



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221805

(11)

(B2)

- (22) Přihlášeno 15 01 79
(21) (PV 3486-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 03 07 78
(79825/78) Japonsko
(40) Zveřejněno 15 09 82
(45) Vydáno 15 07 85

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/76
C 08 F 10/04

(72) Autor vynálezu

TANAKA TAKAO, IZUMI-SHI, OSAKA-FU, ASANUMA TADASHI, IZUMI-SHI,
OSAKA-FU, SHIOMURA TETSUNOSUKE, TAKAISHI-SHI, OSAKA-FU, ITO AKIRA,
YOKOHAMA-SHI, KANAGAWA-KEN (Japonsko)

(73) Majitel patentu

MITSUMI TOATSU CHEMICALS, INC., CHIYODA-KU, TOKIO, JAPONSKO

(54) Způsob stereospecifické polymerace α -olefinů

Stereospecifická polymerace alfa-olefinů se provádí za použití katalyzátoru sestávajícího z aktivované titanové sloučeniny získané uvedením rozmělněného produktu halogenidu hořečnatého, aromatické orthokarboxylové kyseliny, halogenidu hlinitého a organokřemičité sloučeniny do styku s halogenidem titanu, organohlinitou sloučeninou a sloučeninou odevzdávající elektron. Tímto způsobem se získají alfa-olefinové polymery vysoké stereospecifity s vysokou polymerační aktivitou.

Vynález se týká způsobu stereospecifické polymerace alfa-olefinů.

Je známo, a nyní se provádí v obchodním měřítku, že alfa-olefiny, jako propylen a buten, se polymerují za přítomnosti tak zvaného Ziegler-Natta katalyzátoru obsahujícího chlorid titanitý a organohlinitou sloučeninu, aby se vytvořil stereospecifický poly-alfa-olefin.

Dosud byly vyvíjeny metody používající titanovou složku Ziegler-Natta katalyzátoru na nosiči ke zlepšení katalytické účinnosti a obecně se používají pro polymeraci etylenu.

V případě polymerace alfa-olefinů, jako propylenu a butanu, se nemůže získat použitelný, krystalický polymer, dokud nemá polymerní řetěz isotaktickou strukturu, ve které se alkylové skupiny, jako metyl nebo etyl, stereospecificky regulují. Proto se nemohou katalyzátory zlepšené pouze v polymerační aktivitě v případě polymerace etylenu považovat za použitelný katalyzátor pro polymeraci alfa-olefinů a proto je regulace stereospecificity polymeru důležitým úkolem.

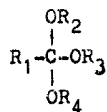
Proto byl zajištěn způsob, ve kterém se přidává sloučenina odevzdávající elektron jako třetí složka ke směsi titanové složky nosičového typu mající titanovou sloučeninu uloženou na halogenidu hořečnatém a organohlinité sloučenině, čímž se zlepší stereospecifita polymeru.

Například uveřejňuje britský patent č. 1 387 890 katalyzátory obsahující směs halogenidu titanu, organohlinité sloučeniny a sloučeniny odevzdávající elektron, směs halogenidu titanu se připraví rozmělněním halogenidu hořečnatého s halogenidem titanu nebo rozmělněním komplexu halogenidu titanu a sloučeniny odevzdávající elektron společně s halogenidem hořečnatým.

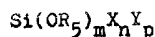
Tyto katalyzátory jsou však stále nedostatečné, pokud se týká polymerační aktivity a krystalinity získaných polymerů.

Předmětem vynálezu je zajistit způsob stereospecifické polymerace alfa-olefinů, získání polymerů vysoké stereospecificity s vysokou polymerační aktivitou. Dalším předmětem vynálezu je zajistit titanovou složku nosičového typu jako katalyzátor, zajištění poly-alfa-olefinů se zlepšenou polymerační aktivitou a stereospecificitou.

