



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.06.78 (P. 217629)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 30. 09. 1983



Int. Cl.³ C08F 10/00
C08F 4/42

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan: Anic S.p.A., Palermo (Włochy)

Sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji α -olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji α -olefin, zwłaszcza etylenu.

Znany jest sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji α — olefin w obecności katalizatora na bazie trójhalegenku tytanu w dwóch kolejnych etapach, z których pierwszy polega na konwencjonalnym kontaktowaniu związku czterowartościowego tytanu ze stałym nośnikiem, a drugi na reakcji produktu otrzymanego w pierwszym etapie z parami jednego lub więcej metali takich jak Mg, Al, Ti, Mo, Zr, V, Mn, Cr, Fe, Zn, ewentualnie w obecności

związku będącego donorem chlorowca. Znane są też sposoby polimeryzacji α — olefin w obecności jako katalizatora związków tytanu, lub jak w przypadku polskiego opisu patentowego nr 106 893 związków tytanu w połączeniu ze związkami innych metali.

Według znanych sposobów, polimeryzację lub kopolimeryzację α — olefin prowadzi się w obecności katalizatora stanowiącego produkt reakcji pomiędzy czterochlorkiem tytanu, parami magnezu i donorem chlorowca, który kontaktowano ze stałym nośnikiem, poddanym poprzednio reakcji ze związkiem o wzorze AlR_3 .

Nieoczekiwanie stwierdzono, że prowadzenie polimeryzacji i kopolimeryzacji α — olefin możliwe jest w obecności katalizatora otrzymanego z halogenu trójwartościowego tytanu i halogenu jednego lub więcej metali, wszystkich związanych ze stałym nośnikiem, przez wywołanie reakcji, pomię-

2

dzy czterowartościowym tytanem uprzednio związanym z nośnikiem, a parami tych metali w obecności organicznego lub nieorganicznego donora chlorowca.

5 Sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji α — olefin według wynalazku polega na tym, że olefinę stanowiącą monomer kontaktuje się z układem katalicznym składającym się z pochodnej glinu o wzorze AlR_pX_{3-p} , w którym R — oznacza rodnik węglowodorowy, taki jak alkil, aryl, cykloalkil, alkiloaryl lub aryloalkil, X — oznacza atom chlorowca a $1 \leq p \leq 3$ oraz katalizatora stanowiącego chemiczną kompozycję na bazie trójhalegenku tytanu i halogenków jednego lub więcej metali, 10 otrzymanego w reakcji czterowartościowego związku tytanu osadzonego na stałym nośniku z parami jednego lub więcej metali takich jak Mg, Al, Ti, Zr, Mo, V, Mn, Cr, Fe, Zn, ewentualnie w obecności donora chlorowca.

15 Polimeryzację przy zastosowaniu opisanego układu katalicznego prowadzi się w temperaturze 20—200°C i pod ciśnieniem 98—5884 kPa, w fazie gazowej lub ciekłej, korzystnie w rozpuszczalniku węglowodorowym.

25 Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do polimeryzacji etylenu a także monomerów, w których etylen zmieszany jest z jedną lub więcej olefin.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku w zasadzie zawiera halogenki w stosun-

kach zmieniających się w szerokim zakresie. Bardziej szczegółowo, jeśli do otrzymania katalizatora nie stosuje się donora chlorowca, to katalizator posiada stosunek molowy odpowiadający stosunkowi stechiometrycznemu według wzoru $n\text{TiX}_3$, MX_n , w którym n jest wartościowością metalu M , a X oznacza chlorowec. Jeśli, natomiast jest zastosowany donor chlorowca, otrzymuje się katalizator z nadmiarem par jednego lub więcej metali, w którym nie jest zachowany stosunek stechiometryczny, lecz stosunek M/Ti jest większy niż 1:1, który może nawet osiągać wartości 50 lub 100.

Sposób otrzymywania katalizatora, stosowanego w sposobie według wynalazku jest nadzwyczaj prosty i obejmuje następujące kolejne etapy:

- a) traktowanie stałego nośnika związkiem tytanu IV w warunkach umożliwiających absorpcję,
- b) poddanie reakcji tak otrzymanego produktu z parami jednego lub więcej metali takich jak Mg, Al, Ti, Zr, Mo, V, Mn, Cr, Fe, Zn, ewentualnie w obecności nieorganicznego donora chlorowca.

Reakcję korzystnie prowadzi się w obecności rozcieńczalnika organicznego, w którym związek tytanu i ewentualnie donor chlorowca są zawieszone przed skontaktowaniem ich z parami metalu.

