,00	0,250	52,5	86,50	2,4
XIV	0,500	1,00	0,500	77,0	85,5	4,3

