

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

200 196 B

(22) Bejelentés napja: 1983.08.04.

(21) 2770/83

(33) US

(32) 1982.08.05.

(31) 405 646

(51) Int Cl⁵

C 08 F 4/16

C 08 F 4/50

C 08 F 4/52

C 08 F 10/02

(41) (42) 1984.10.29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.04.30.

(72) Feltaláló:

Welch Melvin Bruce, vegyész,
Bartlesville, Oklahoma, US

(71) Bejelentő:

Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Ok-
lahoma, US

**(54) Eljárás etilén polimerizálására és a polimerizációs eljáráshoz Ziegler-Natta típusú
katalizátor komponens előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás Ziegler-Natta-típusú katalizátor komponens előállítására, egy $Ti(OR)_4$ általános képletű vegyület – a képletben R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport – egy periódusos rendszer IIA vagy IIB csoportjához tartozó fém dihalogenidjével – előnyösen $MgCl_2$ -dal, majd egy 1–4 szénatomos alkil-Al-halogeniddel, végül a kapott vegyület egy átmeneti fém halogenidjével, előnyösen $TiCl_4$ -dal történő reagáltatásával, oly módon, hogy 1 mól

reagálatlan $Ti(OR)_4$ általános képletű vegyületre – a képletben R jelentése a fenti – számolva az 1–4 szénatomos alkil-Al-halogeniddel egyidejűleg 0,2–2 mól 1–6 szénatomos dialkil-magnézium-vegyületet alkalmaznak.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok alkalmazásával növelhető a polimerizációs folyamatok termelékenysége és bővíthető a kokatalizátorok köre.

A leírás terjedelme: 4 oldal, 0 ábra

HU 200 196 B

A találmány tárgya eljárás új Ziegler-Natta típusú katalizátor előállítására és alkalmazására etilén polimerizációjára.

A különböző poliolefinek, mint például polietilén, propilén és etilén-butén kopolimerek különböző katalizátorokat alkalmazó előállítási folyamatainál igen fontos szempont a termelékenység. Termelékenység alatt itt az adott katalizátormennyiséggel előállítható szilárd polimer mennyiséget értjük. Ha a termelékenység megfelelően nagy, a polimerben visszamaradó katalizátor mennyisége olyan kicsi, hogy az nem befolyásolja a polimer tulajdonságait és így eltávolítása nem szükséges. A területen jártas szakember előtt ismert, hogy a katalizátormaradék eltávolítása igen költséges folyamat és ezért szükséges olyan katalizátorok kifejlesztése, amelyek alkalmazásával ezek a folyamatok kiküszöbölhetők.

Ezen túlmenően, a nagy termelékenység csökkenti a katalizátor költségeit, ami szintén szükségessé teszi az új, hatásosabb katalizátorok és termelékeny polimerizációs folyamatok kifejlesztését.

Charles E. Capshaw a 4 363 746 számú amerikai szabadalmi leírásban közzétett egy új, nagy termelékenységű polimerizációs katalizátor előállítására vonatkozó eljárást. Eszerint az 1.) lépésben előállítja az első katalizátor komponens oldatát fém-halogenid, mint például magnézium-klorid és titán-tetraszénhidrogén-oxid reagáltatásával, majd a 2.) lépésben az oldatból szénhidrogén-alumínium-halogeniddel szilárd anyagot választ le, és a 3.) lépésben ezt a szilárd anyagot halogenid-ioncserélővel, mint például titán-tetrakloriddal, reagáltatja.

Felismertük, hogy a Capshaw által ismertetett folyamat 2.) lépésénél az anyalúgban általában nagy mennyiségű titán-tetraalkoxi-vegyület és alkil-alumínium-halogenid marad feleslegben, így ha e lépésnél egyidejűleg egy dialkil-magnézium-vegyületet is alkalmazunk, növelhetjük az adott mennyiségű titán-alkoxi-vegyületből és alkil-alumínium-halogenidből előállítható szilárd katalizátor mennyiségét és e katalizátor alkalmazásával hasonló katalizátor-rendszerekhez viszonyítva nagyobb termelékenységű polimerizációs folyamatot valósíthatunk meg.

