

CO8f 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44780

Kl. 39 ^{64, 1/28} ~~25/01~~

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim — Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania bezpostaciowych, liniowych, wysokocząsteczkowych kopolimerów α -olefinów

Patent trwa od dnia 6 grudnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 11 grudnia 1957 r. (Włochy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zasadniczo bezpostaciowych, wysokocząsteczkowych kopolimerów α — olefinów, w szczególności kopolimerów α — olefinów z etylenu, o regularnej budowie.

Znane są już sposoby wytwarzania nowych rodzajów kopolimerów α — olefinów, w szczególności kopolimerów α — olefinów z etylenem, przy zastosowaniu katalizatorów otrzymanych przez działanie związkami metaloorganicznymi na związki z metalem podgrupy. Za pomocą tych sposobów, przeprowadzanych głównie w temperaturach począwszy od pokojowej do 100°C, w obecności węglowodorowych rozpuszczalników oraz korzystnie katalizatorów, które w polimeryzacji pojedynczych olefinów

prowadzą do tworzenia się w przeważającej części bezpostaciowych polimerów, otrzymuje się głównie produkty składające się zasadniczo z wysokocząsteczkowych kopolimerów z których przez różne procesy wulkanizacyjne wytwarza się elastomery o cennych właściwościach mechanicznych.

Znaczenie tych produktów w dziedzinie syntetycznego kauczuku spowodowało rozległe badania, mające na celu sprawdzenie, czy używane sposoby mogłyby być ulepszone przez usunięcie niektórych niedogodności związanych zarówno z procesami polimeryzacji, jak i z samymi kopolimerami, oraz utworzonymi z nich elastomerami.

Z niedogodności tych można wymienić sto-

sunkowo duże zużycie katalizatora, powodujące wzrost kosztu produkcji, duże zużycie rozpuszczalnika wynikające ze znacznej lepkości roztworów polimeru, otrzymywanych w czasie polimeryzacji, wreszcie fakt, że wskutek dużej ilości użytego katalizatora polimer musi być oczyszczony przed użyciem, w celu usunięcia obecnych w nim nieorganicznych związków, które wywierałyby wpływ na kolejne następujące przemiany chemiczne i zmniejszałyby trwałość otrzymanych elastomerów.

Pod względem jakości kopolimery otrzymywane za pomocą tych znanych sposobów wykazują pewną niejednorodność, co można wykazać przez frakcjonowanie rozpuszczalnikami. Frakcje rozpuszczalne w rozpuszczalnikach takich jak na przykład: aceton i eter mają stosunkowo niski ciężar cząsteczkowy, a frakcje rozpuszczalne w rozpuszczalnikach takich jak *n* — heptan mają bardzo wysoki ciężar cząsteczkowy i mogą być wydzielone z produktu polimeryzacji. Ten brak jednorodności wpływa na pogorszenie fizyko — mechanicznych właściwości elastomerów z nich otrzymywanych, wskutek czego nie zawsze są one całkowicie zadawalające, gdyż właściwości ich są zmienne.

Stwierdzono niespodziewanie, w przeciwieństwie do tego czego oczekiwano z poprzednich doświadczeń, że kopolimeryzacja α — olefinów, w szczególności z etylenem, może dawać bardzo dobre wyniki odnośnie zarówno wydajności jak i szybkości reakcji, jeśli przebiega w temperaturze znacznie niższej od temperatur stosowanych dotychczas, np. w temperaturze poniżej — 100°C, w warunkach takich, że mieszanina monomerów w autoklawie do polimeryzacji znajduje się w stanie ciekłym. Produkty otrzymywane w takich warunkach posiadają szczególnie dobre właściwości i są jednorodne, co ma korzystny wpływ na właściwości otrzymywanych z nich elastomerów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezpostaciowych, liniowych, wysokocząsteczkowych kopolimerów α — olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem, przez polimeryzację w obecności katalizatora utworzonego z metaloorganicznego związku metalu z grupy I, II lub III układu periodycznego pierwiastków ze związkiem metalu podgrupy z grupy IV, V lub VI-tej tego układu rozpuszczalnym w węglowodorze, przy czym polimeryzację tę prowadzi się w temperaturze od 30°C do — 400°C w nieobecności rozpuszczalników monomerów,

utrzymując jednakże monomery w stanie ciekłym.

Przy zastosowaniu tych temperatur nie tylko polimeryzacja zachodzi łatwo, lecz i aktywność katalizatorów także nadspodziewanie wzrasta, a również osiąga się bardzo duże wydajności, nawet przy stosowaniu bardzo niskich stężeń.