Odparowanie metalu przeprowadza się pod ciśnieniem pomiędzy 133, 322—133, 332. 10^{-6} Pa i w temperaturze zawartej w granicach 300—2500°C w zależności od stosowanego metalu.

Reakcja pomiędzy tak otrzymanymi parami a związkiem tytanu, niezależnie od obecności lub nieobecności donora chlorowca, odbywa się we względnie niskiej temperaturze, niższej od temperatury wrzenia rozcieńczalnika, pod aktualnie zastosowanym ciśnieniem i korzystnie wynosi -80°C do $+50^\circ\text{C}$.

Jak wykazano powyżej, korzystnie jest takie reakcje przeprowadzić w obecności organicznego rozcieńczalnika takiego jak alifatyczne lub aromatyczne węglowodory lub ich mieszaniny.

Jako stały nośnik stosuje się następujące grupy związków:

- a) związki nieorganiczne takie jak halogenki, tlenohalogenki, tlenki, wodorotlenki i ich mieszaniny pierwiastków z grupy IIA, IIIB, IVB układu okresowego pierwiastków oraz pierwiastków ziem rzadkich,
- b) związki organiczne posiadające cząsteczki o wysokim stopniu skomplikowania i zawierające grupy funkcyjne.

Powyższe wymienione informacje dotyczące grup układu okresowego przyjęto na podstawie „Advanced Inorganic Chemistry”, Cotton i Wilkinsen, Interscience Publishers, 1975. Jako donory chlorowca można stosować halogenki organiczne, zwłaszcza o wzorze $\text{C}_m\text{H}_{2m-2-x}\text{X}_x$, w którym X oznacza chlor lub brom, m jest liczbą zawartą w granicach 1—18, x oznacza liczbę 1—4 i także halogenki mogą również działać jako poprzednio wspomniane rozcieńczalniki, albo można stosować halogenki nieorganiczne o wysokiej wartościowości pierwiastka, który może występować na co najmniej dwóch poziomach utleniania, takie jak SnCl_4 , SbCl_5 , POCl_3 , VCl_4 . Odnośnie związków czterowar-

tościowego tytanu, to można stosować czterochlorek tytanu, chlorowcoalkoholany-Ti, dyucyklopentadienylo-dwuchlorek-Ti, czterobenzylo-Ti, chlorek czterobenzylo-Ti, czteroalkilo-Ti, amidki-Ti, chloroamidki i wiele innych.

Przy przeprowadzeniu procesu otrzymywania katalizatora w praktyce można zauważyć, że produkty uboczne reakcji z halogenkami nieorganicznymi mogą być usunięte w postaci zaokludowanej w katalizatorze o ile nie powodują one żadnych niepożądanych zmian w praktycznym użyciu.

Jak wspomniano poprzednio, tak otrzymane katalizatory stosuje się w sposobie według wynalazku do polimeryzacji i kopolimeryzacji α -olefin, a zwłaszcza do polimeryzacji etylenu do liniowego polietylenu.

Zastosowanie takich katalizatorów, które odbywa się za pomocą stałego nośnika nieorganicznego, takiego jak tlenek glinu, krzemionka, tlenek magnezu lub stałego nośnika organicznego o budowie polimeru takiego jak polidwuolefiny, kopolimer butadienowostyrenowy, poliwinylpirydyna, zezwala na uzyskanie wydajności, które są znacznie wyższe niż otrzymywane przy pomocy znanych katalizatorów, np. wyższe niż 150 000 g polietylenu/g zastosowanego Ti.

Dodatkową korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest to, że uzyskuje się wysokie wydajności przy polimeryzacji etylenu, nawet bez zastosowania rozcieńczalnika (tak jak w fazie gazowej). Jest to potwierdzeniem faktu, że katalizator stosowany w sposobie według wynalazku otrzymany jako opisano wyżej odznacza się dotychczas niespotykanymi właściwościami. Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach.

Przykład I. 3 g SiO_2 , klasy 56 według Darison Chemical o powierzchni 285 m^2/g średnicy porów $168 \cdot 10^{-10}\text{m}$ i objętości porów 1,20 cm^3/g suszy się w ciągu 7 godzin w 250°C , po czym ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu w 150 ml TiCl_4 w ciągu 4 godzin. Całość sący się na gorąco w atmosferze azotu, przez saszeczek ze spiekanego szkła, produkt przemywa się na sączku bezwodnym heksanem, następnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt zawiera 4,61% Ti w stosunku do całkowitej ilości 2,9 mM, która została załadowana do obrotowej kolby aparatu do odparowywania metali pod próżnią. W środku kolby jest umieszczona spirala z włókna wolframowego (tygiel), która jest połączona ze źródłem prądu. Pod kolbą jest umieszczona równolegle łaźnia chłodząca. W górnej części aparatu znajduje się wlot azotu i zawór do próżni. Tygiel jest napełniony 2,7 g magnezu, co odpowiada 112 mM, a kolba jest napełniona poza wspomnianym poprzednio związkiem tytanu 320 ml oktanu i 33 ml n -chloroheksanu, co odpowiada 240 mM.