Způsob stereospecifické polymerace alfa-olefinů za použití katalyzátoru sestávajícího z titanové sloučeniny uložené na nosiči, 1 až 500 molů organohlinité sloučeniny a 0,5 až 200 molů sloučeniny odevzdávající elektron, vztaženo k jednomu atomu Ti titanové sloučeniny, se vyznačuje tím, že jako titanová sloučenina na nosiči se použije aktivovaná titanová sloučenina získaná rozmělněním halogenidu hořečnatého, esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny vzorce



kde R_1 je aromatický uhlovodíkový zbytek s 6 až 12 atomy uhlíku a R_2 , R_3 a R_4 , které mohou být stejné nebo rozdílné, značí alifatický uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, halogenidu hlinitého a organokřemičité sloučeniny mající alespoň jednu alkoxylovou skupinu vzorce



kde R_5 je alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, X a Y je alifatický, alicyklický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku,

halogen nebo karbonyloxyskupinu $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O$,

kde R je alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, m je celé číslo 1 až 4, n a p je 0 až 3 a celek m, n a p je 4, a uvedením rozmělněného produktu do styku s halogenidem titanu.

Halogenid hořečnatý, který se může použít při přípravě titanové složky nosičového typu, je s výhodou v podstatě bezvodý halogenid hořečnatý a zejména je výhodný chlorid hořečnatý.

Jako estery aromatické orthokarboxylové kyseliny, se mohou použít deriváty esterů orthobenzoové kyseliny nebo orthonaftoové kyseliny. Příkladem těchto sloučenin je metyl-orthobenzoát, etylorthobenzoát, metylorthotoluylát, etylorthotoluylát, etylorthoanisát a propylorthoanisát.

Ve způsobu podle vynálezu se použijí estery aromatické orthokarboxylové kyseliny, za použití esterů alifatické orthokarboxylové kyseliny se nemůže dosáhnout žádných účinků; Množství esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny není omezeno, je však výhodné množství 0,05 až 0,3 molu na 1,0 molu halogenidu hořečnatého.

Halogenid hlinitý, který se může použít při přípravě aktivované titanové složky katalyzátoru, je s výhodou v podstatě bezvodý halogenid hlinitý a zejména je výhodný chlorid hlinitý.

Množství halogenidu hlinitého není kritické, ačkoliv je výhodné množství 0,5 až 2,0 molů na 1,0 mol esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny.

Příkladem organokřemičité sloučeniny je $Si(OC_2H_5)_3Cl$, $Si(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Si(OCOCH_3)(OC_2H_5)Cl_2$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$, $Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_3$ a podobně. Zejména jsou výhodné takové sloučeniny, které mají alespoň dvě alkoxylové skupiny, jako $Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ nebo $Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_3$.

Množství organokřemičité sloučeniny není kritické, avšak je výhodné množství 0,05 až 0,15 molu na 1,0 mol halogenidu hořečnatého.

Pro přípravu aktivované titanové složky katalyzátoru se nejprve vytvoří práškovitý produkt kombinací halogenidu hořečnatého, halogenidu hlinitého, esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny a organokřemičité sloučeniny mající alespoň jednu alkoxylovou skupinu.

V tomto případě se může použít místo odděleného přidávání každé složky předem připravený komplex halogenidu hlinitého s esterem aromatické orthokarboxylové kyseliny nebo předem připravený reakční produkt halogenidu hořečnatého s esterem aromatické orthokarboxylové kyseliny.

Rozmělnění na prášek se může provádět ve vakuu nebo v atmosféře inertního plynu a mělo by se provádět v podstatě za nepřístupu kyslíku a vlhkosti. Podmínky nejsou nijak omezené, avšak obecně je teplota v rozmezí 0 až 80 °C. Doba rozmělnění závisí na typu rozmělnění, ale normálně se pohybuje v rozmezí 2 až 100 hodin.

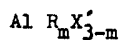
Dále se uvede takto získaný práškovitý produkt do styku s halogenidem titanu. Příkladem halogenidu titanu, který se může použít, je chlorid titaničitý, bromid titanitý a podobně. Zejména je výhodný chlorid titaničitý.

Tento kontakt se provádí vhodně suspenzí výše uvedeného práškovitého produktu v halogenidu titanu nebo jako roztoku v inertním rozpouštědle, při teplotě v rozmezí 0 až 135 °C a potom oddělením pevné látky, dále sušením nebo odstraněním volného halogenidu titanu pro-

mýváním inertním rozpouštědlem, aby se získala aktivovaná titanová složka katalyzátoru. Inertním rozpouštědlem se rozumí alifatické, alicyklické nebo aromatické uhlovodíky nebo jejich směsi.

Podle vynálezu se smíchá výše získaná aktivovaná titanová složka s organohlinitou sloučeninou a sloučeninou odevzdávající elektron, aby se vytvořil katalyzátor vysoké účinnosti pro polymeraci alfa-olefinů.