Ponadto należy zaznaczyć, że w tych warunkach można pracować w zupełnej nieobecności rozpuszczalników, ponieważ mieszanina ciekłych olefinów działa jako środowisko reakcyjne. Nieobecność rozpuszczalnika wpływa bardzo korzystnie na wydajność kopolimeru. Zawsze obecne w rozpuszczalniku zanieczyszczenia mogą oddziaływać na katalizator, w szczególności w wyższych temperaturach, obniżając jego aktywność.

Przy zastosowaniu katalizatora w stężeniu do 0,2 g na 1 litr i użyciu substancji wyjściowych o handlowym stopniu czystości, reakcja zachodzi żywo i łatwo otrzymuje się wydajność kilkuset gramów kopolimeru na 1 g katalizatora.

W ten sposób otrzymane produkty dają roztwory łatwe do mieszania, co pozwala na utrzymanie dobrej jednorodności środowiska, bez uciekania się do użycia rozpuszczalników.

Najlepiej stosować w sposobie według wynalazku katalizatory, które otrzymuje się z pochodnych alkilowych metali z grup I, II lub III-ej układu periodycznego pierwiastków, w szczególności ze związków trójąłkiloglinowych, halogenu dwuąłkiloglinowych lub wodoru dwuąłkiloglinowych z ciekłymi związkami metalu podgrupy z grup IV, V lub VI-ej układu periodycznego, na przykład $TiCl_4$, VCl_4 , $VOCl_3$. Stwierdzono, że najlepsze wyniki otrzymuje się, stosując związki wanadu w szczególności VCl_4 . Tym nie mniej katalizatory przygotowane z mieszaniny związków wanadowych i tytanowych, np. $TiCl_4$ i VCl_4 , oraz alkioglinu, również można stosować bez zasadniczej zmiany w wydajności lub we właściwościach kopolimerów. Stosunek molowy alkioglinu i związku (lub związków) metalu podgrupy powinien wynosić między 15 : 1 i 1 : 1, korzystnie od 5 : 1 do 2 : 1.

Zgodnie z najkorzystniejszą odmianą sposobu według wynalazku najpierw przygotowuje się mieszaninę monomerów, korzystnie w temperaturze od — 10°C do — 100°C.

Skład fazy ciekłej w przypadku mieszanin

etylenowo-propylenowych w różnych warunkach temperatury i ciśnienia wskazują fig. 3 i fig. 4 rysunku. Na fig. 3 temperatury w °C podano na osi odciętych, a procent propylenu w fazie ciekłej, pod ciśnieniem 1, 2, 3, 6 i 10 atmosfer (krzywe 1, 2, 3, 4, 5) na osi rzędnych. Na fig. 4 temperatury w °C podane są na osi odciętych, a ciśnienia odpowiadające stałej procentowości 70, 80, 90, 95% propylenu w fazie ciekłej podane są w atmosferach na osi rzędnych (krzywe 1, 2, 3, 4).

Następnie dodaje się oddzielnie dwa składniki katalizatora i prowadzi polimeryzację, korzystnie w temperaturze od -20°C do -80°C, w zależności od warunków ciśnieniowych, w jakich się pracuje.

Reakcję można prowadzić sposobem nieciągłym albo ciągłym przez zasilanie ciekłą mieszaniną monomerów w odpowiednich stosunkach i katalizatorem odpowiedniego aparatu reakcyjnego.

W końcu reakcji jeszcze rozpuszczone monomery usuwa się z masy przez odparowanie i można je wprowadzić z powrotem do cyklu reakcyjnego. Jeśli jest to potrzebne produkt przechodzi stadium oczyszczania, znacznie ułatwionego wskutek nieobecności rozpuszczalników węglowodorowych (nieobecność tych rozpuszczalników umożliwia użycie alkoholi, które łatwo się regenerują) oraz stosunkowo niskiego stężenia produktów nieorganicznych w kopolimerze wynikającego z wysokiej wydajności.

Oczyszczanie jest szczególnie ułatwione w przypadku stosowania katalizatorów zawierających znacznie zmniejszone ilości związków metalu podgrupy, np. przy wysokim stosunku związków metaloorganicznych do związków metalu podgrupy.

W szczególnie korzystnych warunkach wydajności oczyszczanie może okazać się zbyteczne.

Sposób według wynalazku może też prowadzić w nieobecności rozpuszczalników, w wyższych temperaturach (do temperatury około 30°C) bez widocznego zmniejszenia się wydajności i bez widocznego pogorszenia właściwości produktów.

