

Udpewiednik austrijskiej nr 230088 39b, 12
NRD
nr. 35308 39c, 25/01

Opublikowano dnia 20 maja 1963 r.

CORR 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46916

Kl. 39 ~~85/01~~ ^{64, 1/28}

Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

Sposób polimeryzowania alfa-olefin

Patent trwa od dnia 10 czerwca 1961 r.

Pierwszeństwo: 15 czerwca 1960 r. dla zastrz. 1—6

3 marca 1961 r. dla zastrz. 7—20 (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu stereospecyficznej polimeryzacji alfa-olefin do wysokokrystalicznych polimerów, mających izotaktyczną budowę, za pomocą nowych układów katalitycznych.

Wiadomo, że można otrzymywać wysoko-cząsteczkowe polimery alfa-olefin, o wysokim stopniu krystaliczności stosując stereospecyficzne układy katalityczne, składające się z krystalicznych halogenków metali grup bocznych, takich jak fioletowy trójklorek tytanu i związków trójalkiloglinu lub monohalogenków dwualkiloglinu. Wiadomo również, że aktywność tych układów może wzrastać przy dodaniu małych ilości związków takich jak pirydyna, czwartorzędowe sole amoniowe i roz-

puszczalne związki czterowartościowego tytanu. Z drugiej strony stosowanie katalizatorów składających się z $TiCl_3$ (lub innych krystalicznych halogenków metali grup bocznych) i dwuhalogenków monoalkiloglinu prowadzi do odmiennego wyniku. Takie katalizatory w rzeczywistości dają przy polimeryzacji propylenu lub innych alfa-olefin, oligomery, które są niekrystaliczne, wskutek ich nieregularnej budowy. Tak otrzymane polimery są podobne do otrzymywanych przy zastosowaniu katalizatorów kationowych. Istotnie $AlCl_3R$ działa jak katalizator kationowy. Na przykład ze styrenem jest zdolny do wzbudzania wybuchowej reakcji polimeryzacji. Mimo wszystko, stosowanie dwuhalogenków monoalkiloglinu miałyby znaczne korzyści w porównaniu ze stosowaniem monohalogenków dwualkiloglinu i związków trójalkiloglinu, ponieważ dwuhalogenki monoalkiloglinu są mniej trujące, nie-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Giulio Natta, Italo Pasquon i Adolfo Zemtelli.

palne, lotne, mniej kosztowne i można je łatwo wytwarzać.

Dotychczas wysokokrystaliczne polimery propylenu, o budowie izotaktycznej, można było otrzymywać przy stosowaniu katalizatorów, składających się z fioletowego tróchlorku tytanu i dwuchloru monoetyloglinu tylko wtedy, gdy do związków tych dodawano heksametylofosforoamid lub trójfenylofosfinę. Związki te jednakże nie są łatwo dostępne.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można otrzymać wysokocząsteczkowe polimery alfa-olefin, np. polimery propylenowe, które wykazują wysoką zawartość makrocząsteczek izotaktycznych i są wysokokrystaliczne, jeżeli proces polimeryzacji prowadzi się w obecności układu katalitycznego, składającego się ze związku kompleksowego utworzonego przez reakcję dwuhalogenku monoalkiloglinu, fioletowego krystalicznego tróchlorku tytanu i donatora elektronów zawierającego azot, takiego jak alifatyczne lub aromatyczne aminy i amidy, przy stosunku molowym donatora elektronów do dwuhalogenku monoalkiloglinu wynoszącym $0,5 \pm 0,1$.

Stwierdzono w doświadczeniach prowadzonych z donatorami elektronów, takimi jak acetale, ketony, estry, etery i heterocykliczne związki zawierające tlen lub siarkę, że dodawanie ich w odpowiednich do dwuhalogenków monoalkiloglinu i stosowanych w obecności tróchlorku tytanu lub innych halogenków metalu grup bocznych, daje układy katalityczne, które są aktywne w stereospecyficznej polimeryzacji propylenu, lecz stereospecyficzna aktywność tych układów jest raczej niższa od układów aktywowanych przez wyżej wymienione związki zawierające azot.

