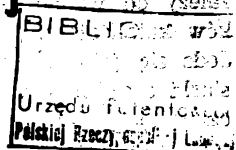


cost 3/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44742

Kl. 39

B4, 3/04

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób katalitycznej polimeryzacji α — olefin zwłaszcza etylenu

Patent trwa od dnia 26 lutego 1959 r.

Pierwszeństwo: 29 stycznia 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wiadomo, że α — olefiny, zwłaszcza etylen można polimeryzować do produktów wysoko-cząsteczkowych o charakterze tworzyw sztucznych w obecności alkiloglinu albo halogenków alkiloglinowych i związków metali ciężkich 4 do 6 podgrupy układu periodycznego, w temperaturach normalnych i podwyższonych i przy normalnym i podwyższonym ciśnieniu. Z tak samo dobrym wynikiem można stosować zamiast alkiloglinu albo halogenków alkiloglinowych także związki eteru z alkiloaryloglinem.

Średni ciężar cząsteczkowy polimerów otrzymywanych w ten sposób zależy w decydującym stopniu od stosunku molowego związku alkiloglinowego zastosowanego jako katalizatora i związku metalu ciężkiego. Jeżeli jako katalizator polimeryzacji stosuje się mieszaninę np. chlorek dwuetyloglinu i czterochlorek tytanu, wówczas konieczne jest dobranie stosunku molowego tych składników między 1:1 i 1:0,6 w celu otrzymania polimerów dających się łatwo przerabiać o dobrych właściwościach termopla-

stycznych. Małe odchylenia od tego stosunku, które mogą być wywołane na przykład przez niewielkie zanieczyszczenia rozpuszczalnika, powodują silne wahania średniego ciężaru cząsteczkowego otrzymanego polimeru.

Szybkość reakcji a w związku z tym ilości polimeru otrzymane w jednostce czasu zależą w pierwszym rzędzie od absolutnego stężenia katalizatora.

Podczas gdy wydajność polimeru jest mniej więcej proporcjonalna do stężenia katalizatora, średni ciężar cząsteczkowy określony jest zasadniczo stosunkiem obydwu składników katalizatora. Jeżeli więc chce się podwyższyć szybkość polimeryzacji, wówczas trzeba dodać dalszą pewną ilość katalizatora, przy czym obydwa składniki katalizatora pozostają w tym samym stosunku molowym. Stwierdzono, że można bez dodatkowego doprowadzania dalszych ilości katalizatora znacznie podwyższyć szybkość polimeryzacji a tym samym wyda-

ność czasowo - przestrzenną polimeru, jednocześnie otrzymując polimery, których średni ciężar cząsteczkowy w dużo mniejszym stopniu zależy od wahań stosunku molowego składników katalizatora, jeżeli do układu katalizatora doda się jako aktywatora organiczne związki sarkiny o ogólnym wzorze I, w którym R_1 do R_4 oznaczają jednakowe albo różniące się między sobą alifatyczne reszty węglowodorowe, jak resztę metylową, etylową albo propylową, albo też związki o ogólnym wzorze II, w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru lub dowolne alifatyczne reszty węglowodorowe, a Ar dowolną aromatyczną resztę węglowodorową.

Okazało się przy tym, że wymienione aktywatory mogą zastąpić w szerokim zakresie składową glinoorganiczną tak, że optymalny stosunek molowy np. alkiloglinu do halogenku metalu ciężkiego przy dodatku aktywatorów według wynalazku leży między 1:3,5 i 1:1,5 (patrz przykłady IV - XI).

Przy otrzymaniu dotychczasowego stosunku molowego otrzymuje się polimery z nadzwyczaj silnie podwyższoną zredukowaną lepkością (patrz przykłady I - III), a tym samym produkty, które za pomocą dotychczasowych urządzeń do przerabiania nie dają się przerabiać albo tylko nadzwyczaj ciężko.

Aktywator stosuje się korzystnie w takiej samej ilości jak halogenek metalu ciężkiego, jednak można go stosować także w innych ilościach, przy czym optymalną ilość należy każdorazowo ustalić empirycznie.