Oczywiście jeśli pracuje się w wyższych temperaturach ciśnienie musi być odpowiednio większe.

W przypadku kopolimerów etylenowo — propylenowych przy przejściu z temperatury —50°C do —60°C do —40°C do —45°C, polimeryzacja musi być prowadzona pod ciśnie-

niem 2 — 2,5 atmosfer, zamiast pod ciśnieniem atmosferycznym, przy temperaturze —17°C do —20°C pod ciśnieniem około 5 atmosfer i przy temperaturze +5°C pod ciśnieniem 6 — 7 atmosfer. Zwiększenie ciśnienia jest o tyle korzystne, że daje możliwość pracowania z prostym urządzeniem chłodzącym.

Sposób według wynalazku można stosować do polimeryzacji α — olefinów takich jak propylen, buten — 1 i penten — 1 samych ze sobą i (albo) z etylenem. Szczególnie ma on zastosowanie w wytwarzaniu kopolimerów etylenowo — propylenowych, etylenowo — butenowych i kopolimerów potrójnych etylenowo — propylenowo — butenowych.

Jak już wspomniano, kopolimery otrzymane sposobem według wynalazku są w wysokim stopniu jednorodne, co uwiadcza się przy frakcjonowanej ekstrakcji rozpuszczalnikiem.

W celu przedstawienia tego faktu na tablicy 1 (str. 4) znajdują się wyniki frakcjonowanej ekstrakcji (za pomocą serii rozpuszczalników: aceton, eter i n — heptan) kopolimerów otrzymanych w przykładach podanych poniżej, w porównaniu z wynikami ekstrakcji kopolimerów, otrzymanych przy operowaniu wyższymi temperaturami.

Z tego zestawienia widać jasno, że kopolimery otrzymane w niskich temperaturach posiadają znacznie większą jednorodność w połączeniu ze znacznie wyższym stopniem spolimerizowania.

Jeśli te kopolimery wulkanizuje się jako takie, bez poddawania ich frakcjonowanej ekstrakcji, jedną z metod opisanych w wcześniejszych patentach otrzymane produkty posiadają znacznie lepsze mechaniczne a szczególnie elastyczne właściwości od właściwości poprzednio znanych elastomerów.

To odmienne zachowanie elastomerów otrzymywanych z kopolimerów wytworzonych w niskich temperaturach jasno przedstawiają krzywe naprężenia — wydłużenia przedstawione na fig. 1 i fig. 2 rysunków.

Fig. 1 przedstawia krzywe histerezy (naprężenie — zwolnienie) dwóch produktów otrzymanych w tych samych warunkach: wyższa krzywa odpowiada produktowi otrzymanemu przez wulkanizowanie kopolimeru etylenowo — propylenowego otrzymanego w wysokiej temperaturze, niższa krzywa odpowiada produktowi otrzymanemu z kopolimeru o tym samym składzie, lecz otrzymanego w niskiej temperaturze.

Tablica 1

KOPOLIMER	Ekstrakcja rozpuszczalnikami				
		Wyciąg aceto- nowy %	Wyciąg eterowy %	Wyciąg hepta- nowy %	Pozo- stałość
Kopolimer etylenowo-propylenowy otrzymany w temperaturze 30—40°C	1.30	14	66	19.6	0.4
Kopolimer etylenowo-butenowy otrzymany w temperaturze 30—40°C	1.37	35.5	28.5	36	0
Kopolimer z przykładu I	4.93	1.2	12	86.8	0
" " II	7.28	0.8	15	84	0.2
" " III	—	1.7	19.2	77.8	0
" " IV	7.05	3.6	6.2	90.2	0
" " V	7.28	2.5	19.8	86.7	0
" " VI	7.18	5	5.8	89.2	0
" " VII	7.72	1.7	18.3	79.2	0.8
" " VIII	8.40	1.4	6.9	91.1	0.6
" " IX	7.24	2.5	11	86.5	0
" " X	9.63	3.2	6	89.9	0.9
" " XI	7.26	5	7.5	86.7	0.83
" " XII	7.48	5	12	80.5	2.5

Wulkanizację we wszystkich przypadkach prowadzono jak następuje: 100 części wagi kopolimeru zmieszano z 30 częściami sadzy SRF, 2 częściami siarki i 4 częściami ftalanu dwuoktylowego i następnie mieszaninę wulkanizowano w prasie w temperaturze 150°C przez 20 minut.