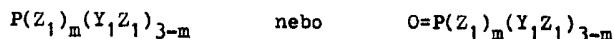
Organohlinitá sloučenina, která se může použít, má obecný vzorec



kde R je uhlovodíkový zbytek, X' je alkoxylová skupina, vodík nebo atom halogenu, a m je 1,5 až 3,0.

Typické příklady zahrnují trietylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-iso-butylaluminium, tri-n-hexylaluminium, dietylaluminiummonochlorid, dietylaluminiumhydrid, dietylaluminiummetoxid a další. Mohou se použít samotné nebo ve směsi. Molární poměr organohlinité sloučeniny k titanu aktivované titanové složky není omezen, avšak výhodné rozmezí je 1 až 500.

Sloučeniny odevzdávající elektron, které se mohou použít, zahrnují sloučeniny obsahující fosfor, kyslík nebo dusík. Sloučenina obsahující fosfor se může vyjádřit obecným vzorcem



kde Z₁ je vodík, uhlovodíkový zbytek, aminoskupina nebo alkylaminoskupina, Y₁ je kyslík nebo síra a m je 0 až 3.

Sloučenina obsahující kyslík se může vyjádřit vzorcem



kde Z₂ a Z₃ je uhlovodíkový zbytek nebo společně mohou tvořit kruh a K je 1 až 3.

Příkladem sloučeniny obsahující dusík jsou aminy nebo jejich deriváty. S výhodou se použijí jako sloučeniny odevzdávající elektron estery organické kyseliny a estery aromatické orthokarboxylové kyseliny mající výše uvedený vzorec. Typickým příkladem esteru organické kyseliny je metylmravenčan, etylacetát, amylacetát, metylakrylát, metylmetakrylát, metylbenzoát, etylbenzoát, metyltoluylát, metylanisát a další.

Sloučenina odevzdávající elektron se může uvést do styku s dalšími složkami v jakoukoliv dobu během přípravy katalyzátoru. Sloučenina odevzdávající elektron se může také přidat při provádění polymerace alfa-olefinů. Obecně se sloučenina odevzdávající elektron přidá po styku aktivované titanové složky s organohlinitou sloučeninou, aktivovaná titanová složka se přidá po styku organohlinité sloučeniny se sloučeninou odevzdávající elektron, organohlinitá sloučenina se přidá po styku aktivované titanové složky se sloučeninou odevzdávající elektron nebo se všechny tři složky přidají současně. Je zejména výhodné, když se část nebo všechna sloučenina odevzdávající elektron přidá při kontaktu aktivované titanové složky s organohlinitou sloučeninou při polymeraci polymerizovatelných monomerů. Množství sloučeniny odevzdávající elektron je s výhodou v rozmezí 0,1 až 0,5 molu na 1,0 mol organohlinité sloučeniny. Když množství přesáhne 0,5 molu, sníží se náhle polymerační aktivita bez dalšího zvýšení stereospecificity.

Vynález se může aplikovat na homopolymeraci nebo kopolymeraci alfa-olefinů obecného vzorce



kde R_1 je alkylová skupina s 1 až 10 atomy uhlíku, nebo kopolymeraci výše uvedeného alfa-olefinu s etylenem.

Příkladem alfa-olefinu je propylen, buten-1, hexen-1,4-metylpenten-1 a podobně.

Polymerace podle vynálezu se může provádět běžným způsobem za použití obvyklých podmínek. Polymerační teplota je obecně v rozmezí 0 až 100 °C, s výhodou 20 až 90 °C a tlak je v rozmezí normálního tlaku až 4,90 MPa, s výhodou v rozmezí normálního tlaku až 3,92 MPa.

Při polymerační reakci se může použít rozpouštědlo jako alifatický, alicyklický nebo aromatický uhlovodík nebo jejich směs, například propan, butan, pentan, hexan, heptan, cyklohexan, benzen, toluen nebo jejich směsi.

Také se může použít bloková polymerace za použití kapalných monomerů jako rozpouštědla.

Nebo se může provádět polymerační reakce v plynné fázi, kde se plynné monomery přímo uvádějí do styku s katalyzátorem bez použití rozpouštědla.

