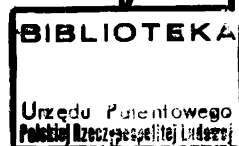




C08 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43876

b4, 1/28
Kl. 39 ~~25-01~~

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób katalitycznej polimeryzacji olefin

Patent trwa od dnia 2 kwietnia 1958 r.

Jest rzeczą wiadomą, że w obecności związków alkilometali i związków metali ciężkich można polimeryzować olefiny, zwłaszcza α — olefiny na wysokocząsteczkowe produkty podobne do sztucznych tworzyw.

Na przykład można przeprowadzić etylen do wysokocząsteczkowych plastycznych związków o średnim ciężarze cząsteczkowym do 2000000 w obecności trójetyloglinu i czterochlorku tytanu. Trójalkilki glinu są wyjątkowo aktywnymi katalizatorami.

Można je wytwarzać na drodze poprzez halogenek alkilowy glinu, działając nań sodem i wodorkiem sodowym, albo też fluorkiem sodowym.

Trójalkilki glinu mogą być również wytwarzane w sposób bezpośredni, w którym na glin działa się olefinami i wodorem, przy czym na ogół pracuje się przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

Proponowano również dodawać jako katalizatora do polimeryzacji olefin, dający się w ta-

twy sposób wytworzyć, związek eteru etylowego z trójalkiloglinem.

Przy tym nie powstają jednak polimery o charakterze tworzyw sztucznych, lecz stosunkowo niskocząsteczkowe związki. Próby stosowania takich samych związków eteru w obecności związków metali ciężkich nie doprowadziły do pozytywnych wyników, ponieważ te związki eteru na skutek ich trwałości widocznie nie są w stanie redukować związków metali ciężkich do czynnych niższych stopni wartościowości. Dlatego nie ujawniono żadnych sposobów, w których związki eteru z trójalkiloglinem. w połączeniu ze związkami metali ciężkich stosowanoby przy polimeryzacji olefin.

Stwierdzono, że olefiny, zwłaszcza α — olefiny dają się polimeryzować w obecności związku eteru z trójalkiloglinem do wysokocząsteczkowych związków, jeśli pracować przy użyciu odpowiednich związków metali ciężkich i jako związki eteru stosować związki eteru alkilowego z trójalkiloglinem.

Dalej stwierdzono, że zamiast związku eteru alkiloarylowego z trójalkiloglinem można z równym skutkiem stosować związki tego samego eteru z alkilochlorowoglinem.

Następnie stwierdzono, że polimeryzacja przebiega również korzystnie jeśli związki eteru alkiloarylowego z trójalkiloglinem stosować w mieszaninie ze związkami alkilochlorowoglinowymi tego samego eteru, przy czym stosunek tych składników w mieszaninie pozostaje bez wpływu na przebieg reakcji.

Jako związki metali ciężkich nadają się związki metali podgrupy 4 do 6 grupy układu periodycznego, zwłaszcza związków tytanu, cyrkonu, chromu, wanadu albo molibdenu.

Jako związki eteru okazały się najbardziej przydatne związki eteru z trójalkiloglinem i związki anizolu i fenetolu alkilochlorowoglinem. Do polimeryzacji zamiast czystych olefin można stosować mieszaniny olefin.

Związki eteru, które zgodnie z wynalazkiem znajdują zastosowanie, są wyjątkowymi przyspieszaczami polimeryzacji, przy czym pod względem katalitycznej aktywności są równoważne z trójalkilkami glinu wolnymi od eteru. Poza tym można je wytwarzać w sposób technicznie prostszy i znacznie szybszy aniżeli trójalkilki glinu, które otrzymuje się przy dużym nakładzie na aparaturę i znacznie dłuższym czasie. Oprócz tego wykazują one, w przeciwieństwie do wysoce niebezpiecznych pod względem palności związków alkiloglinowych tę wyższość, że nie są samozapalne, dlatego są one znacznie lepsze technicznie w użyciu.

Polimeryzacja może być prowadzona w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika jak i bez niego. W wielu przypadkach celowym jest stosować jako rozpuszczalnik ten eter, który służył do wytworzenia danego związku eteru. Po zakończonej polimeryzacji i późniejszym przerobie można eter odzyskać z minimalnymi stratami w znany sposób i zwracać go do procesu. Polimeryzację można prowadzić w temperaturze od 0° do 200°C, najkorzystniej w temperaturze 20 — 100°C.

Szybkość reakcji w wielu przypadkach jest tak duża, że proces przebiega pod ciśnieniem normalnym. Polimeryzacja może być prowadzona również pod ciśnieniem, przy czym zależnie od stężenia olefin, albo mieszanin olefin i rodzaju związku eteru lub związków metali ciężkich stosuje się ciśnienie do 500 atm.

