



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45825

Kl. 39 ~~05/01~~ ^{64, 15/02}

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania kopolimerów etylenowo-propylenowych i etylenowo-butenowych o regulowanym ciężarze cząsteczkowym

Patent trwa od dnia 26 lipca 1960 r.

Pierwszeństwo: 31 lipca 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu regulowania ciężaru cząsteczkowego produktów otrzymanych przez kopolimeryzację etylenu z propylenem lub etylenu z butenem za pomocą katalizatora opartego na związkach metaloorganicznych i związkach metali podgrup.

Sposoby wytwarzania kopolimerów etylenu z propylenem lub butenem w stosunkowo wysokich temperaturach w obecności katalizatora otrzymanego jako produkt reakcji chlorowanego związku rozpuszczalnego w węglowodorach, metalu podgrup IV, V lub VI grupy układu okresowego ze związkiem alkilometalu, metalu z grupy II lub III są już znane.

Przy kopolimeryzacji tymi sposobami otrzymuje się głównie produkty o bardzo wysokim

ciężarze cząsteczkowym, które trudno jest przekształcić w elastomery o zadawalających właściwościach.

Proponowano już regulować ciężar cząsteczkowy kopolimerów przez prowadzenie polimeryzacji w obecności wodoru. Proces taki jednak nie jest wolny od niedogodności, takich np. jak trudność kontrolowania dokładnej ilości wodoru w trakcie kopolimeryzacji i wskutek tego regulowania ciężaru cząsteczkowego kopolimeru, ponieważ ciężar cząsteczkowy zależy jest od ilości wodoru obecnego w trakcie kopolimeryzacji.

Wiadomo, że ciężar cząsteczkowy homopolimeru można regulować przez polimeryzowanie w obecności związku organicznego metalu z gru-

py I, II lub III układu okresowego, innego niż glin i beryl, który dodaje się do zwykłego katalizatora, np. utworzonego z TiCl_3 i alkiloglinu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jeśli kopolimeryzację etyleny z propylenem i etyleny z butenem w obecności katalizatora, otrzymywanego przez reakcję rozpuszczalnego w węglowodorze chlorowcowanego związku metalu podgrup z grupy IV, V lub VI układu okresowego ze związkiem alkilo-metalu o metalu z grupy II lub III układu okresowego prowadzi się w obecności związku metaloorganicznego o metalu z grupy I, II lub III układu okresowego innego niż glin lub beryl, lub związku tego metalu nierozpuszczalnego w środowisku reakcji lecz zdolnego do przekształcenia się w związek metaloorganiczny rozpuszczalny w środowisku reakcji w warunkach tworzenia się katalizatora, wówczas otrzymuje się kopolimer, którego ciężar cząsteczkowy zależy bezpośrednio w szerokich granicach od ilości tego wprowadzonego związku.

Regulowanie ciężaru cząsteczkowego kopolimeru z takimi związkami w porównaniu ze stosowaniem wodoru odznacza się tą korzyścią, że ciężar cząsteczkowy może być regulowany łatwiej, w szczególności w procesie ciągłym, umożliwiając otrzymywanie produktów o ciężarze cząsteczkowym w pożądanym granicach.

Ciężar cząsteczkowy kopolimerów reguluje się za pomocą ilości wprowadzonego regulatora. Stosunek regulatora do monomerów może się zmieniać w szerokich granicach, w zależności od rodzaju stosowanego regulatora i ciężaru cząsteczkowego pożądanego produktu końcowego. Stosunek molowy regulatora ciężaru cząsteczkowego i monomerów wynosi odpowiednio od $0,1 \times 10^{-5}$ do 50×10^{-5} , korzystnie od 4×10^{-5} do 12×10^{-5} .

Szczególnie korzystnymi do regulowania ciężaru cząsteczkowego kopolimerów są organiczne związki cynku, takie jak np. związki alkilo-cynku lub związki cynku, takie jak halogenki cynku, które w warunkach tworzenia się katalizatora polimeryzacji przekształcają się w odpowiednią ilość związków metaloorganicznych. Związki kadmu są również odpowiednie.