Molekulová hmotnost polymerů vyrobených způsobem podle vynálezu se mění v závislosti na způsobu reakce, druhu katalyzátoru a podmínkách polymerace. Molekulová hmotnost se však může případně regulovat přidáním, například vodíku, alkylhalogenidů a dialkylzinku do reakčního systému.

Vynález bude dále objasněn v následujících příkladech a srovnávacím příkladu.

P ř í k l a d 1

a) 20 g chloridu hořečnatého, 5,6 g chloridu hlinitého, 4 ml metylorthobenzoátu a 2 ml tetraetoxysilanu se naplní do vibračního mlýna vybaveného hrcem o vnitřním objemu 600 ml, ve kterém je umístěno 80 ocelových kuliček o $\varnothing$ 12 mm a mele se 40 hodin.

10 g získaného rozmělněného produktu a 100 ml chloridu titaničitého se naplní do 200 ml banky s kulatým dnem a míchá se 2 hodiny při 80 °C a potom se provede dekantace. Poté se po sedminásobném opakování promývání, spočívajícím v míchání se 100 ml n-heptanu při 80 °C po 15 minut a následující dekantaci, přidá dalších 100 ml n-heptanu, aby se vytvořila kaše aktivované titanové složky.

Část aktivované titanové složky se odebere na vzorek a analyzuje se po odpaření n-heptanu. Obsah titanu byl 2,23 hmot. %.

b) 65 mg výše uvedené titanové složky, 0,375 ml triisobutylaluminia, 0,24 ml dietylaluminiumchloridu a 0,14 ml etylbenzoátu se naplní v dusíkové atmosféře do autoklávu z ne-rezavějící oceli o kapacitě 3,0 l. Po odsátí plynného dusíku z autoklávu pomocí vakuové vývěvy se uvádí plynný vodík až je parciální tlak 0,0098 MPa a potom se uvádí propylen, až je tlak par 0,196 MPa. Autokláv se zahřeje a po 5 minutách se zvýší vnitřní teplota na 70 °C.

Polymerace pokračuje 1 hodinu při 70 °C, zatím co se uvádí propylen, aby se tlak udržoval při 0,49 MPa.

Po ochlazení autoklávu se nezreagovaný propylen profoukne a obsah se odstraní, filtruje a suší při 60 °C za sníženého tlaku.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 2

Za použití aktivované titanové složky získané v příkladu 1a) se polymerace provádí stejným způsobem jako v příkladu 1b) s rozdílem, že se použije 0,08 ml metylorthobenzoátu a 0,18 ml dietylaluminiumchloridu místo 0,14 ml etylbenzoátu a 0,24 ml dietylaluminiumchloridu.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 3

Aktivovaná titanová složka se připraví stejným způsobem jako v příkladu 1a) s rozdílem, že se použije 2 ml etyltriethoxysilanu místo tetraethoxysilanu pro rozmělnění na prášek. Obsah titanu byl 2,20 hmot. %.

Polymerace se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1b) s rozdílem, že se použije 58 mg výše uvedené aktivované titanové složky.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 4

Aktivovaná titanová složka se připraví stejným způsobem jako v příkladu 1a) s rozdílem, že se použije 4,0 ml etylorthobenzoátu místo metylorthobenzoátu pro rozmělnění na prášek.

Za použití výše uvedené titanové složky se polymerace provádí stejným způsobem jako v příkladu 1b).

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 5

Aktivovaná titanová složka se připraví stejným způsobem jako v příkladu 1a) s rozdílem, že se použije 2 ml metylorthobenzoátu a 6 ml tetraethoxysilanu pro rozmělnění na prášek. Obsah titanu byl 3,2 hmot. %.

Polymerace se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1b) s rozdílem, že se použije 61 mg výše uvedené titanové složky.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 6