Kolbę oziębia się do temperatury -50°C i wprowadza w ruch obrotowy, stosując zmniejszone ciśnienie 1,332 Pa, a spiralę ogrzewa się aż do odparowania metalu. Tworzy się brunatnoczarna zawleśina. Po zakończeniu odparowywania, co trwa około 20 min, aparat napełnia się azotem, kolbę

doprowadza się do temperatury pokojowej i następnie ogrzewa w ciągu 2 godzin do temperatury 95°C. Analiza chemiczna wykazuje że tak otrzymany produkt poza krzemionką zawiera związek o wzorze empirycznym:



Autoklaw o pojemności 0,002 m³ wyposażony w mieszkadło w kształcie kotwicy napełnia się 0,001 m³ heptanu (odpowietrzonego i odwodnionego), 2 mM trójizobutyloglinu i katalizatorem o wzorze empirycznym $\text{TiMg}_{38}\text{Cl}_{76}$ otrzymanym jak opisano poprzednio w ilości odpowiadającej 0,005 mM tytanu.

Temperaturę podnosi się do 85°C, po czym wprowadza się wodór do uzyskania ciśnienia 1,96 · 10⁵ Pa i etylen do uzyskania ciśnienia 2,45 · 10⁵ Pa, tak aby otrzymać stałe ciśnienie całkowite w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się 0,194 kg polietylenu o następujących właściwościach.

$\text{MFI}_{2,16}$ (ASTM D 1236—65T) = 0,00045 kg/600 s
 $\text{MFI}_{21,6}(\text{MFI}_{2,16} = 32 \text{ i gęstości } 0,971 \text{ g/ml})$

Aktywność właściwa: 162 kg polimeru (g Ti) 0,098.10⁵ Pa.

Nośnik, który zawiera 4,61% tytanu, lecz który nie był traktowany parami magnezu i chloroheksanem, użyto do polimeryzacji etylenu w tych samych warunkach jako opisano powyżej. Wykazał on aktywność właściwą tylko 0,200 kg polimeru (0,001 kg Ti) 0,98.10⁵ Pa etylenu. $\text{MFI}_{2,16}$ polimeru wynosi 0,00002 kg/600 s.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako nośnik stosuje się tlenek glinu AKZO klasy B o powierzchni właściwej 360 m²/g i objętości porów 1,5 cm³/g, który suszono w ciągu 8 godzin w temperaturze 350°C. Produkt zawierający 2,39% tytanu traktuje się parami Mg w obecności n-chloroheksanu jak opisano w przykładzie I.

Otrzymany produkt posiada wzór empiryczny $\text{TiMg}_{41}\text{Cl}_{81}$ bez uwzględnienia tlenku glinu.

Katalizator ten stosuje się do polimeryzacji etylenu w tych samych warunkach jak opisano w przykładzie I. Aktywność właściwa 30 kg polimeru (0,001 kg Ti/h) 0,98.10⁵ Pa etylenu. Otrzymany w ten sposób polietylen posiada $\text{MFI}_{2,16}$ 0,00065 kg/600 s, gęstość 0,97 g, ml. Dla porównania prowadzi się polimeryzację etylenu na nośniku, który zawierał 2,39% Ti lecz nie był poddawany działaniu par magnezu ani n-chloroheksanu, uzyskując aktywność właściwą zaledwie 0,260 kg polimeru (0,001 kg Ti/h) 0,98.10⁵ Pa etylenu. Tak otrzymany polimer nie płynie w postaci stopionej pod obciążeniem 2, 16 kg.