Polimeryzację można prowadzić zarówno w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika jak też w jego nieobecności. Przy stosowaniu związków eteru jako katalizatorów w wielu przypadkach korzystnie jest zastosować jako rozpuszczalnik taki eter, który służył do wytworzenia danego związku eteru. Eter można odzyskać według znanych metod z małymi stratami i zawrócić do procesu. Polimeryzację można przeprowadzać w granicach temperatur od 0 do 200°C, korzystnie między 20 - 100°C.

Szybkość reakcji jest tak wielka, że proces przebiega pod normalnym ciśnieniem. Polimeryzacja może jednak nastąpić pod ciśnieniem, przy czym w zależności od stężenia olefinu albo mieszaniny olefin i struktury związku metaloorganicznego albo związku metalu ciężkiego, można stosować ciśnienia do 500 atmosfer i powyżej. Korzystnie pracuje się przy ciśnieniu normalnym albo przy ciśnieniach do 50 atmosfer.

Zaletą sposobu według wynalazku, obok znacznego podwyższenia szybkości polimeryzacji, która w porównaniu z dotychczasowym sposobem jest prawie dwukrotnie większa, jest wyrównanie silnych odchyłeń średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru, co pozwala na otrzymywanie polimerów o niezmiennych właściwościach fizycznych. Tak np. zredukowana lepkość polimerów wytwarzanych znanym sposobem wykazała wartości różniące się od siebie, podczas gdy przy stosowaniu aktywatorów według wynalazku przy równoczesnym zastosowaniu składowych katalizatora w stosunku molowym między 1:3,5 i 1:1,5 tego rodzaju odchylenia stwierdzono w daleko mniejszym stopniu.

Przykład I. W kolbie z trzema szyjkami o pojemności 1 litra, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i dwa krany szlifowane umieszczono 300 cm³ benzyny lekkiej, 0,6 cm³ trójetyloglinu, 1,0 cm³ siarczku dwuizopropylowego i 0,4 cm³ czterochlorku tytanu wprowadzając przy tym etylen. Mieszanina zabarwiła się natychmiast na brązowo, a etylen zaczął polimeryzować. Temperaturę utrzymywano przy 65°C. Po około 5 godzinach przerwano reakcję, a mieszaninę reakcyjną po zadaniu metanolem odsączono na nūczy i następnie dokładnie przemyto metanolem. Po wysuszeniu pozostało 42 g białego czystego polietylenu. Odpowiada to wydajności 95% w odniesieniu do użytego etylenu. Temperatura topnienia polimeru wynosiła 130 - 135°C, zredukowana lepkość 61.

Bez dodatku aktywatora przy dwukrotnie dłuższym czasie reakcji w takich samych warunkach powstało tylko 33,5 g polimeru. Zredukowana lepkość tego polimeru wykazywała mniejszą wartość niż 9,3.

Przykład II. Do 500 cm³ bezwodnej benzyny lekkiej wprowadzono jak w przykładzie I 0,7 cm³ trójetyloglinu, 0,6 cm³ siarczku dwupentylowego - (3) i 0,4 cm³ czterochlorku tytanu i natychmiast wprowadzono etylen pod ciśnieniem normalnym. Temperaturę reakcji utrzymywano przy 65°C. Reakcja przebiegała przy tym nadzwyczaj żywo, tak, że praktycznie etylen przereagował ilościowo. Po 4 godzinach reakcję przerwano a produkt reakcji przerobiono według przykładu I. Otrzymano 44 g czystego, białego polietylenu, o temperaturze topnienia 130 - 138°C. Lepkość zredukowana wynosiła 47,6.

Przy nieobecności aktywatora przy dwukrotnie dłuższym czasie reakcji otrzymano tylko

33 g polimeru. Zredukowana lepkość tego polimeru wykazywała mniejszą wartość niż 1,4.

Przykład III. Do kolby z trzema szyjkami, o pojemności 1 litra wyposażonej w mieszadło, termometr, zawory wprowadzające i wyprowadzające gaz wprowadzono 300 cm³ bezwodnej benzyny lekkiej, 0,6 cm³ trójetylologlinu, 0,6 cm³ tiofenetolu i 0,4 cm³ czterochlorku tytanu, wprowadzając przy tym etylen. Mieszanina przybrała zabarwienie ciemnobrazowe, a wprowadzony etylen zaczął natychmiast polimeryzować. Przez ogrzewanie utrzymywano temperaturę 65°C. Po 5 godzinach reakcję przerwano, a otrzymany jeszcze ciemny polimer przerobiono według przykładu I. Otrzymano 45 g czystego polimeru etylenu, o temperaturze topnienia 130 – 133° i zredukowanej lepkości równej 19.

W nieobecności tioeteru reakcja przebiegała znacznie wolniej, a zredukowana lepkość wynosiła 9.

Przykład IV. Do 600 cm³ bezwodnej benzyny lekkiej wprowadzono, jak opisano w poprzednich przykładach, 0,2 cm³ trójetylologlinu, 0,5 cm³ siarczku dwupentylowego – (3) 0,5 cm³ czterochlorku tytanu oraz etylen pod normalnym ciśnieniem. Temperatura reakcji wzrosła szybko do 65°C; polimeryzacja przebiegała przy tym bardzo gwałtownie. Po czterech godzinach proces przerwano, a produkt reakcji przerobiono jak w przykładzie I. Otrzymano 80 g czystego, białego polietylenu o temperaturze topnienia 130 – 133°C. Zredukowana lepkość wynosiła 1,6. Bez dodatku siarczku w tym samym czasie reakcji i w tych samych warunkach otrzymano tylko 62 g polimeru. Zredukowana lepkość tego polimeru wykazywała mniejszą wartość niż 1,1.

Przykład V. Do 600 cm³ bezwodnej benzyny lekkiej wprowadzono 0,3 cm³ chlorku dwuetyloglinu, 0,5 cm³ siarczku dwuizopropylowego, 0,5 cm³ czterochlorku tytanu przepuszczając przy tym etylen. Reakcja przebiegała przy 65°C bardzo gwałtownie, tak że etylen praktycznie przereagował ilościowo. Po 4 godzinach reakcję przerwano, a produkt reakcji przerobiono według przykładu I. Otrzymano 45 g białego, czystego polietylenu o temperaturze topnienia 135 – 138°C. Zredukowana lepkość wynosiła 4,6.

Przykład VI. Do 600 cm³ bezwodnej benzyny lekkiej wprowadzono 0,2 cm³ trójetylologlinu, 0,5 cm³ siarczku dwu – izopropylowego i 0,5 cm³ czterochlorku tytanu, jak to opisano w powyższych przykładach. Etylen wprowadzono pod

ciśnieniem normalnym i utrzymywano temperaturę 65°C. Polimeryzacja przebiegała tak szybko, że etylen praktycznie przereagował ilościowo. Po 4 godzinach reakcję przerwano, a produkt przerabiano dalej jak w przykładzie I. Otrzymano 40 g czystego białego polimeru o temperaturze topnienia 135 – 138°C. Zredukowana lepkość wynosiła 3,6. Polimer otrzymany w tych samych warunkach bez stosowania siarczku dwuizopropylowego posiadał zredukowaną lepkość 1,1.

Przykład VII. Do kolby z trzema szyjkami o pojemności 1 litra zaopatrzonej w mieszadło, termometr, zawory wprowadzające i wyprowadzające gaz wprowadzono 0,4 cm³ związku eteru z trójetyloloanizologlinem, 0,5 cm³ siarczku dwuizopropylowego i 0,5 cm³ czterochlorku tytanu, przepuszczając przy tym etylen. Temperaturę ustalono na 65°C, przy czym polimeryzacja etylenu przebiegała od razu szybko. Po 4 godzinach reakcję przerwano. Otrzymano 45 g polimeru o temperaturze topnienia 135 – 138°C. Zredukowana lepkość wynosiła 14,8. Polimer otrzymany w tych samych warunkach bez stosowania siarczku dwuizopropylowego posiadał zredukowaną lepkość 11,8.