Donatory elektronów zawierające azot dostarcza się łatwo i tanio.

Wynalazek różni się od poprzednich i nie może być z nich wyprowadzony. Rzeczywiście, w przeciwieństwie do układów katalitycznych składających się z halogenków metalu grup bocznych i związków trójkiloglinu lub monoalkiloglinów dwualkiloglinu, w przypadku stosowanych w sposób według wynalazku katalizatorów z dodatkiem substancji zawierających azot otrzymuje się zmianę ilościową i jakościową w procesie polimeryzacji.

Układy katalityczne otrzymane ze związków trójkiloglinu lub z monohalogenków dwualkiloglinu i z krystalicznych halogenków metalu grup bocznych, same dają izotaktyczne polimery alfa-olefin i dodanie donatorów elektronów

takich jak pirydyna, fosfina i inne, w małych ilościach, zwiększa ich aktywność. Z drugiej strony, gdy eliminuje się donatory elektronów otrzymuje się oligomery o nieregularnej przestrzennej budowie.

W układach katalitycznych składających się z fioletowego $TiCl_3$ lub $TiCl_4$ i monohalogenków trójkiloglinu lub dwualkiloglinu lub seskwihalogenków alkiloglinu można dodawać różne ilości substancji aktywujących w szerokim zakresie, podczas gdy w układzie katalitycznym według wynalazku wymagane jest stosowanie donatorów elektronów w ograniczonym zakresie w oparciu o ilość użytego dwuhalogenku monoalkiloglinu.

Przez operowanie stosunkami wyższymi od podanych wyżej otrzymuje się oligomery lub nie otrzymuje się polimerów, a przez operowanie niższymi stosunkami otrzymuje się bardzo małe ilości polimeru zawierającego bardzo mały procent izotaktycznego polimeru. Wreszcie można wykazać, że w przeciwieństwie do znanych procesów, związki fosforu w żadnym przypadku nie są wymagane jako składniki układu katalitycznego.

Inne znane układy katalityczne (belgijski opis patentowy nr 554242) wytworzone z $TiCl_4$, równocząsteczkowej mieszaniny $Al(Cl_2H_5)Cl$ i $AlCl_2C_2H_5$ i donatora elektronów, są aktywne w polimeryzacji propylenu lecz procent izotaktycznego polimeru, który może być otrzymany z tym układem jest zawsze bardzo niski. Z tego belgijskiego opisu patentowego jest oczywiste, że układ katalityczny typu $TiCl_4 - AlCl_2C_2H_5$ — donator elektronu jest nieskuteczny w stereospecyficznej polimeryzacji propylenu i innych olefin, w szczególności, gdy pożądanym jest polimer składający się głównie z izotaktycznych makrocząsteczek.

Przeciwnie, stosowanie według wynalazku układu katalitycznego zawierającego fioletowy $TiCl_3$ z dwuhalogenkiem monoalkiloglinu i donator elektronów, zawierający azot, daje możliwość wytwarzania polimerów, np. polimerów propylenu butenu lub 4-metylopentenu-1, mających wysoką zawartość izotaktycznego polimeru, co najmniej równą ilości w polimerach otrzymanych w obecności najlepszych dotychczas znanych katalizatorów stereospecyficznych, zawierających związki metaloorganiczne glinu. Np. surowe polimery propylenu otrzymane sposobem według wynalazku zawierają frakcję polimeru nierozpuszczalną w gorącym n — heptanie (izotaktyczny polimer) w ilości

większej od zawartej w surowym polimerze otrzymanym w obecności ogólnie stosowanych układów katalitycznych z fioletowego $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_3$, nawet jeżeli w tym ostatnim przypadku są obecne donatory elektronów.

Jako donatory elektronów stosuje się pirydyne, dwumetyloformamid, pierwszo- i drugorzędową aminę alifatyczną lub aromatyczną, zwłaszcza dwuetyloaminę, dwumetyloaminę, dwupropylaminę, dwubutyloaminę, monometyloaminę, monopropylaminę, monobutyloaminę, dwufenyloaminę, metyloanilinę, etyloanilinę, propyloanilinę, butyloanilinę i anilinę lub trzeciorzędową aminę alifatyczną, zwłaszcza trójetylloaminę. Proces polimeryzacji sposobem według wynalazku prowadzi się następująco: dwuhalogenek monoalkiloglinu i donator elektronów (czysty lub w obecności węglowodorów) poddaje się reakcji w atmosferze azotu i otrzymany związek dodaje się do fioletowego tróchlorku tytanu, a wreszcie wprowadza się monomer. Polimeryzację można prowadzić w szerokich granicach temperatury (0° — $100^\circ C$), w obecności lub nieobecności rozpuszczalnika węglowodorowego.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. $0,81\text{ cm}^3$ dwuchloroku monoetylo-
glinu poddaje się reakcji w szklanym naczyniu w temperaturze pokojowej, w atmosferze azotu z $0,54\text{ cm}^3$ trójetylloaminy w 20 cm^3 n — heptanu (stosunek molowy trójetylloaminy do $AlCl_3C_2H_5 = 0,5$). Otrzymany produkt wprowadza się pod próżnią przez syfonowanie do autoklawu na 500 cm^3 utrzymywanego w temperaturze $75^\circ C$. Następnie do autoklawu wprowadza się $1,2\text{ g}$ fioletowego $TiCl_3$ (γ — odmiana) zawieszonego w 80 cm^3 n — heptanu, po czym wprowadza się propylen aż do osiągnięcia ciśnienia 2 atm . Po 17 godzinach polimeryzację zatrzymuje się. Otrzymuje się polimer o $2,5\%$ produktu ekstrahującego się wrzącym eterem etylowym, $3,5\%$ produktu, który można ekstrahować wrzącym n — heptanem i 94% izotaktycznego polipropylenu (nierozpuszczalnego w gorącym n — heptanie).

Przykład H. 1 cm^3 dwuchloroku monoetylo-
glinu w 20 cm^3 n — heptanu poddaje się reakcji z $0,39\text{ cm}^3$ pirydyny (stosunek molowy pirydyny do $AlCl_3C_2H_5 = 0,5$), jak opisano w poprzednim przykładzie.

Otrzymany produkt wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do autoklawu na 500 cm^3 utrzymanego w temperaturze $70^\circ C$.

Do autoklawu wprowadza się również 1 g fioletowego $TiCl_3$ (α — odmiana otrzymana przez redukcję $TiCl_4$ wodorem w wysokiej temperaturze) zawieszonego w 50 cm^3 n — heptanu. Następnie wprowadza się propylen aż do podniesienia ciśnienia do 4 atm . Po 6 godzinach polimeryzację zatrzymuje się. Otrzymuje się polimer zawierający 4% produktu ekstrahującego się wrzącym eterem etylowym, 4% produktu ekstrahującego się wrzącym n — heptanem i 92% izotaktycznego polipropylenu (nie ekstrahującego się wrzącym n — heptanem). Gdy operuje się stosunkiem pirydyny do $AlCl_3C_2H_5 = 1$, nie otrzymuje się polimeru.

Przykład III. $0,98\text{ cm}^3$ dwuchloroku monoetylo-
glinu w 20 cm^3 bezwodnego n — heptanu i $0,30\text{ cm}^3$ dwumetyloformamidu stosunek molowy dwumetyloformamidu do $AlCl_3C_2H_5 = 0,5$ poddaje się reakcji jak w poprzednich przykładach. $1,7\text{ g}$ fioletowego $AlCl_3$ (γ — odmiana; otrzymana przez redukcję $TiCl_4$ alkiloglinem w temperaturze $200^\circ C$) zawieszona w 100 cm^3 bezwodnego n-heptanu. Dwuskładnikowy katalizator wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią do $0,5$ litrowego autoklawu, utrzymywanego w temperaturze $75^\circ C$. Następnie wprowadza się propylen aż do osiągnięcia ciśnienia 6 atm . Po 5 godzinach polimeryzację zatrzymuje się. Otrzymuje się produkt zawierający $6,5\%$ polimeru ekstrahującego się wrzącym eterem etylowym i 90% izotaktycznego polimeru (nierozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie).

W procesie porównawczym z dwumetylo-
formamidem prowadzonym przy stosunku dwumetyloformamid do $Al(C_2H_5)_2Cl = 0,25$ otrzymano $1/15$ polimeru wytworzonego w poprzednio opisanym doświadczeniu, postępując w tych samych warunkach. Polimer ten zawierał 10% produktów oligomerycznych, 25% stałego polimeru ekstrahującego się wrzącym eterem etylowym i 40% pozostałości po ekstrakcji wrzącym n-heptanem. Z drugiej strony, gdy operowano stosunkiem $0,7$, otrzymano tylko oligomery i to w ilościach śladowych. Gdy operowano stosunkiem 1 , nie zaszła wcale polimeryzacja.

Przykład IV. 2 cm^3 dwubromku monoetylo-
glinu z $0,75\text{ cm}^3$ pirydyny w 50 cm^3 toluenu (stosunek molowy pirydyny do $AlBr_3C_2H_5 = 0,5$) poddaje się reakcji w sposób opisany w poprzednich przykładach. Otrzymany produkt wprowadza się przez syfonowanie pod próżnią

do autoklawu na 500 cm³, utrzymywanego w temperaturze 75°C. Do autoklawu wprowadza się również 1 g fioletowego TiCl₃ (γ-odmiana) zawieszonego w 100 cm³ toluenu. Następnie wprowadza się propylen aż do osiągnięcia ciśnienia 5 atmosfer. Po 15 godzinach polimeryzację zatrzymuje się. Otrzymuje się polimer, który zawiera 0,3% produktu ekstrahującego się wrzącym n-heptanem i 99% izotaktycznego polipropylenu (nierozpuszczalnego w n-heptanie).

Przykład V. 1 cm³ toluenu, 0,5 g fioletowego TiCl₃ (γ-odmiana, zawierającego także 4,6% Al jako AlCl₃ w stałym roztworze) (G. Natta, *Chimica e Industria* 42, 1207/1960), przy stosunku molowym NH(C₂H₅)₂ do Al(C₂H₅)Cl₂ = 0,5, wprowadza się do reaktora z nierdzewnej stali na 500 cm³, zaopatrzonego w mieszadło i utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C. Następnie mieszaninę nasycy się propylenem do ciśnienia 5 atm. Po 3 godzinach otrzymuje się 19 g polimeru, o lepkości istotnej 4,1, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C, zawierającego 2% polimeru ekstrahującego się wrzącym eterem etylowym, 5% produktu ekstrahującego się wrzącym n-heptanem i 93% izotaktycznego polimeru (nierozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie).

Przykład VI. Operując jak w przykładzie V, z chemicznie równoważnymi ilościami Al(C₂H₅)Br₂ zamiast Al(C₂H₅)Cl₂ i NH(C₄H₉)₂ zamiast NH(C₂H₅)₂, otrzymuje się 20 g polimeru o lepkości istotnej 4, oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C.

Polimer składa się praktycznie z 100% izotaktycznego polipropylenu, nierozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie.

Przykład VII. Do reaktora opisanego w przykładzie I utrzymywanego w stałej temperaturze 70°C wprowadza się 1 cm³ Al(C₂H₅)Cl₂ uprzednio przereagowanego z 0,45 cm³ aniliny świeżo przedestylowanej z nad Zn (stosunek molowy aniliny do Al(C₂H₅)Cl₂ = 0,5), 0,4 g fioletowego TiCl₃ (γ-odmiana) i 150 cm³ toluenu. Następnie mieszaninę nasycy się propylenem do osiągnięcia ciśnienia 4 atm.

Po 8 godzinach otrzymuje się 15 g izotaktycznego polipropylenu, o lepkości istotnej 3,2 oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C, zawierającego 3,5% polimeru ekstrahującego się wrzącym eterem etylowym, 5,8% polimeru ekstrahującego się wrzącym n-heptanem i 90,7% izotaktycznego polimeru, nierozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie.

Doświadczenia prowadzone z wyżej wymienionymi układami katalitycznymi lecz z innymi alfa-olefinami zamiast propylenem dawały wysokoizotaktyczne polimery.

Na przykład przez operowanie z butenem otrzymuje się polimery prawie zupełnie nierozpuszczalne w eterze i zawierające frakcje nierozpuszczalne w n-heptanie w temperaturze wrzenia.

Przykład VIII. Procesy polimeryzacji propylenu prowadzono w temperaturze 70°C pod ciśnieniem 30 atm. w 200 cm³ węglowodorowego rozpuszczalnika, stosując 0,002 mola TiCl₃ (γ-odmiana) i produkty reakcji otrzymane przez zmieszanie w temperaturze pokojowej 0,008 mola dwuhalogenków monoalkiloglinu z 0,004 mola donatorów elektronów. W tablicy I podane są rozpuszczalniki, związek metaloorganiczny i donatory elektronów, stosowane w procesach oraz wskaźnik izotaktyczności polipropylenów otrzymany w każdym procesie (wyrażony jako %-owa ilość polimeru nierozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie).

Tablica I

Proces	Dwuhalogenek alkiloglinu	Donator elektronów	Rozpuszczalnik	Zawartość polimeru nierozpuszczalnego we wrzącym n-heptanie %
1	Al(CH ₃)Cl ₂	NH(CH ₃) ₂	heptan	95
2	Al(CH ₃)I ₂	N(CH ₃) ₃	toluen	99
3	Al(n-C ₄ H ₉)Br ₂	NH(C ₅ H ₁₁) ₂	toluen	94
4	Al(C ₅ H ₁₁)Cl ₂	NH.C ₃ H ₇ .C ₆ H ₅	heptan	92
5	Al(C ₆ H ₅)Cl ₂	N(C ₄ H ₉) ₃	toluen	85
6	Al(C ₆ H ₁₃)Br ₂	NH ₂ C ₁₀ H ₂₁	heptan	80
7	Al(C ₃ H ₇)Br ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	toluen	94
8	Al(C ₂ H ₅)Br ₂	CH ₃ CONHC ₆ H ₅	toluen	95

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania alfa-olefin, zwłaszcza propylenu, butenu lub 4-metylo-pentenu-1, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności układu katalitycznego, składającego się ze związku kompleksowego utworzonego przez reakcję dwuhalogenku monoalkiloglinu, fioletowego krystalicznego trójkloru tytanu i donatora elektronów, zawierającego azot, przy stosunku molowym donatora elektronów do dwuhalogenku monoalkiloglinu wynoszącym 0,5 ± 0,1.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako dwuhalogenek monoalkiloglinu, stosuje się dwuchlorek monoetyloglinu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako dwuhalogenek monoalkiloglinu stosuje się dwubromek monoetyloglinu.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się trzeciorzędową aminę alifatyczną, zwłaszcza trójetyloaminę.
5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się trzeciorzędową aminę aromatyczną zwłaszcza pirydynę.
6. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się alkiloamid, zwłaszcza dwumetyloformamid.
7. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się pierwszo- lub drugorzędową aminę alifatyczną lub aromatyczną.
8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się jako donator elektronów dwuetyloaminę.
9. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się dwupropyloaminę.
10. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się dwubutyloaminę.
11. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się monometyloaminę.
12. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się monoetyloaminę.
13. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się monopropyloaminę.
14. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się monobutyloaminę.
15. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się dwufenyloaminę.
16. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator stosuje się metyloanilinę.
17. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się etyloanilinę.
18. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się propyloaminę.
19. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator stosuje się butyloanilinę.
20. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako donator elektronów stosuje się anilinę.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy