



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 11. V. 1963 (P 101 552)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 1. III. 1965

Kl. 39 ^{64, 1/88} ~~39, 25/81~~

MKP C 081 ^{64, 1/88}

UKD

Współtwórcy wynalazku: doc. mgr inż. Józef Obłój i mgr inż. Tadeusz Zawada

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wydzielania z roztworów i oczyszczania kopolimerów dwu- - i trójskładnikowych oraz stereoregularnych polimerów

1

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania i wydzielania z roztworów wysokocząsteczkowych kopolimerów trójskładnikowych np. etylenu i propylenu ze związkami o dwóch podwójnych wiązaniach, wreszcie stereoregularnych polidienów i kopolimerów otrzymywanych przy użyciu katalizatorów metaloorganicznych. Sposób otrzymywania omawianych polimerów i kopolimerów polega zasadniczo na poddaniu polimeryzacji monomerów dienów lub mieszanin olefin, względnie olefin albo mieszanin α -olefin z dienami w roztworze węglowodorów, korzystnie aromatycznych, lub ich mieszanin z alifatycznymi, w obecności układu katalitycznego utworzonego ze związków halogenoalkiloglinowych lub alkiloglinowych oraz halogenków, alkoksylalogenków względnie związków kompleksowych metali takich jak wanad, tytan, kobalt, nikiel.

W wyniku polimeryzacji otrzymuje się roztwory polimerów i kopolimerów w węglowodorach o stężeniu dochodzącym do 10% wagowych.

Otrzymany produkt można oddzielić od rozpuszczalnika przez odparowanie rozpuszczalnika lub przez destylację z parą wodną. Stosowany jest sposób traktowania roztworów alkoholem metylo-
wym lub octanem względnie ich mieszaniną (opisy patentowe polskie nr nr: 44488, 44198, 44489), przy czym związki te stosowane są z reguły w nadmiarze.

We wszystkich wymienionych sposobach nieprze-

2

reagowane resztki katalizatorów pozostają w produkcie. Ponadto otrzymuje się produkt w postaci bezkształtnych brył, co stwarza poważne trudności i utrudnia prowadzenie procesu zwłaszcza w skali technicznej.

Wiadomo, że dla polepszenia własności fizykochemicznych takich kopolimerów należy je oczyścić od pozostałości katalizatora. Pożądanym jest produkt o niskiej zawartości popiołu około 0,05%, sam popiół ponadto winien zawierać minimalne ilości metali ciężkich.

Znane są sposoby oczyszczania polegające na przemywaniu roztworów kopolimerów etylenowo-propylenowych w rozpuszczalniku wodnymi roztworami kwasów mineralnych (opisy patentowe polskie nr nr 44198, 44488, 44126). Sposoby te wymagają stosowania zbyt rozcieńczonych roztworów polimerów, co powoduje konieczność operowania dużymi ilościami roztworu i powiększenia wymiarów aparatury oraz prowadzenia procesów przemywania i wydzielania polimerów w oddzielnych aparatach.

Z ogólnie dostępnych danych wynika, że połączenie procesu koagulacji i przemywania od pozostałości katalizatorów nie dawało korzystnych rezultatów. Wiadomo, że wstępnym niezbędnym warunkiem właściwego wytrącenia (koagulacji) jest wzajemne nieograniczone mieszanie się cieczy użytej do koagulacji i substancją służącą jako rozpuszczalnik polimeru. W toku badań nad sposobami

wydzielania i oczyszczania stwierdzono, że dla prawidłowego przebiegu procesu koagulacji konieczna jest praca w środowisku bezwodnym. Obecność wody utrudnia lub wręcz uniemożliwia wydzielanie polimeru w postaci polidispersyjnej niezbędnej do dalszego oddzielania koagulatów od cieczy np. na sicie wibracyjnym. Wymienione trudności występują zwłaszcza przy próbach koagulacji metanolem, ponieważ obecność wody prowadzi nieuchronnie do utworzenia się dwu faz metanol—woda, węglowodór—metanol, co z kolei uniemożliwia wymycie resztek katalizatora, oraz powoduje zlepianie się cząsteczek koagulatów i powstawanie lepkiej bryły koagulatów, uniemożliwiającej dalsze operacje technologiczne jak np. sączenie itp.

Próby koagulacji z zastosowaniem układu alkoholu metylowego — nasycone węglowodory alifatyczne, na przykład heptan, nie dały pozytywnych rezultatów. Najdogodniejszym okazał się układ alkohol metylowy — węglowodór aromatyczny, np. benzen lub toluen.

Stwierdzono, że dla uzyskania dobrych wyników niezbędne jest dodawanie alkoholu metylowego porcjami, przy intensywnym mieszaniu, do roztworu substancji koagulowanej. Temperaturę utrzymuje się w granicach 20—50 °C. Bardzo dobre wyniki uzyskano stosując alkohol metylowy w ilości 10—30% licząc na objętość użytego roztworu. Już dodatek 10% objętościowych alkoholu metylowego powoduje wytrącenie się polimerów w postaci polidispersyjnej ułatwiającej wymycie pozostałości katalizatorów. Stosując dekantację i oddzielając górną warstwę zawierającą węglowodór aromatyczny, metanol, pozostałości pokatalizacyjne, zaś wydzielony polimer traktując dalszą porcją alkoholu metylowego można uzyskać bardzo korzystne zmniejszenie ilości alkoholu metylowego niezbędnej do wydzielania i przemycia koagulatów.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jeżeli prowadzić koagulację roztworu polimeru w węglowodorze aromatycznym za pomocą alkoholu metylowego z dodatkiem pewnej minimalnej ilości odpowiedniego kwasu niezbędnej do związania grup zasadowych składników katalizatora, to pozostałości pokatalizacyjne pozostają w roztworze, zaś wydzielony polimer zawiera jedynie nieznaczną ich część. Użyte kwasy, jak również ich sole z metalami — składnikami katalizatora winny być rozpuszczalne w mieszaninie metanol — węglowodór aromatyczny. Warunkowi temu odpowiadają np. metanolowy roztwór chlorowodoru, kwas siarkowy, kwasy organiczne jak kwas octowy, kwas toluensulfonowy, kwaśny ester alkoholu metylowego itp. Stwierdzono, że ciężar drobinowy koagulowanego produktu ma wyraźny wpływ na proces koagulacji. I tak produkty o zbyt niskim ciężarze drobinowym $M = 50.000$ wydzielają się w formie łatwo zbrylających się kleistych agregatów. W tym przypadku ilość niezbędna do wydzielania alkoholu metylowego jest większa.