Próby mechaniczne przeprowadzono jak następuje: uformowano z wulkanizowanego kopolimeru próbki typu C, normalnie używane do prób na rozciąganie według ASTM — D 412. Te próbki osadzono między uchwytami maszyny do prób na rozciąganie typu Amsler na 100 kg. Szybkość rozsuwania uchwytów wynosiła 52 mm na 1 sek. w obu stadiach naprężania i zwalniania.

Bieg ruchomego uchwytu odwracał się gdy długość użytecznej części próbki wynosiła 300% wartości wyjściowej.

Na wykresie procentowe wydłużenie próbek zaznaczone są na osi odciętych, a na osi rzędnych ciężary w kg/cm².

Widać, że sprężystość produktu wytworzonego z kopolimeru otrzymanego w wysokiej temperaturze jest wyraźnie gorsza od sprężystości produktu niskiej temperatury, w istocie powierzchnia pola zawartego między krzywą naprężenia i krzywą zwolnienia jest znacznie większa w pierwszym przypadku niż w drugim i obserwuje się, że trwałe odkształcenie

w pierwszym przypadku wynosi 12 — 13%, a w drugim 2 — 4%.

Zachowanie się próbek z punktu widzenia relaksacji przedstawione jest na fig. 2, na której podane są wartości relaksacji dla różnych wydłużeń tych samych dwóch produktów.

Można stwierdzić, że w przypadku produktu otrzymanego z kopolimeru wytworzonego w wysokiej temperaturze obserwuje się pewną relaksację dla 100% wydłużenia wulkanizowanej próbki, relaksacja ta znacznie wzrasta dla 200% wydłużenia staje się jeszcze bardziej wyrażała dla 300% wydłużenia.

Odpowiednio do tego można obserwować, że próbka przygotowana z wulkanizowanego produktu kopolimeru otrzymanego w niskiej temperaturze nie wykazuje relaksacji przy 100% wydłużenia, a bardzo niskie wartości relaksacji przy 200% i 300% wydłużenia.

Godne uwagi jest różne zachowanie dwóch produktów pod względem trwałego odkształcenia przy naprężeniu. Otrzymane wyniki przedstawia tablica 2 (str. 5), na której podane są procentowo trwałe odkształcenia R1 i R2, oznaczone dwoma następującymi metodami:

W celu oznaczenia wartości R1 stosuje się przez 10 minut naprężenie próbki dające wydłużenie 200%, następnie próbkę zwalnia się z naprężenia przez dalsze 10 minut i oznacza

się pozostające wydłużenie w odniesieniu do początkowej długości. W celu oznaczenia wartości R₂ utrzymuje się przez 1 godzinę 20% wydłużenia i oznacza się pozostające wydłu-

żenie po zwolnieniu przez 1 minutę, a więc przeprowadza się to badanie w dużo surowszych warunkach niż pierwsze.

Tablica 2

KOPOLIMER	Trwałe odkształcenie	
	R ₁	R ₂
Kopolimer etylenowo-propylenowy otrzymany w wysokiej temperaturze	6—8	8—10
Kopolimer etylenowo-propylenowy z przykładu I	2	4
„ „ II	4	6
„ „ IV	2	4
„ „ V	2	3
„ „ VI	5	7
„ „ VIII	4	6
„ „ IX	4	6
„ „ X	4	6
„ „ XI	5	7
„ „ XII	6	8

Różnice w zachowaniu produktów widoczne są z cyfr podanych na tej tablicy. Należy zaznaczyć, że wartości trwałego odkształcenia, oznaczone drugim sposobem, wyższe od 10% charakteryzują na ogół elastomery o niskiej jakości.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. 1000 cm³ propyleny skrapla się w cylindrycznym, szklanym naczyniu reakcyjnym na 1500 cm³, o dnie z porowatej przepony, zaopatrzonym w mieszadło i oziębianym do temperatury — 65°C w łaźni oziębiającej.

Gazowy propylen wprowadza się przez porowate dno, przy czym szybkość zasilania reguluje się tak, że propylen całkowicie zostaje przeprowadzony w ciecz i tylko małe ilości skroplonego gazu ukazują się w liczniku pęcherzyków umieszczonym przy wylocie aparatu.

Następnie ciekły propylen nasycy się gazowym etylenem, wprowadzanym przez porowate dno z szybkością przepływu 100 — 130 litrów na godzinę. Wewnątrz reaktora utrzymuje się temperaturę — 58°C. Po całkowitym nasyceniu dodaje się 4 cm³ 12%-owego (objętościowo) roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i następnie 4 cm³ 0,66%-owego (objętościowo) roztworu VCl₄ w heptanie. Reakcja zaczyna się żywo i obserwuje się natychmiastowe tworzenie się polimeru. Proces prowadzi się przez 2 godziny,

stale doprowadzając etylen i utrzymując saturację.

Od czasu do czasu, w celu uczynienia mieszaniny reakcyjnej w większym stopniu ciekłą, wprowadza się dalsze ilości propyleny, który przechodzi w stan ciekły, zwiększając objętość cieczy. Po 2 godzinach wyładowuje się zawartość reaktora, odgazowuje i suszy w próżni.

Otrzymuje się 99,6 g produktu z wydajnością 250 g na 1 g katalizatora. Lepkość właściwa otrzymanego produktu, mierzona w czterowodoronaftaleniu w temperaturze 135°C wynosi 4,93 odpowiadając w przybliżeniu ciężarowi cząsteczkowemu 370.000.

Produkt ekstrahuje się rozpuszczalnikami; wyniki ekstrakcji podaje tablica 1. Właściwości mechaniczne produktu wulkanizowanego opisanymi sposobami zamieszczone są w tablicy 2.

Przykład II. W takim samym aparacie jak w przykładzie I skrapla się 500 cm³ propyleny oziębiając go do temperatury — 75°C i wprowadza się etylen z szybkością przepływu 80 — 100 litrów na godzinę.

Następnie wprowadza się 5 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 5 cm³ 1,4%-owego roztworu VCl₄ w heptanie.

Reakcja zachodzi gwałtownie i trwa przez 2 godziny, po czym produkt wyjmuje się i postępuje z nim jak podano w przykładzie I.

Otrzymuje się 116,5 g produktu, wydajność wynosi 233 g polimeru na 1 kg katalizatora.

Właściwości kopolimeru i wulkanizowanego produktu podają tablice 1 i 2.

Przykład III. Do tego samego aparatu co w przykładzie I wprowadza się 700 cm³ heptanu, destylowanego z nad sodu. Po oziębieniu do temperatury — 56°C, wprowadza się propylen aż do rozpuszczania się w heptanie około 300 cm³, w tym momencie zatrzymuje się wprowadzenie propylenu i wprowadza etylen.

Gdy następuje całkowite nasycenie dodaje się 4 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 4 cm³ 1,4%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Reakcja następuje gwałtownie, prowadzi się ją przez 1 godzinę. Otrzymuje się 45 g kopolimeru. Wydajność wynosi 133 g na 1 g katalizatora.

Właściwości kopolimeru są umieszczone w tablicy 1.

Przykład IV. Do autoklawu z nierdzewnej stali o pojemności 3000 cm³, zaopatrzonego w mieszkadło i oziębianego do temperatury — 45°C w łaźni oziębiającej, wprowadza się około 2000 cm³ ciekłego propylenu i następnie nasycza go etylenem utrzymując w autoklawie ciśnienie około 2 atmosfer.

Następnie wprowadza się 8 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 8 cm³ 1,4%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Ze wzrostu temperatury i ciśnienia wewnątrz reaktora widać, że reakcja rozpoczyna się szybko.

Przez dalsze oziębienie (temperatura utrzymywana jest w zakresie 5°C) reakcję prowadzi się dalej w ciągu 1 godziny, po czym ciśnienie doprowadza do normalnego, produkt wyładowuje z autoklawu, odgazowuje i suszy w próżni. Otrzymuje się 145 g kopolimeru z wydajnością 180 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład V. W takim samym urządzeniu jak opisane w przykładzie I, kondensuje się 500 cm³ propylenu przez oziębienie do temperatury — 60°C, po czym wprowadza się etylen z szybkością przepływu 80 — 100 litrów na godzinę. Następnie wprowadza się 5 cm³ 7,6%-owego roztworu trójetyloglinu w heptanie i 5 cm³ 1,92%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Reakcja zaczyna się szybko i prowadzi

się ją w ciągu 2 godzin, po czym produkt wyładowuje się i traktuje w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 61 g kopolimeru z wydajnością 122 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład VI. Do autoklawu opisanego w przykładzie IV, oziębionego do temperatury — 30°C wprowadza się 2000 cm³ ciekłego propylenu i nasycza go etylenem pod ciśnieniem około 4 atmosfer.

Następnie wprowadza się 10 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 10 cm³ 1,4%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Reakcję prowadzi się przez 1½ godziny, po czym produkt wyładowuje się i postępuje z nim dalej jak opisano w przykładzie IV.

Otrzymuje się 265 g kopolimeru, wydajność wynosi 265 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicy 1 i 2.

Przykład VII. W aparacie opisanym w przykładzie I skrapla się 300 cm³ butenu — 1, oziębiając do temperatury — 60°C i następnie nasycza się etylenem w zwykły sposób. Z kolei wprowadza się 5 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 5 cm³ 1,4%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Początek reakcji następuje szybko i reakcja trwa 1 godzinę 20 minut. Otrzymuje się 36 g produktu, wydajność wynosi 72 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład VIII. W aparacie opisanym w przykładzie I, skrapla się 1000 cm³ propylenu oziębiając go do temperatury — 58°C i nasycza etylenem w zwykły sposób.

Następnie wprowadza się 5,25 cm³ 8,52%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i około 5,25 cm³ 0,648%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Stężenie obu roztworów oblicza się tak, żeby stosunek molowy trójizobutyloglinu do VCl₄ wynosił 10:1.

Początek reakcji następuje natychmiast i reakcja trwa 1,5 godziny. Następnie zawartość reaktora wyładowuje się i postępuje się z nią jak opisano poprzednio. Otrzymuje się 56 g produktu, wydajność wynosi 133 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład IX. W aparacie opisanym w przykładzie I skrapla się 1000 cm³ propylenu przez oziębienie do temperatury — 58°C i nasycą się w zwykły sposób etylenem.

Następnie wprowadza się 6 cm³ 12,2%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 6 cm³ 1,075%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Stosunek molowy trójizobutyloglinu do VCl₄ wynosi 5.

Reakcję prowadzi się przez 1½ godziny, po czym zawartość reaktora wyładowuje się i postępuje z nią w opisany poprzednio sposób. Otrzymuje się 118 g produktu, wydajność wynosi 160 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład X. Do autoklawu opisanego w przykładzie IV, oziębionego do temperatury — 18°C, wprowadza się około 2000 cm³ ciepłego propylenu i nasycą go etylenem pod ciśnieniem 4 — 4,5 atmosfer.

Następnie wprowadza się 10 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 10 cm³ 1,4%-owego VCl₄ w heptanie. Reakcję prowadzi się przez 1 godzinę 15 minut. Następnie zawartość autoklawu wyładowuje się i postępuje z nią w sposób opisany w przykładzie IV.

Otrzymuje się 170 g kopolimeru, wydajność wynosi 170 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład XI. Do autoklawu opisanego w przykładzie IV, oziębionego do temperatury + 2°C wprowadza się około 2000 cm³ ciepłego propylenu i nasycą go etylenem pod ciśnieniem około 6 atmosfer. Następnie wprowadza się 10,3 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 10,3 cm³ 1,4%-owego roztworu VCl₄ w heptanie. Reakcję prowadzi się przez 1 godzinę i 20 minut, następnie reaktor wyładowuje się i postępuje z nim jak opisano w przykładzie IV.

Otrzymuje się 155 g kopolimeru, wydajność wynosi 150 g na 1 g katalizatora. Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład XII. Do autoklawu opisanego w przykładzie IV, utrzymywanego w temperaturze 20°C, wprowadza się około 2000 cm³ ciepłego propylenu i nasycą go etylenem pod ciśnieniem 12 atmosfer.

Następnie wprowadza się 10,5 cm³ 10%-owego roztworu trójizobutyloglinu w heptanie i 10,5 cm³ 1,4%-owego roztworu VCl₄ w heptanie.

Reakcję prowadzi się przez 1 godzinę 25 mi-

nut, po czym zawartość autoklawu wyładowuje się i postępuje z nią jak opisano w przykładzie IV.

Otrzymuje się 140 g kopolimeru, wydajność wynosi 133 g na 1 g katalizatora.

Właściwości podane są w tablicach 1 i 2.

Przykład XIII. W szklanym reaktorze na 1000 cm³ opisanym w przykładzie I, skrapla się 150 g propylenu, utrzymując temperaturę — 60°C.

Następnie wprowadza się znakowany C¹⁴ etylen z szybkością 120 litrów/1 godzinę. Przygotowuje się dwa roztwory: jeden z 1,73 milimola trójheksyloglinu w 10 cm³ n-heptanu, drugi z 0,58 milimola czterochlorku wanadu w 10 cm³ n-heptanu.

Co 1 minutę dodaje się do ciepłej mieszaniny monomerów po ½ cm³ każdego z tych roztworów, przeprowadzając tę operację w temperaturze 60°C.

Po 20 minutach reakcję zatrzymuje się i uzyskuje się 14 g bezpostaciowego kopolimeru etylenowo-propylenowego zawierającego jak stwierdzono za pomocą radiochemicznej analizy 51% wagowych (61% molowych) etylenu.

Przykład XIV. Używa się szklany reaktor z przykładu I, utrzymując go w temperaturze — 58°C w oziębiającej kąpieli.

W reaktorze skrapla się 1000 cm³ propylenu i następnie ciecz nasycą się etylenem.

Podczas nasycania, gdy trwa jeszcze doprowadzanie etylenu do cieczy dodaje się z oddzielnych zbiorników roztwór trójizobutyloglinu w heptanie, oraz roztwór czterochlorku wanadu i czterochlorku tytanu, również w heptanie.

Początek reakcji występuje natychmiast jednocześnie z tworzeniem się kopolimeru. Reakcja trwa przez 90 minut, po czym wyładowuje się kopolimer wraz z nadmiarem monomeru propylenu. Nadmiar propylenu odparowuje się i po osuszeniu w próżni wyosabia się kopolimer.

W tablicy 3 podane są wyniki uzyskane przy zmianie zawartości czterochlorku wanadu i tytanu tak, aby mieć różne stosunki między obu związkami, przy utrzymywaniu stałego stosunku molowego między alkiloglinem i sumą chlorków tytanu i wanadu, wynoszącego 5.

Otrzymane kopolimery mają skład i właściwości podobne do podanych w tablicach 1 i 2 dla kopolimerów wytworzonych przy użyciu tylko VCl₄ jako związku z metalu przejściowego w katalizatorze.

Tablica 3

Polimeryzacja zachodzi z katalizatorami wytworzonymi z trójizobutyloglinu i mieszanin $TiCl_4$ i VCl_4 , w temperaturze — 58°C.

L. p.	Stosunek molewy V/Ti	Wydajność		Otrzymany polimer	
		g/1 g katalizatora	g/g VCl_4	% molewy propylenu w kopolimerze	Lepkość właściwa
1	9	210	1,435	43	6,5
2	5	225	1,660	39	8,3
3	3	207	1,730	41	7
4	2	198	1,840	39	5,7
5	1	180	2,210	38	5,8
6	1 1/2	130	2,390	35	9

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezpostaciowych, liniowych wysokocząsteczkowych kopolimerów α — olefinów samych ze sobą i (albo) z etylenem, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, utworzonego ze związku metaloorganicznego metalu z grup I, II lub III układu periodycznego pierwiastków z rozpuszczalnymi w węglowodorach związkami metali podgrup z grup IV, V lub VI tego układu, przy czym polimeryzację prowadzi się w temperaturze od 30°C do — 100°C w nieobecności rozpuszczalników monomerów, utrzymując monomery w stanie ciekłym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od — 20°C do — 80°C.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że jako związek metaloorganiczny stosuje się trójizobutyloglin.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako związek metalu podgrupy stosuje się czterochlorek wanadu.
5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako związek metalu podgrupy w katalizatorze stosuje się mieszaninę czterochlorku wanadu i czterochlorku tytanu.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że najpierw przygotowuje się mieszaninę monomerów w temperaturze polimeryzacji, składniki katalizatora dodaje się do tej mieszaniny oddzielnie, a dalsze porcje monomerów dodaje się podczas polimeryzacji.

Montecatini Società

Generale per l'Industria

Mineraria e Chimica

Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński

rzecznik patentowy

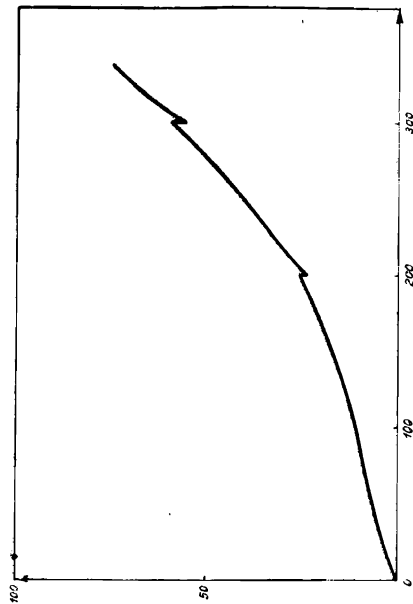
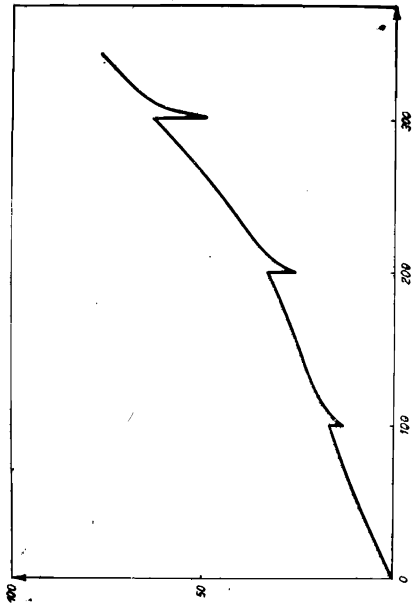


Fig. 2

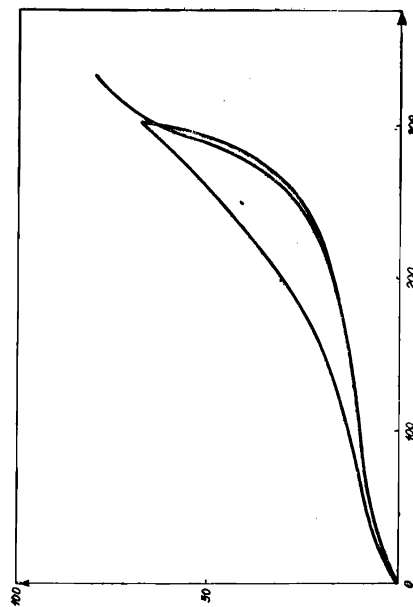
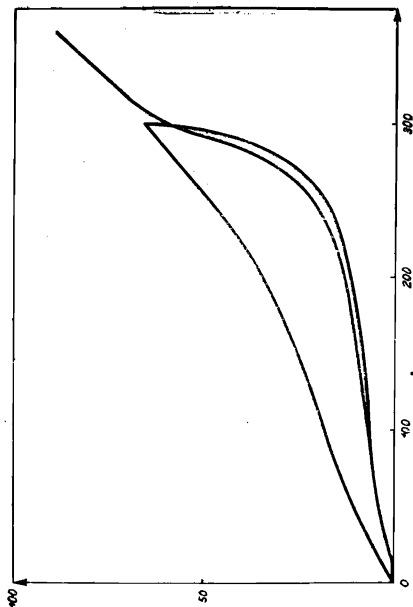


Fig. 1

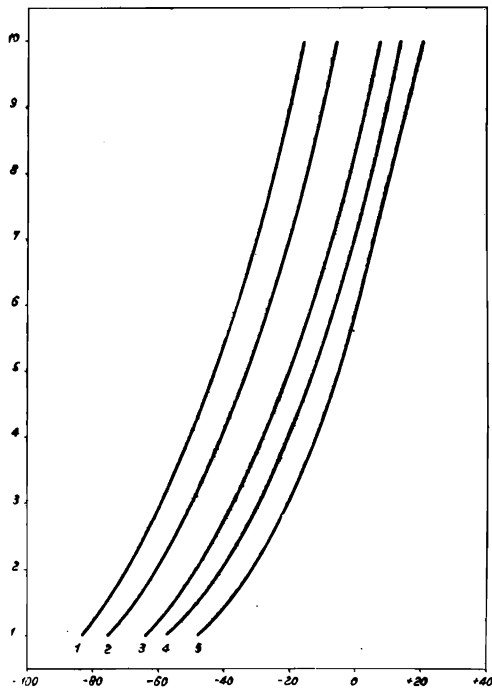


FIG. 4

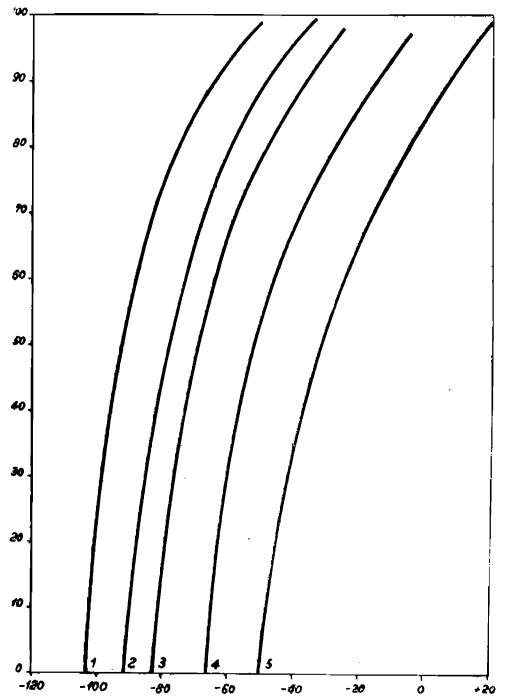


FIG. 3