



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

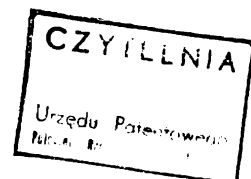
Int. Cl.³ C08F 10/00
C08F 4/64

Zgłoszono: 31.12.79 (P. 221110)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Maria Nowakowska, Stanisław Pasynkiewicz, Krystyna Czaja,
Marek Bolesławski, Leokadia Woroszyło

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Pedagogiczna im. Powstańców Śląskich,
Opole (Polska)

Sposób polimeryzacji olefin

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji olefiny lub mieszaniny olefin wobec kompleksów metaloorganicznych tytanowo-glinowych, utworzonych na nośniku, stanowiącym polikondensat alkiloaluminoksanu lub chloroalkiloaluminoksanu.

Znane sposoby polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin polegają na stosowaniu w charakterze katalizatorów kompleksów metaloorganicznych wytworzonych ze związku metaloorganicznego, takiego jak $AlCl_nR_{3-n}$, gdzie $n = 0-2$ i związku metalu przejściowego z V-VIII grupy układu okresowego pierwiastków. Katalizatory tego typu są nietrwałe gdyż łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem tlenu i związków tlenowych, takich jak woda czy alkohole i inne. Z drugiej strony z publikacji Teranishi K., Iida M., Araki T. i Tani H. — *Macromolecules*, tom 7, str. 421, 1974, Teranishi K., Araki T., Tani H. — *Macromolecules*, tom. 5, str. 660, 1972, Yamashita Y., Tsuda T., Ishikawa Y. i Miwa S. — *Kogyo Kagaku Zasshi*, tom 66, str. 110, 1963, Kuntz I., Kroll W.R. — *J. Polym. Sci. A-1*, tom 8 str. 1601, 1970, C.A. 80 (1974), 145714, Saegusa T., Ueshima T. i Tomita A. — *Macromol. Chem.*, tom. 107, str. 131, 1967, znany jest jednak fakt aktywności katalitycznej kompleksów związku glinoorganicznego z wodą w procesach polimeryzacji polarnych monomerów, takich jak tlenek propylenu i etylenu, epichlorohydryna, tlenek styrenu, tetrahydrofuran. Z publikacji Ishida S. — *J. Polym. Sci.*, tom 62, str. 1, 1962 i Saegusa T., Fuji Y., Fuji H., Furukawa J. — *Macromol. Chem.*, tom 52, str. 232, 1962, znany jest fakt, że właściwym katalizatorem polimeryzacji jest związek o wzorze $Et_2AlOAlEt_2$ stanowiący produkt reakcji trójetyloglinu z wodą, znany obecnie pod nazwą alkiloaluminoksanu. Z publikacji A. Wołkow, W. Gerasimow i inni — *Wysokomolekularnye Soedinienija (B)*, tom 15, str 455, 1973 i z opisu patentowego ZSRR nr 388008, znane jest stosowanie kompleksów wytwarzanych z chloroalkiloaluminoksanów i związków metalu przejściowego, jako katalizatorów polimeryzacji dienów.

Istota wynalazku polega na tym, że olefinę lub mieszaninę dwóch lub więcej olefin poddaje się polimeryzacji w temperaturze 313–373 K i pod ciśnieniem 5–30 at tj. 0,450 do 2,942 MPa w obecności kompleksu katalitycznego związku glinoorganicznego typu AlR_mCl_{3-m} , gdzie $m = 1-3$ lub $R_pCl_{4-p}Al_2O$, gdzie $p = 1-4$, ze związkiem tytanu trójwartościowego, utworzonego w wyniku reakcji w temperaturze 423–593 K $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, gdzie $n = 0-4$, a R jest alkilem C_2-C_{10} lub fenylem, w którym 0–3 atomów wodoru jest podstawionych chlorowcem, z polikondensatem alkiloaluminokwasu lub chloroalkiloaluminoksanu.

Ciekły alkiloaluminoksan poddany obróbce termicznej ulega polikondensacji do produktu stanowiącego ciało stałe, przy równoczesnej eliminacji związku glinoorganicznego, który z układu wydestylowuje. Polikondensat alkiloaluminoksanu poddaje się reakcji ze związkiem Ti^{4+} , który w wyniku ulega redukcji do związku Ti^{3+} i wbudowuje się w strukturę polialkiloaluminoksanu. Otrzymany produkt poddaje się reakcji ze

związkiem glinoorganicznym lub alkiloaluminoksanem, prowadzącej do otrzymania kompleksu tytanowo-glinowego katalizującego polimeryzację olefin.