Przykład VIII. Do 500 cm³ bezwodnej benzyny lekkiej wprowadzono w warunkach jak w przykładzie VII 0,2 cm³ trójetylologlinu, 0,5 cm³ tiofenetolu i 0,5 cm³ czterochlorku tytanu. Utrzymywano temperaturę 65°C. Polimeryzacja przebiegała tak szybko, że etylen praktycznie przereagował ilościowo. Po 4 godzinach polimeryzacji przerabiano mieszaninę jak w przykładzie I. Otrzymano 53 g czystego białego polietylenu o temperaturze topnienia 135 – 138°C. Zredukowana lepkość wynosiła 6,1 a dla polimeru otrzymanego w tych samych warunkach w nieobecności tioeteru tylko 1,5.

Przykład IX. Do autoklawu ze stali szlachetnej z mieszadłem o pojemności 2 litrów wtłoczono etylen pod ciśnieniem 6 atmosfer zachowując takie same warunki jak w przykładzie IV. Reakcja przebiegała przy 60° bardzo gwałtownie. Polimeryzację przerwano po 3 godzinach, a produkt reakcji przerobiono jak wyżej. Otrzymano 220 g czystego białego polietylenu, o temperaturze topnienia 135°C i zredukowanej lepkości 1,8.

Przykład X. Do autoklawu ze stali odpornej na korozję z mieszadłem, o pojemności 5 litrów zawierającego roztwór 1 cm³ chlorku dwubutyloglinowego, 2,5 cm³ czterochlorku tytanu i 2

cm³ siarczku dwu-izopropylowego w 1 litrze bezwodnej benzyny lekkiej wtłoczono około 300 g propylenu. W temperaturze 65–75°C reakcja przebiegała nadzwyczaj szybko, przy czym temperatura przy ciśnieniu maksymalnym 20 atmosfer wzrosła przejściowo do 90°C. Po 5 godzinach autoklaw otwarto, a stały, na brązowo zabarwiony polipropylen uwolniono od resztek katalizatora przez przemycie metanolem i wodą. Po wysuszeniu pozostało 221 g białego polipropylenu o temperaturze topnienia 158°C.

Przykład XI. Mieszaninę wytworzoną jak w poprzednich przykładach składającą się z 2 cm³ trójetyloglinu, 5 cm³ czterochlorku tytanu i 4 cm³ siarczku dwupentylowego — (3) rozcieńczono 300 cm³ bezwodnej benzyny lekkiej i zadano w autoklawie o pojemności 1 litra 200 g α — butylenu. Po ogrzaniu i zmieszaniu mieszaniny nastąpiła spontaniczna reakcja. Utrzymywano temperaturę 70 — 80°C, a czas reakcji wynosił około 8 godzin. Po następującej po tym przeróbce polimeru według poprzednich przykładów, otrzymano 62 g czystego polibutylenu o temperaturze topnienia 115 — 120°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej polimeryzacji α — olefin, zwłaszcza etylenu, w obecności alkiloglinu albo halogenków alkiloglinowych, albo związków eteru z alkilcaryloglinem i zwią-

ków metali ciężkich 4 do 6 podgrupy układu periodycznego w temperaturze normalnej albo podwyższonej, pod zwykłym albo podwyższonym ciśnieniem, znamienny tym, że do układu katalizatora dodaje się jako aktywatora organiczne związki siarki o ogólnym wzorze I, w którym R₁ do R₄ mogą być jednakowymi albo różnymi alifatycznymi resztami węglowodorowymi jak resztą metylową, etylową albo propylową, albo związki siarki o ogólnym wzorze II, w którym R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru lub dowolną alifatyczną resztę węglowodorową, a Ar dowolną aromatyczną resztę węglowodorową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że aktywator dodaje się w takiej samej ilości jak ilość związku metalu ciężkiego znajdującego się w katalizatorze.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturach 20 — 100°C.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem normalnym albo przy ciśnieniach do 50 atmosfer.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kaniński
rzecznik patentowy