Ogólnie wiadomo, że dla otrzymania wulkanizatorów o dobrych właściwościach fizyko-chemicznych surowe kopolimery etylenowopropylenowe miesza się na walcach z wypełniaczami aktywnymi takimi jak: soda aktywna czy krzemionka, w ilości do

50% wagowych. Mając to na uwadze stwierdzono dość nieoczekiwanie, że jeżeli wymieszać roztwór polimeru w węglowodorze aromatycznym z odpowiednimi ilościami stosowanych wypełniaczy aktywnych, to koagulacja tak przygotowanej zawiesiny powoduje dokładne wymieszanie się wypełniacza aktywnego z polimerem, przeciwdziała zlepianiu się regularnych agregatów koagulatów, oraz co bardzo istotne, czyni operację mieszania kauczuku z wypełniaczem na walcach zbędną. Ponadto wulkanizaty tak przygotowanych mieszanek wykazują lepsze własności fizyko-mechaniczne. Dodać należy, że otrzymane tym sposobem granulki koagulatów, zawierającego wypełniacze można z łatwością suszyć na znanych w przemyśle urządzeniach.

Sposób wg wynalazku pozwala przeprowadzić obie operacje to jest koagulację kopolimerów oraz ich przemycie od katalizatora równocześnie w jednej aparaturze. Według tego sposobu polimer koaguluje w postaci polidispersyjnej — łatwo podlegającej równoczesnemu wymywaniu od resztek katalizatora. Sposób ten ponadto pozwala równocześnie oddzielić rozpuszczalne niskocząsteczkowe polimery od wysokocząsteczkowych, gdyż w pierwszej kolejności wypadają z roztworu produkty wysokocząsteczkowe.

Sposób wg wynalazku pozwala na zastosowanie roztworów wyjściowych o koncentracji polimeru od 10% wagowych.

Przykład 1. Do 1500 ml roztworu zawierającego 6,5 g kopolimeru etylenowopropylenowego w 100 ml toluenu otrzymanego przez polimeryzację mieszaniny propyleny z etylenem w stosunku molowym 2:1 w obecności kompleksu katalizacyjnego w skład którego wchodzi związek wanadu i związek alkiloglinowy, dodaje się kroplami 3,5% roztwór chlorowodoru w metanolu w ilości 10 ml. Następnie przy intensywnym mieszaniu dodaje stopniowo 250 ml metanolu i po dodaniu całości wstrzymuje mieszanie, dekantuje wydzielony polimer i dodaje jeszcze 150 ml metanolu. Wydzielony polimer ma postać agregatów dających się łatwo rozdzielić od roztworu ogólnie stosowanymi metodami. Zawartość popiołu w suchym produkcie wynosi 0,02%. Popiół praktycznie zawiera jedynie ślady wanadu.

Przykład 2. Roztwór kopolimeru jak w przykładzie 1 zadaje się dyspersją 20 g krzemionki aktywnej w 200 ml toluenu, dodaje roztwór 5 g kwasu benzenosulfonowego w 50 ml metanolu i koaguluje jak w przykładzie 1. Wydzielony produkt w postaci proszku suszy się w suszarce fluidalnej. Zawartość popiołu wynosiła 0,10%, przy czym popiół praktycznie nie zawierał wanadu.

Przykład 3. Roztwór kopolimeru trójskładnikowego w benzenie, zawierającego w swym składzie etylen, propylen, cyklopentadien, o stężeniu 50g/100 g benzenu w ilości 1500 ml zadaje się 10 ml kwasu octowego lodowatego i koaguluje terpolimer wkraplając wolno przy intensywnym mieszaniu 300 ml metanolu. Wydzielony terpolimer dekantuje się, zalewa 100 ml metanolu, sący i suszy. Produkt suchy, barwy białej, zawiera 0,01% popiołu składającego się głównie z Al_2O_3 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielenia z roztworów i oczyszczania kopolimerów dwu- i trójskładnikowych oraz stereoregularnych polimerów otrzymanych pod niskim ciśnieniem przy użyciu katalizatorów metaloorganicznych, **znamienny tym**, że do roztworu kopolimeru w węglowodorze aromatycznym lub w mieszaninie węglowodorów aromatycznych z alifatycznymi dodaje się wypełniacz aktywny a zwłaszcza sadzę lub krzemionkę i jednocześnie w tej samej operacji oczyszcza

się od pozostałości pokatalitycznej przez dodanie bezwodnego alkoholu metylowego lub mieszaniny alkoholu metylowego z rozpuszczalnikiem aromatycznym z dodatkiem bezwodnego kwasu mineralnego lub organicznego, względnie kwaśnych estrów.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do oczyszczania kopolimerów od pozostałości pokatalitycznych stosuje się bezwodny metanol lub mieszaninę metanol-rozpuszczalnik aromatyczny w ilości 10—30% metanolu do roztworu polimeru.