Przykład I. Do kolbki szklanej o objętości 100 cm^3 , zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się w atmosferze azotu 40 g czteroetyloaluminoksanu i 40 cm^3 heksanu. Całość ogrzewa się do temperatury 333 K i utrzymuje się w tej temperaturze w czasie 3 godzin przy ciągłym mieszaniu. Następnie nie przerywając mieszania podnosi się temperaturę do 453 K w ciągu dalszych 2 godzin, w których odparowuje heksan i wydzielający się produkt uboczny, a polikondensat alkiloaluminoksanu wydzieli się w postaci gruboziarnistego proszku. Po schłodzeniu układu do 313 K produkt ten zalewa się 30 cm^3 czterochlorotytanu i podnosi powoli temperaturę w celu osiągnięcia 413 K po jednej godzinie. W tej temperaturze utrzymuje się układ do całkowitego wydestylowania nadmiaru użytego TiCl_4 , po czym podnosi się temperaturę do 573 K , i utrzymuje ją przez okres 15 minut, po czym chłodzi. Otrzymany produkt, zawierający $0,2\text{ g}$ aktywnego tytanu w 1 g stałej masy wprowadza się w ilości $0,4\text{ g}$ do ampułki szklanej zawierającej 15 cm^3 heksanu i poddaje reakcji kompleksowania z $0,2\text{ g}$ czteroetyloaluminoksanu. Heksanową zawiesinę otrzymanego kompleksu katalitycznego na nośniku wprowadza się do chłodzonego przeponowo polimeryzatora o objętości $1,5\text{ dm}^3$ zawierającego 1 dm^3 heksanu, przez który przepływa w sposób ciągły strumień mieszaniny etylenu z azotem. Polimeryzację prowadzi się 60 minut, po czym przemywa się ją dodatkiem 150 cm^3 metanolu, a wydzielony drobnoziarnisty granulat polietylenu odsącza się od heksanu i suszy w temperaturze 353 K . Otrzymuje się 450 g polimeru o masie cząsteczkowej 72000 i ciężarze nasypowym 670 g/dm^3 .

Przykład II. Według metody opisanej w przykładzie I przygotowuje się składnik tytanowy kompleksu katalitycznego zawierający $0,2\text{ g}$ Ti/g suchej masy. Kompleks katalityczny wytwarza się z $0,4\text{ g}$ stałego składnika tytanowego i $0,25\text{ g}$ dwuetylochlooroglinu, w warunkach podanych w przykładzie I. Otrzymany kompleks stosuje się do polimeryzacji etylenu prowadzonej zgodnie z metodyką opisaną także w przykładzie I. Otrzymuje się 410 g polietylenu o masie cząsteczkowej 73000 i ciężarze nasypowym 600 g/dm^3 .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliolefin na drodze polimeryzacji olefiny lub mieszaniny olefin $\text{C}_2\text{--C}_4$ wobec kompleksów metaloorganicznych tytanowo-glinowych, w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem od atmosferycznego do podwyższonego, **znamienny tym**, że olefinę lub mieszaninę dwóch lub więcej olefin poddaje się polimeryzacji w temperaturze $313\text{--}373\text{ K}$ i pod ciśnieniem $5\text{--}30\text{ at tj. } 0,450\text{ do } 2,942\text{ MPa}$ w obecności kompleksu katalitycznego związku glinoorganicznego typu $\text{AlR}_m\text{Cl}_{3-m}$, gdzie $m = 1\text{--}3$ lub $\text{R}_p\text{Cl}_{4-p}\text{Al}_2\text{O}$, gdzie $p = 1\text{--}4$, ze związkiem tytanu trójwartościowego, utworzonego w wyniku reakcji w temperaturze $423\text{--}593\text{ K}$ związku $\text{Ti(OR)}_n\text{Cl}_{4-n}$, gdzie $n = 0\text{--}4$, a R jest alkilem $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ lub fenylem, w którym $0\text{--}3$ atomów wodoru jest podstawionych chlorowcem, z polikondensatem alkiloaluminoksanu lub chloroalkiloaluminoksanu.