Przykład I. Do szklanej kolby zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 3,5 l. bezwodnej

lekkiej benzyny, 8g związku anizolu z trójetyloglinem, 5 g czterochlorku tytanu i wpuszcza etylen. Mieszanina wraz ze wzrostem temperatury do 70 — 75°C zabarwia się na kolor brunatno-czarny. Dopływ etylenu reguluje się w ten sposób, aby ta temperatura nie podnosiła się więcej. Po upływie około 6 godzin, mimo silnego wciąż pochłaniania etylenu, reakcję przerywa się, zawieszinę przenosi się na nuczę filtracyjną, uwalnia od rozpuszczalników i starannie przemywa metanolem, przy czym polimer staje się zupełnie bezbarwny. Po wysuszeniu pozostaje 552 g śnieżno białego polietylenu o temperaturze topnienia 130 — 135°C i zawartości popiołu — 0,11%. Wydajność w odniesieniu do użytego etylenu wynosi około 95%.

Przykład II. Do 2 litrów bezwodnej lekkiej benzyny wprowadzono 6 g związku anizolu z trójbutyloglinem i 5 g czterochlorku tytanu w tych samych warunkach jak w przykładzie I, natomiast wpuszczono etylen pod normalnym ciśnieniem. Reakcja przebiegała nader żywo, przy czym etylen był pobierany praktycznie ilościowo. Temperaturę reakcji utrzymano w granicach 60 — 70°C. Po upływie 3 godzin przerwano reakcję przebiegającą jeszcze żywo i produkt reakcji przerabiano w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano 450 g czystego białego polimeru etylenowego o temperaturze topnienia 133 — 138°C i zawartości popiołu 0,10%.

Wydajność w przeliczeniu na użyty etylen wynosiła około 92%.

Przykład III. Do 2 litrów bezwodnej lekkiej benzyny dodano 12 g związku fenetolu z trójetyloglinem i 3 g czterochlorku tytanu w sposób wyżej opisany i wpuszczono etylen pod normalnym ciśnieniem. Temperaturę reakcji utrzymywano w granicach 70 — 75°C. Po upływie 4 godzin przerwano jeszcze żywo przebiegającą reakcję i przerabiano produkt reakcji. Otrzymano 360 g czystego, białego polietylenu o temperaturze topnienia 126 — 138°C i zawartości popiołu 0,08%. Wydajność w stosunku do użytego etylenu wyniosła 94%.

Przykład IV. Do 2 litrowego autoklawu ze stali szlachetnej, zaopatrzonego w mieszadło, włączano etylen pod ciśnieniem 6 atm., jednak przy zachowaniu tych samych warunków co w przykładzie III. Reakcja przebiegała szczególnie intensywnie w temperaturze 60°C. Polimeryzację przerwano po upływie 3 godzin i produkt reakcji przerabiano. Otrzymano 420 g polietylenu w postaci białego proszku o tempera-

turze topnienia 129 — 135°C i zawartości popiołu 0,10%.

Wydajność w stosunku do użytego etylenu wynosiła 90%.

Przykład V. Do 300 cm³ bezwodnej benzyny z uwodornienia, wprowadzono w czasie mieszania 10 g związku anizolu z trójetyloglinem i 6 g czterochloru cyrkonu. Po krótkim mieszanii mieszaninę tę przeprowadzono do 4 litrowego autoklawu z mieszałem, który uprzednio przepłukano w celu usunięcia powietrza, i w którym już znajdował się 1 litr tego samego rozpuszczalnika. Następnie wtłoczono 500 g propylenu i temperatura wzrosła do 60—70°C, przy czym zmierzone maksymalne ciśnienie wynosiło 250 atm.

Po 48 godzinach przerwano polimeryzację; manometr wykazywał jeszcze 15 atm. Po ostudzeniu autoklawu i rozprężeniu ciśnienia mieszaniny reakcyjnej otrzymano ciemną masę stałego polipropylenu, który po odfiltrowaniu rozpuszczalnika i przemyciu metanolem i wodą posiadał biały wygląd. Po wysuszeniu otrzymano około 300 g polipropylenu o temperaturze topnienia 153 — 158°C.

Przykład VI. W 5-cio litrowym autoklawie z odpornej na korozję do roztworu 11 g związku anizolu z trójbutyloglinem i 6 g czterochloru tytanu w 1 litrze bezwodnej benzyny z uwodornienia, wprowadzono 300 g propylenu. W temperaturze 65 — 75°C reakcja przebiegała bardzo szybko, przy czym temperatura podniosła się przejściowo do 90°, aby następnie powoli opaść. Po 5 godzinach otwarto autoklaw, aby stały polimer propylenowy o barwie brązowej, przerebić dalej jak w przykładzie V i wysuszyć.

Otrzymuje się czysty produkt, jeśli oczyszczony jak wyżej surowy produkt poddać na gorąco działaniu kwasu solnego, a po wyekstrahowaniu eterem z powrotem większą ilością metanolu.

Otrzymano 221 g białego polipropylenu o temperaturze topnienia 158°C.

Przykład VII. Do mieszaniny 20 g związku anizolu z trójbutyloglinem i 8,5 g czterochloru tytanu, po rozcieńczeniu 300 cm³ bezwodnej benzyny z uwodornienia dodaje się w 1 litrowym autoklawie 200g α -butylenu. Po ogrzaniu i wymieszaniu mieszaniny reakcyjnej rozpoczyna się spontaniczna reakcja. Temperaturę utrzymywano w granicach 80—90°C i czas trwania reakcji wynosił 8 godzin. Po obróbce polimeru zgodnie z poprzednimi przykładami otrzymuje się 58 g czystego, białego polibutenu o temperaturze topnienia 115 — 120°C.

Przykład VIII. W 2 litrowej kolbie z trzema szybkami zaopatrzonej w mieszało, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, do roztworu 65 g α -heksenu w 100 g bezwodnego heksenu dodaje się kolejno 20 g związku anizolu z trójetyloglinem i 4,5 g czterochloru tytanu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia i w tej temperaturze utrzymuje się ją w ciągu 6 — 8 godzin. Po obróbce kwasem solnym i metanolem odparowuje się do sucha.

Osiąga się 60%-ową wydajność, obliczoną w stosunku do czystego α -heksenu.

Przykład IX. Do 1 litrowej kolby z trzema szybkami, zaopatrzonej w mieszało, termometr i dwa krany doszlifowane, wprowadza się 350 cm³ ciężkiej benzyny, 1,5 g — związku fenetolu z chlorodwuetiologlinem oraz 0,3 g czterochloru tytanu i wpuszcza etylen. Mieszanina natychmiast zabarwia się na kolor brunatnoczarny. Przy tym temperatura szybko podnosi się do 50°C. Po upływie około 3 1/2 godziny reakcję przerywa się pomimo, silnego dalszego poboru etylenu, zawieszinę odsącza się na nuczyci filtracyjnej i przerywa metanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się 25 g białego, czystego polietyleny.

Wydajność — około 95% w odniesieniu do zużytego etylenu. Temperatura topnienia 130 — 135°C.

Przykład X. Do 0,5 litra bezwodnej ciężkiej benzyny wprowadzono 2 g związku anizolu z bromodwubutyloglinem i 1 g czterochloru tytanu w tych samych warunkach, jak w przykładzie IX i natychmiast wpuszczono etylen pod normalnym ciśnieniem. Reakcja przebiegała nader żywo, przy czym etylen był pobierany praktycznie ilościowo. Temperatura reakcji wynosiła 60°C. Po 4 godzinach reakcję przerwano i produkt reakcji przerobiono w sposób opisany w przykładzie IX. Otrzymano 90 g czystego białego polietyleny o temperaturze topnienia 130—135°C.

Przykład XI. W 2 litrowym autoklawie ze stali szlachetnej, zaopatrzonym w mieszało do 100 cm³ bezwodnej benzyny z uwodornienia dodano 5 g związku anizolu z chlorodwuetiologlinem i 3 g czterochloru cyrkonu. Po krótkim mieszanii do mieszaniny tej wprowadzono 500 cm³ rozpuszczalnika i 250 g propylenu. Temperatura podnosiła się do około 70°C, przy czym zaobserwowano wzrost ciśnienia do 20 atm.

Po 45 godzinach polimeryzację przerwano i po oziębieniu autoklawu i rozprężeniu mieszaniny reakcyjnej ciemną masę stałego polipropy-

lenu poddano starannemu oczyszczeniu. Przemysłowano metanolem i wodą tak długo, aż polimer osiągnął biały wygląd. Wyszuszony produkt składał się z 120 g czystego polipropylenu o temperaturze topnienia 155°C.

Przykład XII. Do 1 litrowej kolby z trzema szybkami, zaopatrzonej w mieszadło, termometr, zawór wlotowy i wylotowy wprowadzono 300 cm³ bezwodnej ciężkiej benzyny, 0,8 g związku fenetolu z trójetyloglinem, 0,6 g związku anizolu z chlorodwuetyloglinem, i 0,3 g czterochlorku tytanu przy jednoczesnym wpuszczeniu etylenu. Mieszanina natychmiast przybrała barwę ciemnobrunatną i spolimeryzowany etylen osiadał w postaci proszku. Przy tym temperatura szybko podniosła się do 60°C. Po upływie 4 godzin reakcję przerwano i otrzymany jeszcze ciemny polimer przerobiono na czysty, biały produkt jak w przykładzie IX — XI. Otrzymano 30 g czystego polimeru etylenowego o temperaturze topnienia 130 — 133°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej polimeryzacji olefin, zwłaszcza α -olefin, w obecności związków

eteru z trójalkiloglinem, znamieny tym, że proces prowadzi się przy jednoczesnej obecności związków metali ciężkich 4 — 6 podgrupy układu periodycznego, jak $TiCl_4$, $ZrCl_4$, a jako związki eteru stosuje się związki eteru alkiloarylowego z trójalkiloglinem albo związki eteru alkiloarylowego z alkilochlorowcoglinem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że etery trójalkiloglinowe związki eteru alkiloarylowego z trójalkiloglinem stosuje się w mieszaninie ze związkami eteru alkiloarylowego z alkilochlorowcoglinem.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze 0—200°C, zwłaszcza w temperaturze 20°C — 100°C.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem normalnym albo pod ciśnieniem do 500 atm.

VEB Leuna — Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy