

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67014

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b4,3/06

Zgłoszono: 12.XII.1967 (P 124 038)

Pierwszeństwo:

MKP C08f 3/06

Opublikowano: 20.I.1973

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Maria Nowakowska, Edward Grzywa, Marzenna Ryb-
czyk

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

Sposób wytwarzania polietylenu o zwiększonej odporności termicznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polietylenu o wysokiej odporności termicznej przez polimeryzację niskociśnieniową etylenu prowadzoną w roztworze węglowodorowym przy użyciu jako katalizatora kompleksu metaloorganicznego utworzonego ze związku glinoorganicznego i związku tytanu zawierającego w cząsteczce tlen.

Według dotychczas znanych sposobów polimeryzacja etylenu prowadzona jest metodami wysokociśnieniowymi (1000—2000 atn) przy użyciu różnych katalizatorów tlenowych i metodami średnio-ciśnieniowymi (20—40 atn) przy pomocy katalizatorów tlenkowych oraz metodami niskociśnieniowymi przy użyciu w charakterze katalizatorów kompleksów metaloorganicznych utworzonych ze związków organicznych glinu typu AlR_nX_{3-n} i chlorków metali ciężkich jak np. $TiCl_4$ lub związków tytanu zawierających tlen $Ti(OR)_nX_m$.

Wszystkie sposoby prowadzą do otrzymania polietylenu o temperaturze topnienia nie przekraczającej $140^\circ C$. Polimeryzując etylen przy użyciu kompleksów metaloorganicznych otrzymuje się w niektórych przypadkach produkt o bardzo dużym rozrzucie ciężaru cząsteczkowego o czym świadczą duże granice w temperaturze topnienia produktu wynoszące od $125—200^\circ C$. Podczas przetwórstwa wymienionych produktów otrzymanych w procesie polimeryzacji niskociśnieniowej napotyka się na duże trudności, ze względu na to, że w przypadku stosowania standardowej temperatury przetwórstwa do około $160^\circ C$ nie ulegają stopieniu cząsteczki o wyższym ciężarze cząsteczkowym, natomiast stosując tem-

2

peratury przetwórstwa wyższe, rzędu $200—250^\circ C$ następuje rozkład cząsteczek polietylenu o niższym ciężarze cząsteczkowym.

W procesie Nenitzescu można otrzymać, w wyniku polimeryzacji etylenu metodą niskociśnieniową, produkt o temperaturze topnienia powyżej $200^\circ C$ stosując jako układ katalityczny izoamylek sodu i czterochlorek tytanu o odpowiednim wzajemnym stosunku molowym składników. Wadą wymienionego procesu jest nietrwałość izoamylku sodu, co związane jest z koniecznością każdorazowego przygotowywania tego związku. Nieoczekiwanie stwierdzono, że polietylen o temperaturze topnienia od 190 do $240^\circ C$ otrzymuje się przez polimeryzację etylenu prowadzoną wobec kompleksu katalitycznego utworzonego z dwuetylochloroglinu i tytanianu czterobutyłowego, przy stosunku molowym $Al : Ti : 3 : 1$.

Aktywny kompleks katalityczny sporządza się w roztworze węglowodoru w atmosferze azotu. Tak otrzymany produkt cechuje się małym rozrzutem ciężaru cząsteczkowego — czego wynikiem jest wąska granica temperatury topnienia — oraz bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi.

Sposobem według wynalazku do reaktora zawierającego rozpuszczalnik węglowodorowy, korzystnie benzen lub toluen wprowadza się w temperaturze od $10—80^\circ C$ od $0,1—0,32\%$ wagowych składnika glinoorganicznego oraz odpowiednią ilość związku tytanu tak, aby stosunek molowy $Al : Ti$ wynosił powyżej $3 : 1$. Jako związek glinoorganiczny stosowany jest dwuetylo-

chloroglin $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ a jako związek tytanu zawierający tlen stosuje się tytanian czterobutyłowy.

Proces polimeryzacji niskociśnieniowej etylenu prowadzony jest pod ciśnieniem normalnym lub rzędu kilku atmosfer. Kompleks katalityczny wytwarza się bezpośrednio w reaktorze przed wprowadzeniem etylenu. Mieszaninę komponentów katalizatora w rozpuszczalniku w atmosferze azotu miesza się w ciągu 10 minut w temperaturze $10\text{--}50^\circ\text{C}$, po czym do utworzonego kompleksu wprowadza się etylen, który natychmiast polimeryzuje. Koniec polimeryzacji określa się brakiem absorpcji etylenu w mieszaninie reakcyjnej.

Można również do reaktora w sposób ciągły doprowadzać równocześnie gotowy kompleks w benzynie oraz etylen. Po zakończeniu polimeryzacji rozkłada się resztki katalizatora metanolem lub roztworem wodnym metanolu albo samą wodą. Po przesączeniu lub odwirowaniu i wysuszeniu otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia około 200°C .