Nie wywołują one obniżenia wydajności produktu w stosunku do 1 g katalizatora. W rzeczywistości, w niektórych przypadkach otrzymuje się wzrost wydajności.

Badanie w podczerwieni ciężaru cząsteczkowego produktów otrzymanych w obecności stop-

niowo wzrastających ilości wprowadzanego regulatora nie wykazuje żadnych zmian w ilości molowej propylenu w kopolimerze (około 50%) w porównaniu z podobnymi kopolimerami wytworzonymi w nieobecności alkilocynku lub w obecności homopolimerów.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Polimeryzację prowadzi się w autoklawie na 7,5 litrów, zaopatrzoną w mechaniczne mieszadło i zewnętrzny płaszcz chłodzący. 6,5 litra ciekłego propylenu umieszczonego w autoklawie nasycy się etylenem w temperaturze -10°C , do osiągnięcia ciśnienia 5 absolutnych atm., tak, żeby osiągnąć stosunek molowy propylenu do etyleny w fazie ciekłej 97 : 3, co jest wymagane dla otrzymania kopolimeru zawierającego 50% molowych propylenu.

Następnie wprowadza się małymi porcjami roztwór węglowodorowy czterochloru wanadu razem z mieszaniną organicznych związków glinu i cynku.

W szeregu procesów polimeryzacyjnych katalizator składa się z 0,13 g VCl_4 i 0,52 g $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9)_3$.

Ilość dwumetylocynku w pojedynczych procesach podaje tablica I.

Tablica I.

$\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$ g	Lepkość istotna	Wydajność g. polimer/ g. VCl_4
—	10,8	3,600
0,25	7,1	3,500
0,50	4,2	3,500
1,00	3,4	3,350
1,50	2,1	3,250
2,50	1,2	2,900

Lepkość istotną oznaczono w temperaturze 135°C w czterohydronaftalenie.

Przykład II. Prowadząc proces jak w przykładzie I, z następującymi ilościami poszczególnych składników katalizatora

0,13 g VCl_4

0,51 g $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9)_3$

i produkt reakcji 3,77 g $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9)_3$ z 1,3 g ZnCl_2 rozpuszczony w heptanie po około 40 minutach polimeryzacji otrzymuje się 460 g poli-

meru (odpowiada to wydajności 3500 g polimeru na 1 g VC1_4), o lepkości istotnej $[\eta]$ 4,75.

Przykład III. Polimeryzację prowadzi się w autoklawie na 7,5 litra, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne i płaszcz do zewnętrznego chłodzenia. Wprowadza się 6,5 litra ciekłego propylenu i nasycy etylenem w temperaturze -10°C do ciśnienia 5 abs. atm. tak, żeby osiągnąć w mieszaninie stosunek molowy propylenu do etylenu 97 : 3, w ciekłej fazie, wymagany do otrzymania kopolimeru zawierającego 50% molowych propylenu. Następnie wprowadza się małymi porcjami roztwór węglowodorowy związku czterochloru wanadu, trójizobutyloglinu i dwuetyloksanu.

Podczas procesu utrzymuje się stałe ciśnienie przez stałe wprowadzanie etylenu. Po polimeryzacji, która trwa 40 minut, polimer wyładowuje się.

Katalizator składa się z 0,19 g VC1_4 i 0,78 g $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9)_3$. Ilość zastosowanego $\text{Cd(C}_2\text{H}_5)_2$ podana jest w tablicy II.

Tablica II.

$\text{Cd(C}_2\text{H}_5)_2$ g	Lepkość istotna	Wydajność g. polimer/ g. VC1_4
—	8,70	2,500
0,22	7,50	2,300
1,32	3,50	1,100

Lepkość istotną oznaczono w czterohydronaftaleniu w temperaturze 135°C .

Przykład IV. Polimeryzację prowadzi się w takiej samej aparaturze jak w przykładzie I. Wprowadza się 6,5 g litrów ciekłego butenu — 1 i nasycy etylenem w temperaturze -10°C do ciśnienia 2,03 abs. atm.

W tych warunkach stosunek molowy butenu — 1 do etylenu w mieszaninie w fazie ciekłej wynosi 95 : 5.

Katalizator wytwarza się bezpośrednio w autoklawie przez jednoczesne wprowadzenie małych ilości poszczególnych składników katalizatorów rozpuszczonych w heptanie w następujących ilościach:

0,30 g VC1_4 ; 1,04 g $\text{Al(izo-C}_4\text{H}_9)_3$; 1,5 g $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$.

Podczas całego procesu utrzymuje się stałe ciśnienie przez ciągle wprowadzanie etylenu. Po około 1 godzinie otrzymuje się 320 g polimeru o lepkości istotnej 2,25, oznaczonej w czterohydronaftaleniu, w temperaturze 135°C . Badanie w podczerwieni polimeru wykazuje zawartość 35% molowych butenu — 1.

Podobny proces, prowadzony w tych samych warunkach lecz w nieobecności $\text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2$ dał 355 g polimeru o lepkości istotnej 6,0.

Przykład V. W następującej tablicy podany jest skład mieszanin, warunki wulkanizacji i właściwości wulkanizowanych produktów otrzymanych z 2 kopolimerów o następujących właściwościach:

kopolimer C_{23} (etylenowo-propylenowy): $[\eta] = 3,0$ (w czterohydronaftaleniu, w temperaturze 135°C),

C_3 w % molowych = 50%

kopolimer C_{24} (etylenowo-butenowy): $[\eta] = 2,25$ (jak wyżej)

C_4 w % molowych = 35%

Mieszanina	C_{23}	C_{24}
kopolimer	części 100	100
sadza HAF	„ 50	50
siarka	„ 0,3	0,3
nadtlenek kumylu	„ —	2,6
nadtlenek III rzęd.		
butylokumylu	„ 2,0	—

Wulkanizacja w temperaturze 165° w ciągu 40 minut 30 min.

Właściwości wulkanizowanego produktu
wytrzymałość na rozciąganie

kg/cm ²	209	220
wydłużenie przy zerwaniu %	575	380
współczynnik sprężystości		
przy 300% kg/cm ²	75	156
pozostające wydłużenie		
przy 200%/%	10	12

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów etylenowo-propylenowych i etyleno-butenowych o regulowanym ciężarze cząsteczkowym w obecności katalizatora otrzymywanego przez reakcję rozpuszczalnego w węglowodorze chlo-

- rowcowanego związku metalu podgrup z grupy IV, V lub VI układu okresowego ze związkiem alkilo-metalu o metalu z grupy II lub III tego układu, znamieny tym, że kopolimeryzację prowadzi się w obecności regulatora ciężaru cząsteczkowego, składającego się ze związku metaloorganicznego o metalu z grupy I, II lub III układu periodycznego innego niż glin lub beryl lub związku tego metalu, nierozpuszczalnego w środowisku reakcji lecz zdolnego do przekształcania się w związek organometaliczny rozpuszczalny w środowisku reakcji w warunkach tworzenia się katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako regulator stosuje się organiczny związek cynku lub kadmu lub związek cynku lub kadmu nierozpuszczalny w środowisku reakcji lecz zdolny do przekształcenia w związek metaloorganiczny w środowisku reakcyjnym w warunkach tworzenia się katalizatora.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że stosuje się alkilocynk.
4. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że stosuje się chlorek cynku.
5. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że stosuje się dwuetylocynk.
6. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że stosuje się alkilokadm.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się dwuetylokadm.
8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tym, że stosunek molowy regulatora ciężaru cząsteczkowego do monomerów wynosi od $0,1 \times 10^{-5}$ do 50×10^{-5} , korzystnie od 4×10^{-5} do 12×10^{-5} .
9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tym, że proces prowadzi się w obecności katalizatora utworzonego przez reakcję czterochloru wanadu z trójizobutyloglinem.

Montecatini Società
Generale per l'Industria

Mineraria e Chimica
Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