A fentiek alapján találmányunk tárgya Ziegler-Natta-típusú katalizátor komponens előállítása, amelynél $(Ti(OR)_4)$ általános képletű vegyületet – a képletben R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport – egy IIA és IIB csoportba tartozó fém dihalogenidjével, előnyösen $MgCl_2$ -dal, majd 1–4 szénatomos alkil-Al-halogeniddel és a kapott vegyületet $TiCl_4$ -dal reagáltatunk oly módon, hogy az 1–4 szénatomos Al-alkil-Al-halogeniddel egyidejűleg 1–6 szénatomos dialkil-Mg-vegyületet is alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárás az új katalizátort a következőképpen állítjuk elő:

1.) a fém-halogenidet, előnyösen $MgCl_2$ -ot a $Ti(OR)_4$ vegyülettel ismert módon reagáltatjuk,

2.) a kapott oldatból a di(1–6 szénatomos alkil)-Mg vegyülettel és az (1–4 szénatomos alkil)-Al-halogeniddel legalább egy szilárd csapadékot választunk le, majd

3.) a kapott szilárd csapadékot egy átmeneti fém-halogeniddel, mint ioncserélővel, előnyösen $TiCl_4$ -dal kezeljük.

A találmány szerinti eljárás 1.) lépésénél alkalma-

zott Ti-vegyületek ismertek, így az lehet például titán-tetrametoxid, titán-dimetoxi-dietoxid, titán-tetraetoxid, vagy titán-tetra(n-butoxid). A IIA és IIB csoportba tartozó fémek dihalogenidjei szintén ismertek. Előnyösen $MgCl_2$ -ot alkalmazunk.

Az 1.) reakciólépésnél a titán-tetraalkil-oxid és a fémhalogenid molaránya széles határok között változhat. Előnyös azonban, ha a titán-tetraalkil-oxid és a magnézium-klorid molaránya nagyobb mint 2:1, mivel így az oldat általában nagyobb mennyiségű reagálatlan titánvegyületet tartalmaz. Jellemzően a titán-tetraalkil-oxid és a magnézium-klorid molaránya nagyobb mint 10:1.

A megfelelő titán- és magnézium-komplexek előállításának reakciófeltételei azonosak a fent említett 4 363 746 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett reakciókörülményekkel.

A találmány szerinti eljárás 2.) lépésénél az 1.) lépés szerinti oldatot az alkil-alumínium-halogeniddel és a dialkil-magnézium vegyülettel reagáltatjuk. A két vegyület beadagolását tesztés szerint sorrendben végezhetjük.

A fenti s.) lépésnél alkalmazható alkil-alumínium-halogenidek azonosak az említett 4 363 746 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban erre a célra ismertetett vegyülettel, előnyösen etil-alumínium-szeszkvikloridot alkalmazunk.

A dialkil-magnézium vegyületeket az MgR_2 általános képlettel írjuk le, amely képletben R_2 jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport. Ilyen vegyületek például a dimetil-magnézium, dietil-magnézium, 4-butilszek-butil-magnézium. Előnyösen ez utóbbit alkalmazzuk.

Az alkil-alumínium-halogenid mennyisége széles határok között változhat, mennyisége általában – molarányban kifejezve – a titán-tetraalkil-oxidhoz viszonyítva 10:1 és 1:10, előnyösen 1:3 és 1:6 közötti érték.

A dialkil-magnézium vegyület mennyisége szintén széles határok között változhat. A magnézium-vegyület és a titán-tetraalkil-oxid molaránya általában 10:1 és 1:10 közötti érték. A dialkil-magnézium vegyületet előnyösen olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely elegendő ahhoz, hogy az 1.) lépésnél feleslegben maradt titán-tetraalkil-oxid teljes mennyiségét reakcióba vigye. Ez a mennyiség előnyösen 0,2–2 mól dialkil-magnézium vegyület 1 mól reagálatlan titán-tetraalkil-oxid vegyületre számolva.

A 2.) lépés reakcióhőmérséklete széles határok között változhat. A hőmérséklet-intervallum jellemzően -100 és $+100$ °C közötti, előnyösen -10 és $+30$ °C közötti érték.

A találmány szerinti eljárás 3.) lépésénél alkalmazott ioncserélő halogenidek átmeneti fémek halogenidjei, például titán-tetraklorid, vanádium-oxidklorid, cirkon-tetrahalogenid.

A reakcióhőmérséklet ennél a lépésnél is viszonylag széles határok között változhat, értéke jellemzően 0 és 200 °C között van. Általában kívánatos, ha az eljárás 3.) lépését szénhidrogén hígítószer jelenlétében végezzük, de a halogenid ioncserélő önmagában is alkalmazható, ha folyékony halmazállapotú. A reakcióidőt a katalizátor aktivitásának fokozódása alapján határozzuk meg.

Az ioncserélő halogenid-vegyületnek a csapa-

dékhoz viszonyított tömegaránya széles határok között változhat, jellemzően 10:1 és 1:10 között, előnyösen 7:1 és 1:4 között. A 3.) lépést követően a felesleget száraz (vízmentes folyadékkal, például n-hexánnal, n-pentánnal vagy xilollal, a katalizátorból kimossuk.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorokat olefinok polimerizációjánál előnyösen kokatalizátorokkal együtt használjuk. Előnyös kokatalizátorok azok, amelyeket a titán-alapú katalizátorokat alkalmazó polimerizációknál használunk. Ilyenek például az R_3Al vagy R_2AlX általános képletű – a képletben R jelentése egyenes vagy elágazóláncú 1–6 szénatomos alkilcsoport, X jelentése halogénatom – szerves alumínium-vegyületek, előnyösen például a trietil-alumínium vagy a dietil-alumínium-klorid. A kokatalizátorokat a katalizátorokhoz viszonyítva 4:1 és 400:1, előnyösen 6:1 és 100:1 közötti tömegmennyiségben alkalmazzuk.

A találmány szerinti polimerizációs eljárás az etilén homo- vagy kopolimerizációjára vonatkozik, amelyet gáz vagy folyékony fázisban egyaránt végezhetünk.

A találmány szerinti eljárással előállított katalizátorok különösen alkalmasak etilén ismert módon végzett homopolimerizációjánál való alkalmazásra.

A találmány szerinti eljárást és előnyeit a következő példákon mutatjuk be.

1. példa

1. Táblázat

Polimerizáció száma	Kokatalizátor típus	Kokatalizátor mmól	Katalizátor g	H ₂ /Pa	Hozam g	Termék kg/g/hr	HLMI MI*
1	TEA	0,5 (0,057g)	0,0040	334,5x10 ⁵	380	95	31
2	TIBA	0,42 (0,083g)	0,0062	413,4x10 ⁵	450	73	27
3	DEAC	1,52 (0,183g)	0,0042	551,2x10 ⁵	306	77	29

*HLMI/MI jelentése terhelés alatti folyási index/folyási index.

2. Táblázat

Ismert katalizátorok * és kokatalizátorok együttes alkalmazásából elért termelékenységi adatok

Polimerizáció száma	Kokatalizátor típusa	Termék kg/g/hr
1	TEA	95,0
2	TIBA	42,0
3	DEAC	1,5

* A katalizátor előállítását a 4 363 746 számú amerikai szabadalmi leírás szerint végeztük. A katalizátor, a kokatalizátorok mennyisége és a polimerizáció egyéb paraméterei azonok az 1. Táblázatban megadott értékekkel.

A táblázat adataiból látható, hogy a trietil-alumínium (TEA) kokatalizátor jelenlétében végzett reak-

10,7 ml (0,052 mól) titán-tetraetoxidot 500 ml-es lombikban levő 2,5 g (0,026 mól) magnézium-kloridhoz adunk és a keveréket 100 °C-ra melegítjük, 30 percig keverjük, majd lehűtjük. A kapott oldatot 35 ml (0,055 mól) 25 tömeg%-os n-heptánban (sűrűsége 0,767 g/ml) oldott etil-alumínium-szeszkvikloriddal és 20 ml 0,637 mólon n-butil-szek-butil-magnéziummal (0,013 mól) egyszerre egyesítjük egy edényben, körülbelül 20 perc alatt. A képződő szilárd csapadékot szénhidrogénnel kétszer mossuk, majd a szénhidrogén jelenlétében 20 ml (34,5 g) titán-tetrakloriddal egyesítjük és 1 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A kapott szilárd anyagot dekantáljuk és kétszer n-hexánnal, majd kétszer n-pentánnal ámoszuk, végül meleg vízfürdő felett megszáritjuk.

Az ily módon előállított anyag mennyisége 10,6 g. Ugyanakkor a hasonló mennyiségű reagensekből alkil-magnézium nélkül előállított szilárd anyag mennyisége 6,25 és 7,5 g között van.

2. példa

Az 1. példa szerint előállított katalizátort etilén polimerizációjának aktiválására alkalmazzuk, különböző alkil-alumínium kokatalizátorok mellett. Az etilén polimerizációját autoklávban végeztük 1 órán keresztül 100 °C hőmérsékleten, 1378 x 10⁵ Pa nyomáson hidrogén és izobután oldószer jelenlétében. A reakciókörülményeket a következő táblázatban foglaljuk össze.

ció hatékonysága azonos azon reakció hatékonyságával, amelynél a TEA mellett alkil-magnézium nélkül készült katalizátort alkalmaznak. A tri-izo-butil-alumínium (TIBA) és dietil-alumínium-klorid (DEAC) kokatalizátorok jelenlétében végzett reakció hatékonysága viszont jóval felülmúlja azokat, amelyeknél mellettük alkil-magnézium nélkül készített katalizátort alkalmaznak. Ezen ismert katalizátorok termelékenysége általában 42 g polimer/g katalizátor/óra TIBA kokatalizátor alkalmazásával és nem több mint 1,5 kg polimer/g katalizátor/óra DEAC kokatalizátor alkalmazásával. Így a találmány szerinti eljárással előállított új katalizátorok lehetővé teszik a kokatalizátorok szélesebb körének felhasználását anélkül, hogy azok kedvezőtlenül befolyásolják a hatékonyságot.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás Ziegler-Natta-típusú katalizátor komponens előállítására, egy Ti(OR)₄ általános képletű ve-

5

gyűlet – a képletben R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport – egy periódusos rendszer IIA vagy IIB csoportjához tartozó fém dihalogenidjével – előnyösen $MgCl_2$ -dal –, majd egy 1–4 szénatomos alkil-Al-halogeniddal, végül a kapott vegyület egy átmeneti fém halogenidjével, előnyösen $TiCl_4$ -dal történő reagáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy 1 mól reagálatlan $(Ti(OR)_4)$ általános képletű vegyületre – a képletben R jelentése a fenti – számolva az 1–4 szénatomos alkil-Al-halogeniddal egyidejűleg 0,2–2 mól 1–6 szénatomos dialkil-magnézium-vegyületet alkalmazunk.

2. Eljárás etilén nyomás alatt, hidrogén, oldószer

6

katalizátor és kokatalizátor jelenlétében végzett polymerizációjára, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként valamely, 1. igénypont szerint előállított katalizátort alkalmazunk.

5

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kokatalizátorként R_3Al vagy R_2AlX általános képletű vegyületet – a képletben R jelentése egyenes vagy elágazóláncú 1–6 szénatomos alkilcsoport és X jelentése halogénatom – alkalmazunk a katalizátorra vonatkoztatott 4:1 és 400:1, előnyösen 6:1 és 100:1 közötti tömegarányban.

10

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
Felelős kiadó: Szvoboda D. Gabriella

UNITAS-KÓDEX