

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49 636

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszony 12. V. 1962 (P 98 848)

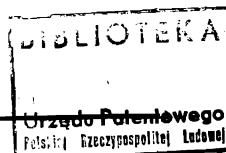
Pierwszeństwo 16. V. 1961 Włochy

Opublikowano: 24. IV. 1965

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

MKP C 08 f

UKD



Współtwórcy wynalazku: Luciano Luciani, Pierro Manaressi, Silvio Bianchi

Właściciel patentu: Montecatini Societa Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób oczyszczania i stabilizowania wysokocząsteczkowych krystalicznych polimerów olefin

1

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania i stabilizowania polimerów olefin, które można otrzymać za pomocą stereospecyficznych katalizatorów.

Stereospecyficzne lub koordynujące katalizatory składają się głównie z produktu reakcji związku metaloorganicznego ze związkiem metalu przejściowego i chociaż za pomocą tych aktywnych układów katalitycznych można otrzymywać wysoką wydajność polimerów, zawierających minimalne ilości pozostałości katalitycznej, pewna ilość związku metalu, stosowanego jako katalizator pozostaje w końcowym polimerze i znajduje się ją w popiele. W dodatku podczas różnych operacji przy wytwarzaniu i obróbce polimerów (o ile nie stosuje się odporne go na korozję urządzenia), ślady związków metali (na przykład żelaza) pochodzących z korozji naczynia reakcyjnego, przechodzą do polimeru. Reakcja pozostałości katalizatora z wodą lub ze związkami zawierającymi czynny wodór wywołuje powstawanie środowiska kwaśnego, które może powodować korozję części z metalu.

Obecność takich pozostałości w polimerze powoduje tworzenie się popiołu i nawet, gdy zawartość jego zmniejszy się do wartości dopuszczalnych (na przykład poniżej 0,1% wagowo) przez stosowanie układów katalitycznych o bardzo wysokiej aktywności lub przez odpowiednią obróbkę polimerów, pozostaje metaliczna pozostałość, która wskutek jeszcze nie wyjaśnionego mechanizmu, powoduje nie trwałość polimeru w czasie (na przykład obniżenie

2

jego odporności na ciepło, światło i utlenianie) prowadząc do odbarwienia polimeru. Skutki tych pozostałości utrzymują się w pewnym zakresie nawet w obecności znanych stabilizatorów, takich jak „stabilizatory barwienia” („staining stabilizers”).

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania i stabilizowania wysokocząsteczkowych krystalicznych polimerów olefin przez przemycanie polimerów w nieobecności powietrza i wody alkoholowymi roztworami alkoholalanu wytworzonego z alifatycznego alkoholu wielowodorotlenowego i metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, w ilości takiej, żeby co najmniej zubożenić wolne kwasy pochodzące z rozkładu katalizatora i działać jako czynnik oczyszczający i stabilizujący.

Przykładem alkoholi stosowanych jako rozpuszczalniki alkoholalanów są alkohole alifatyczne zawierające 1—10 atomów węgla, alifatyczne glikole, glicerol, najkorzystniejsze są niższe jednowodorotlenowe alkohole takie jak metanol, izopropanol.

Jako alkoholany wielowodorotlenowych alkoholi można wymienić te, w których jeden lub kilka atomów wodoru w grupach hydroksylowych jest podstawiony metalem alkalicznym lub ziem alkalicznych, takie jak glikolan jednosodowy ($\text{NaO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), glikolan dwusodowy, propylenoglikolan jedno- i dwusodowy, glicerynian jedno-, dwu- i trójsodowy, oraz odpowiednie związki litu, potasu i wapnia. Związki te można wytwarzać przez reakcję metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicz-

nych albo stężonego wodorotlenku tych metali z wielowodorotlenowym alkoholem. Do oczyszczania polimerów sposobem według wynalazku nie jest potrzebne stosowanie tych alkoholów w stanie czystym i można w praktyce stosować nawet ich roztwory z nadmiarem wielowodorotlenowego alkoholu.

Alkohol metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych stosuje się co najmniej w ilości chemicznie równoważnej w stosunku do ilości wolnych kwasów powstających wskutek reakcji katalizatora z alkoholem. Korzystnie stosuje się nadmiar 1—10-krotny.

W ten sposób można zasadniczo zmniejszyć korozję metalicznych części urządzenia.

Obecność pewnych reszkowych ilości alkoholu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w końcowym polimerze jest korzystna. Zapobiega lub w wysokim stopniu zmniejsza zmianę zabarwienia w obecności „stabilizatora barwienia”. Alkohol można również dodać przed suszeniem w postaci roztworu.

Alkohol alkoholu wielowodorotlenowego stosuje się w tym celu w ilości 0,005—1% wagowo w stosunku do polimeru korzystnie 0,01—0,5%. Ilości te zależą od rodzaju polimeru.

Te same sposoby postępowania można stosować, gdy wolne kwasy utworzone z rozkładu katalizatora zubożają się według innej metody. W tym przypadku jednakże należy usunąć z polimeru (za pomocą starannego przemywania alkoholem) wszelkie ślady składników alkalicznych. Również wtedy dodawanie alkoholu metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych daje wspomniane już korzyści odnośnie stabilności i zabarwienia gotowego produktu.

Zmniejszenie zabarwienia produktów otrzymuje się również przez oczyszczanie polimerów w warunkach wyżej opisanych z następującymi przeciwutleniaczami zamiast 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-p-krezolu:

Agerit Superlite (produkt handlowy Vanderbilta) 2,2'-metyleno-bis-(4-metylo-6-III-rzęd. butylo-fenol)-laurylotiodwupropionian oraz z opisanymi w następujących przykładach.

Przykład I. 300 g glikolu etylenowego traktuje się w temperaturze 60—80°C 50 g sodu (w małych kawałkach) do całkowitego rozpuszczenia się metalu. Nadmiar glikolu etylenowego oddestylowuje się w próżni i otrzymuje się biały, krystaliczny produkt, odpowiadający w przybliżeniu jednosołowemu glikolanowi etylenowemu (Na znaleziono 22,5%; wyliczono 27,4%). Wiadomo jednakże z literatury, że produkt reakcji sodu z glikolem zawiera ilość sodu niższą od stechiometrycznej.

Następnie propylen polimeryzuje się w temperaturze 70°C pod ciśnieniem 7 atmosfer w heptanie, z $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ jako katalizatorem. Około 1 kg otrzymanego polipropylenu usuwa się z reaktora w atmosferze gazu obojętnego i odwirowuje (również w obojętnym gazie), w celu usunięcia nadmiaru węglowodorowego rozpuszczalnika polimeryzacji.

Następnie produkt traktuje się trzykrotnie (za każdym razem 3 litrami) w temperaturze 55°C w ciągu 45 minut metanolowymi roztworami jedno-

sodowego glikolanu etylenowego otrzymanego w sposób wyżej opisany i zawierającym odpowiednio 8,4 i 2 g glikolanu na litr metanolu. Po ostatnim odsączeniu polimer zawierający glikolan suszy się.

Po stabilizowaniu dwu-III-rzęd. butylo-p-krezolem (0,2%) i stearynianem wapnia (0,2%) polimer formuje się w prasie w płytce o grubości 5 mm, w temperaturze 280°C w ciągu 20 minut. Polimer jest doskonale bezbarwny i po wystawieniu na działanie mieszanego światła słonecznego (dostarczanego z lampy według ASTM D-57 T) nie wykazuje zmiany zabarwienia.

Doświadczenie porównawcze. Inną część polimeru traktuje się w sposób opisany, lecz przemywanie prowadzi się czystym metanolem, bez dodatku glikolanu. Płytki formuje się w opisanych warunkach, w obecności wyżej wymienionych stabilizatorów. Po wystawieniu na mieszane światło słoneczne i lampy następuje intensywna zmiana zabarwienia.

Przykład II. Polipropylen wytworzono jak w przykładzie I i oczyszczono w znany sposób i wysuszono. Glikolan jednosodowy w roztworze metanolem wytworzony w sposób opisany w przykładzie I, dodaje się do suchego polimeru w ilości odpowiadającej 0,2% glikolanu w stosunku do polimeru. Po dodaniu stabilizatorów stosowanych również w przykładzie I, (0,2% dwu-III-rzęd. butylo-p-krezolu i 0,2% stearynianu wapniowego) polimer prasuje się w warunkach opisanych w przykładzie I.

Nie obserwuje się zabarwienia płytki nawet po wystawieniu na mieszane światło, w ciągu więcej niż 80 godzin zgodnie z ASTM D 620-57 T.

Prowadząc oczyszczanie w tych samych warunkach można nie dodawać stearynianu wapnia, ponieważ glikolan jednosodowy działa również jako czynnik przeciwdrożdżowy podczas prasowania.

Przykład III. Glikolan wapnia wytwarza się przez reakcję 20 g metalicznego wapnia z 500 g glikolu etylenowego w temperaturze 60—100°C w ciągu paru godzin. Nieprzereagowany glikol oddestylowuje się. Polipropylen otrzymany jak w przykładzie I miesza się z 0,2% wagowo glikolanu jednosołowemu w roztworze metanolem. Wyniki otrzymane przez poddawanie mieszaniny próbom opisanym w przykładzie II wykazują, że glikolan wapnia zachowuje się podobnie do glikolanu sodu.

Przykład IV. Polipropylen traktowany i wysuszony jak w przykładzie II traktuje się metanolem roztworem glikolanu sodu, otrzymanego jak w przykładzie I, bez usunięcia nadmiaru glikolu. Dodaje się 0,2% wagowych glikolanu w stosunku do polimeru. Następnie polimer suszy się znowu i otrzymuje produkt o własnościach opisanych w przykładzie II, jak wynika z prób prowadzonych z płytkami ze stabilizowanego produktu.

Przykład V. Korzyści wymienione w przykładzie II, wynikające ze stosowania glikolanu sodu, obserwuje się również przy stosowaniu zmniejszonej jego ilości, wynoszącej 0,025% wagowych w stosunku do polipropylenu.

Przykład VI. 23 g sodu i 95 g glicerolu poddawano reakcji w temperaturze 80 — 90°C, aż do całkowitego rozpuszczenia się sodu. Produkt przemityto dioksanem w celu uwolnienia od nieprzereagowanego glicerolu. Pozostały glicerynian sodu, ślankowożółtą ciecz o dużej lepkości rozpuszczono w metanolu i roztworem tym nasycono poli-propylen, uprzednio przemityty w znany sposób roztworem metandanu sodu w metanolu, a następnie wielokrotnie metanolem (jak w przykładzie II) i wysuszono. Otrzymano polimer zawierający 0,2% glicerynianu sodu.

Następnie dodano stabilizatory (0,2% dwu-III-rzęd. butylo-p-krezolu i 2% stearynianu wapnia w przeliczeniu na polimer) w postaci roztworu acetonowego. Rozpuszczalnik usunięto w próżni. Wytłoczone płytki w zwykłych warunkach nie wykazywały żadnego zabarwienia nawet po wystawieniu na działanie mieszanego światła w ciągu więcej niż 80 godzin według A S T M D 620 - 57 T.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania i stabilizowania wysoko-cząsteczkowych krystalicznych polimerów olefin, **znamienny tym**, że przemitywa się polimery w nieobecności powietrza i wody, alkoholowymi roztworami alkoholau wytworzonego z alifa-

tycznego alkoholu wielowodorotlenowego i metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, w ilości takiej, żeby co najmniej zobojętnić wolne kwasy pochodzące z rozkładu katalizatora.

- 5 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się alkoholau metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w nadmiarze 1—10-krotnym, w stosunku do chemicznie równoważnej ilości potrzebnej do zobojętnienia wolnego kwasu.
- 10 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się alkoholau metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w ilości 0,005 — 1% wagowo w stosunku do polimeru.
- 10 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się alkoholau metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w ilości 0,01 — 0,5% wagowo w stosunku do polimeru.
- 5 5. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że jako alkoholau metalu alkalicznego stosuje się glikolan jednosodowy.
- 20 6. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że jako alkoholau metalu ziem alkalicznych, stosuje się glikolan wapnia.
- 25 7. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że jako alkoholau stosuje się glicerynian jednosodowy.