Przykład III. Autoklaw o pojemności 0,001 m³ wyposażony w mieszkadło w kształcie kotwicy, starannie odpowietrzony i odwodniony na gorąco napełnia się w atmosferze azotu, katalizatorem, sporządzonym jak w przykładzie I, który odpowiada 0,0075 miligramoatomom Ti, nasycenym 2mM trójizobutyloglinu. Z autoklawu usuwa się azot, po czym wprowadza się etylen do uzyskania ciśnienia 1,47.10⁵ Pa podnosząc temperaturę do 80°C. Podczas procesu polimeryzacji wprowadza się tak etylen aby utrzymać stałe ciśnienie. Ilość zużywa-

nego etylenu sprowadza się rotametrem. Polimeryzację zatrzymuje się po 5 godzinach. Podczas tego okresu zużywanie etylenu pozostaje na stałym poziomie. Otrzymuje się 0,062 kg polimeru, co odpowiada aktywności właściwej 14 kg polimeru (0,001 kg Ti/h) 0,98.10⁵ Pa etylenu.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I, stosując ten sam nośnik w ilości 2g. Produktem, zawierającym 4,5% Ti co odpowiada łącznie 1,86 mM Ti napełnia się kolbę obrotową opisaną w przykładzie I, lecz zastępuje spiralę z włókna wolframowego łódką molibdenową, w której umieszczono 0,052 g Mn, co odpowiada całkowitej ilości 0,94 mM.

Kolbę napełnia się 150 ml bezwodnego i odpowietrzonego oktanu, oziębia do temperatury -50°C i za pomocą pompy dyfuzyjnej uzyskuje ciśnienie 0,133 Pa i łódkę ogrzewa się do odparowania manganu. Po zakończeniu odparowywania, które trwa około 30 min. wprowadza się do aparatu azot i kolbę doprowadza się ponownie do temperatury pokojowej.

Produkt posiada wzór empiryczny $\text{TiMn}_{0,5}\text{Cl}_4$ bez uwzględnienia krzemionki. Otrzymany katalizator stosuje się do polimeryzacji etylenu, prowadzonej w tych samych warunkach jak w przykładzie I i przy stężeniu Ti odpowiadającym 0,02 mM uzyskuje się wydajność właściwą tylko 3,1 kg polimeru 0,001 kg(Ti/h) 0,98.10⁵ Pa etylenu. Tak otrzymany polimer posiada $\text{MFI}_{2,16} = 0,00091 \text{ kg/600 s}$ i gęstość 0,972 g/ml.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I i stosuje się ten sam nośnik w ilości 1g. Produkt zawierający 4,5% Ti, co odpowiada 0,93 mM całkowitej ilości Ti załadowuje się do kolby obrotowej opisaną w przykładzie I, gdzie skrócone włókno wolframowe zastąpiono łódką molibdenową, w której umieszczono 0,6 g Mn co odpowiada 10,8 mM. Kolbę napełnia się 150 ml oktanu i 3,3 ml n-chloroheksanu, co odpowiada 24 mM, oziębia do temperatury -50°C, po czym stosując pompę dyfuzyjną wytwarza się podciśnienie 0,133 Pa i ogrzewa łódkę aż do odparowania Mn, uzyskując brunatną zawiesinę. Po zakończeniu odparowania co trwa około 30 min. wprowadza się do kolby azot, doprowadza do temperatury pokojowej, po czym ogrzewa w ciągu 2 godzin do temperatury 90°C. Na podstawie analizy chemicznej, stwierdzono, że skład produktu odpowiada wzorowi $\text{TiMn}_{11}\text{Cl}_{23}$.

Zawiesinę katalizatora o wzorze empirycznym $\text{TiMn}_{11}\text{Cl}_{23}$ zastosowano do polimeryzacji etylenu, w tych samych warunkach jak w przykładzie I, uzyskując aktywność właściwą odpowiadającą 27 kg polimeru (0,001 kgTi/h) 0,98.10⁵ Pa etylenu. Otrzymany polimer posiada $\text{MFI}_{2,16} = 0,00035 \text{ kg/600 s}$ i gęstość 0,970 g/ml.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji α-olefin, znamienny tym, że monomer kontaktuje się z układem katalitycznym, składającym się z pochodnej glinu o wzorze AlR_3X_3 , w którym R oznacza rodnik węglowodorowy, X oznacza atom chlorowca, a p oznacza liczbę 1—3 oraz kata-

lizatora stanowiącego chemiczną kompozycję na bazie trójhalegenku tytanu i halogenków jednego lub więcej metali, otrzymaną w reakcji czterowartościowego związku tytanu osadzonego na stałym nośniku z parami jednego lub więcej metali, ewentualnie w obecności donora chlorowca.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności rozpuszczalnika węglowodorowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze 20—200°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem 98—5884 KPa.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w fazie gazowej.

6. Sposób według zastrz. 1, albo 2, albo 3, albo 4, albo 5, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się etylen.

7. Sposób według zastrz. 1, albo 2, albo 3, albo 4, albo 5, **znamienny tym**, że jako monomer stosuje się mieszaninę etylenu z jedną lub więcej α -olefinami.