Uzyskany sposobem według wynalazku polietylen posiada wąski zakres temperatury topnienia rzędu $5\text{--}7^\circ\text{C}$, co wskazuje na jego mały rozrzut ciężaru cząsteczkowego. Ponadto wysoka temperatura topnienia $190\text{--}240^\circ\text{C}$, pozwala na otrzymanie tworzyw termicznie znacznie bardziej odpornych od dotychczas znanych polietylenów, a produkty użytkowe można stosować w temperaturach do 180°C . Również wysoka wytrzymałość mechaniczna otrzymanego polietyleny rzędu 500 kg/cm^2 przy wydłużeniu względnym 200% , zwiększa przydatność tych produktów.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 550 ml zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termoparę i płaszcz grzejny wprowadza się w atmosferze azotu 500 ml suchej nie zawierającej tlenu benzyny. Zawartość reaktora podgrzewa się do 40°C i wprowadza się do niej 0,31 ml $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ i 0,6 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Po 10 minutach do reaktora doprowadza się etylen. Katalizator rozkłada się przez dodatek metanolu. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 2 godzin w temperaturze 40°C . Otrzymano 12,5 g produktu o temperaturze topnienia $220\text{--}227^\circ\text{C}$.

Przykład II. Do reaktora o pojemności 550 ml zaopatrzonego we wkraplacz, mieszadło, chłodnicę zwrotną, termoparę i płaszcz grzejny wprowadza się w atmosferze azotu 480 ml suchej nie zawierającej tlenu benzyny. Zawartość reaktora podgrzewa się do temperatury 40°C i temperaturę tą utrzymuje się w czasie całego okresu trwania procesu. We wkraplaczu przygotowuje się w atmosferze azotu w temperaturze 20°C kompleks katalityczny przez kolejne wprowadzenie do 20 ml benzyny 0,45 ml $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ i 0,6 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Po 2 minutach od chwili wprowadzenia składnika glinoorganicznego zawartość wkraplacza wprowadza się do reaktora, do którego doprowadza się etylen w sposób ciągły przez 60 minut trwania polimeryzacji. Uzyskano 6 g polietyleny o temperaturze topnienia $194\text{--}207^\circ\text{C}$,

wytrzymałość na zerwanie 497 kg/cm^2 i wydłużenie 180% .

Przykład III. Doświadczenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie II, ale użyto 0,6 ml $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ i 0,12 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ otrzymano 20 g polimeru, temperatura topnienia $217\text{--}233^\circ\text{C}$.

Przykład IV. Doświadczenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie II, ale użyto 0,31 ml $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ i 0,6 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Otrzymano 10 g polietyleny o temperaturze topnienia $200\text{--}207^\circ\text{C}$, o wytrzymałości na zerwanie 523 kg/cm i wydłużenie 200% .

Przykład V. Doświadczenie przeprowadzono w sposób podany w przykładzie II, ale w skali dwa razy większej, to jest w 1 litrze benzyny. Uzyskano 37 g polimeru, temperatura topnienia $201\text{--}205^\circ\text{C}$.

Przykład VI. Do reaktora o pojemności 550 ml zaopatrzonego we wkraplacz, mieszadło, chłodnicę zwrotną, termoparę, płaszcz grzejny i rurę przelewową wprowadza się 480 ml suchej nie zawierającej tlenu benzyny. Kompleks katalityczny 0,31 ml $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ i 0,6 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ wytwarza się we wkraplaczu jak w przykładzie II i wprowadza do reaktora, do którego poprzednio podłączono dopływ etylenu. Polimeryzację prowadzi się w ciągu godziny, po czym z reaktora przelewem usuwa się połowę masy reakcyjnej, uzupełniając poziom nową porcją suchej, nie zawierającej tlenu benzyny. Po czym z wkraplacza dodaje się świeżą porcję kompleksu katalitycznego 0,157 ml $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ i 0,3 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Podczas odbioru części produktu nie przerywa się dopływu etylenu do reaktora. Polimeryzację prowadzi się łącznie 4 godziny usuwając po każdej godzinie część produktu i uzupełniając benzynę i kompleks katalityczny. Uzyskano 51 g produktu o temperaturze topnienia $213\text{--}219^\circ\text{C}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polietyleny o zwiększonej odporności termicznej, przez polimeryzację niskociśnieniową w obecności kompleksu katalitycznego, wytworzonego ze związków glinoorganicznych i związków tytanu, zawierających w cząsteczce tlen, **znamienny tym**, że polietylen o temperaturze topnienia od 190° do 240°C otrzymuje się przez polimeryzację etylenu prowadzoną wobec kompleksu katalitycznego wytworzonego w rozpuszczalniku węglowodorowym w atmosferze azotu przy stosunku molowym związku glinu do związku tytanu powyżej 3:1, przy czym składnikami katalizatora są dwuetylochloglin i tytanian czterobutyłowy a proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od 10 do 80°C .

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki stosuje się węglowodory alifatyczne a zwłaszcza benzynę lub węglowodory aromatyczne, korzystnie toluen.