Za použití titanové složky získané v příkladu 1a) se provádí polymerace stejným způsobem jako v příkladu 1b) s rozdílem, že se použije 0,25 ml etylbenzoátu.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Př. č.	Aktivovaná Ti složka	Organohlinité sloučeniny	Sloučeniny odevzdávající elektron	Doba polymerizace hod.	Výtěžek g	Aktivita kg/g Ti h	Celek II %	Limitní viskozitní číslo	Sypná hmotnost g/ml
ortho-estery ml	organické silany ml	triisobutylaluminium ml	diethylaluminiumchlorid ml			x)	xx)		
1	metyl-ortho-benzoát (4,0)	tetra-etoxy-silan (2,0)	0,375	0,24	160	113	94,4	1,53	0,33
				etyl-benzoát (0,14)	1,0				
2	metyl-ortho-benzoát (4,0)	tetra-etoxy-silan (2,0)	0,375	0,18	182	128	94,0	1,68	0,34
				metyl-ortho-benzoát (0,08)	1,0				
3	metyl-ortho-benzoát (4,0)	etyl-trietoxy-silan (2,0)	0,375	0,24	220	178	94,3	1,41	0,28
				etyl-benzoát (0,14)	1,0				
4	etyl-ortho-benzoát (4,0)	tetra-etoxy-silan (2,0)	0,375	0,24	201	134	93,1	1,55	0,25
				etyl-benzoát (0,14)	1,0				
5	metyl-ortho-benzoát (2,0)	tetra-etoxy-silan (6,0)	0,375	0,24	165	85	94,2	1,48	0,35
				etyl-benzoát (0,14)	1,0				
6	metyl-ortho-benzoát (4,0)	tetra-etoxy-silan (1,0)	0,375	0,24	95	69	93,8	1,48	0,30
				etyl-benzoát (0,25)	1,0				

Srovnávací příklad

Titanová složka v obsahu titanu 3,48 hmot. % se připraví stejným způsobem jako v příkladu 1 rozmělněním 20 g chloridu hořečnatého a 6 ml tetraetoxysilanu a reakcí s chloridem titaničitým a následujícím promytím s n-heptanem.

Za použití 58 mg výše uvedené titanové složky, 0,20 ml etylbenzoátu a 0,5 ml trietyl-aluminia se polymerace provádí stejným způsobem jako v příkladu 1b) po dobu jedné hodiny.

Získá se 69 g práškovitého polypropylenu a 2,1 g polypropylenu rozpustného v n-heptanu.

Prášek II (extrakční zbytek polymeru s vroucím n-heptanem): 95,8 %

Sypná hmotnost: 0,30 g/ml
 Limitní viskozitní číslo: 1,89
 Aktivita: 35 kg/g Ti.h
 Celek II: 93,0 %

Příklady 7 a 8

Za použití aktivované titanové složky získané v příkladu 1a) se polymerace provádí stejným způsobem jako v příkladu 1b) s výjimkou, že se mění poměry složek katalyzátoru.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Př. č.	Aktivovaná Ti složka mg	Dietyl-aluminium-chlorid ml	Metyl-tolylát ml	Trietyl-aluminium ml	Aktivita kg/g Ti.h x)	Celek II xx)	Sypná hmotnost g/ml	Limitní viskozitní číslo
7	30	0,24	0,12	0,20	240	94,0	0,34	1,82
8	300	0,03	0,01	0,02	25	95,1	0,35	1,79

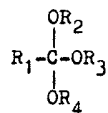
V uvedených tabulkách znamená:

x) polymerační aktivita katalyzátoru (rychlost tvorby polymeru na g aktivovaného titanu za hodinu),

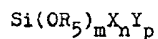
xx) poměr extrakčního zbytku polymeru s vroucím n-heptanem k celkovému polymeru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stereospecifické polymerace alfa-olefinů za použití katalyzátoru sestávajícího z titanové sloučeniny uložené na nosiči, 1 až 500 molů organohlinité sloučeniny a 0,5 až 200 molů sloučeniny odevzdávající elektron, vztaženo k jednomu atomu Ti titanové sloučeniny, vyznačený tím, že jako titanová sloučenina na nosiči se použije aktivovaná titanová sloučenina získaná rozmělněním halogenidu hořečnatého, esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny vzorce



kde R_1 je aromatický uhlovodíkový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku a R_2 , R_3 a R_4 , které mohou být stejné nebo rozdílné, značí alifatický uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, halogenidu hlinitého a organokřemičité sloučeniny mající alespoň jednu alkoxylovou skupinu vzorce



kde R_5 je alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, X a Y je alifatický, alicyklický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku, halogen nebo karbonyloxyskupina



kde R je alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, m je celé číslo 1 až 4, n a p je 0 až 3 a celek m, n a p je 4, a uvedením rozmělněného produktu do styku s halogenidem titanu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako halogenid hořečnatý se použije chlorid hořečnatý a jako halogenid hlinitý chlorid hlinitý.