

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

70 117

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12g,11/00

Zgłoszono: 09.09.1971 (P. 150 421)

Pierwszeństwo: _____

MKP B01j 11/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 29.04.1974

Twórcy wynalazku: Maria Nowakowska, Hanna Maciejewska, Edward Grzywa,
Maria Uhniat, Roman John, Bogdan Thomala, Leokadia Topolska
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej,
Błachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania metaloorganicznego kompleksu katalitycznego do polimeryzacji α -olefin

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metaloorganicznego kompleksu katalitycznego służącego do polimeryzacji α -olefin w rozpuszczalnikach organicznych.

Znane są katalizatory do niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu i mieszaniny α -olefin stanowiące mieszaninę związków tytanowych i związków organicznych glinu. W charakterze związku tytanowego stosuje się przede wszystkim $TiCl_4$. Z literatury patentowej znana jest także możliwość stosowania estrów lub chloroestrów kwasu tytanowego. W przypadku stosowania $TiCl_4$ ciężar cząsteczkowy produktu reguluje się stosunkiem molowym komponentu glikoorganicznego do $TiCl_4$.

Dużą trudność technologiczną stanowi fakt, że niewielka zmiana stosunku molowego Al/Ti wpływa na dużą zmianę ciężaru cząsteczkowego. W niektórych przypadkach reguluje się więc ciężar cząsteczkowy dodatkiem wodoru do mieszaniny monomerów. Ponadto katalizator wytworzony ze związku glikoorganicznego i czterochloru tytanu wykazuje bardzo dużą aktywność w początkowej fazie polimeryzacji, co utrudnia odprowadzenie ciepła reakcji. Aktywność ta szybko maleje, w wyniku czego spada szybkość polimeryzacji w czasie, a powstałe polimery charakteryzują się dużym rozrzutem ciężaru cząsteczkowego. W procesie tym nie można regulować szybkości reakcji. Katalizatory wytworzone ze związków glikoorganicznych i estrów chlorowców kwasów charakteryzują się mniejszą aktywnością, mniejszymi szybkościami i dlatego, jak dotąd, nie znalazły szerszego zastosowania.

Celem wynalazku było znalezienie sposobu wytwarzania aktywnego kompleksu katalitycznego na bazie związku glikoorganicznego i chloroestrów kwasu ortotytanowego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że trójskładnikowy katalizator wytworzony z dwóch różnych chloroestrów kwasu tytanowego i alkilochloroglinu wykazuje bardzo dużą i stałą w czasie aktywność podczas prowadzenia procesu polimeryzacji etylenu lub etylenu z wyższymi α -olefinami.

Polimeryzacja lub kopolimeryzacja inicjowana układem katalitycznym według wynalazku przebiega w przybliżeniu ze stałą szybkością, przy czym szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do stężenia katalizatora a ciężar cząsteczkowy produktu regulowany jest wzajemnym stosunkiem molowym obu komponentów tytanowych.

Sposobem według wynalazku kompleks katalityczny wytwarza się z trzech składników, w tym jednego składnika glikoorganicznego i dwóch składników tytanoorganicznych, w środowisku oczyszczonej i suchej benzyny.

W związku glikoorganicznym o ogólnym wzorze AlR_nCl_m , R jest rodnikiem węglowodorowym, a suma wskaźników $n + m$ wynosi 3. Składnikami tytanoorganicznymi są chloroestry kwasu tytanowego o ogólnych wzorach $Ti/OR_1/dCl_g$ i $Ti/OR_2/dCl_g$, w których R_1 i R_2 są rodnikami węglowodorowymi rozgałęzionymi, przy czym R_1 połączony jest z tlenem za pomocą węgla pierwszorzędowego, R_2 za pomocą węgla trzeciorzędowego, zaś suma wskaźników $d + g$ wynosi 4. Stosunek molowy składnika glinowego do sumy składników tytanowych musi być większy od 2. Natomiast stosunek molowy związków $Ti/OR_1/dCl_g : Ti/OR_2/dCl_g$ wynosi 1 : 0,1–10 a stężenie kompleksu katalitycznego w rozpuszczalniku organicznym wynosi 2,0–5·10⁻³ mol/litr. Wzajemny stosunek molowy składników tytanowych wpływa na ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru. Ze wzrostem ilości chlorotytanianu ter-butyłowego w stosunku do chlorotytanianu izobutyłowego maleje ciężar cząsteczkowy polimeru.

Wytworzony kompleks katalityczny w postaci heterogennej brązowej zawiesiny w benzynie wprowadza się do polimeryzatora zawierającego benzynę nasyconą α-olefinami rozpoczynając w ten sposób reakcję polimeryzacji. Polimeryzację olefiny lub mieszaniny olefin prowadzi się w temperaturze 40–90°C, pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym do kilku atmosfer, sposobem periodycznym lub ciągłym. Szybkość polimeryzacji reguluje się ilością użytego katalizatora i ewentualnie ciśnieniem w czasie polimeryzacji. Po zakończeniu polimeryzacji katalizator rozkłada się metanolem lub wodą. Wydzielony przy tym polimer przemywa się następnie kilkakrotnie wodą dla oczyszczenia od pozostałości katalitycznych. Jak wynika ze stosunku molowego $Al/Ti > 2$ udział związków tytanu w kompleksie jest mały, co zapewnia z jednej strony niskie zużycie związków tytanowych, z drugiej strony ułatwia odmycie polimeru. Metoda według wynalazku pozwala na łatwą regulację ciężaru cząsteczkowego poliolefin a tym samym umożliwia wytwarzanie szerokiego asortymentu produktów na jednej instalacji przemysłowej. Ponadto w zależności od możliwości technicznych odbioru ciepła z węzła polimeryzacji można regulować szybkość procesu ilością wprowadzanego katalizatora.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 750 ml, zaopatrzonego we wkraplacz, mieszadło, chłodnicę zwrotną, termoparę i płaszcz chłodzący, wprowadza się w atmosferze azotu 600 ml suchej, nie zawierającej tlenu, benzyny. We wkraplaczu przygotowuje się w atmosferze azotu w temp. 35°C kompleks katalityczny przez kolejne wprowadzenie 10 ml benzyny, 0,36 g $i-C_4H_9O_2TiCl_2$, 0,34 g $tert-C_4H_9O_2TiCl_2$, 0,67 g $Al/C_2H_5/2Cl$. Po 10 minutach od chwili wprowadzenia składnika glinowego zawartość wkraplacza wprowadza się do reaktora, do którego w sposób ciągły doprowadzany jest etylen. W ciągu kilku minut temperatura podnosi się do 60°C, po czym polimeryzator chłodzi się utrzymując temp. na poziomie 59±1°C. Po 60 minutach polimeryzację etylenu przerywa się, a kompleks katalityczny rozkłada się metanolem. Produkt przemywa się kilkakrotnie wodą i suszy w temp. 80°C. Uzyskuje się 48 g polietylenu, którego ciężar cząsteczkowy oznaczony viskozymetrycznie wynosi 480 000. Produkt wykazuje wytrzymałość na zerwanie 255 kG/cm² i wydłużenie względne 620%.

Przykład II. Próbę prowadzi się według sposobu podanego w przykładzie I, przy czym kompleks katalityczny wytwarza się z 0,36 g $i-C_4H_9O_2TiCl_2$ i 0,32 g $tert-C_5H_{11}O_2TiCl_2$ oraz 0,57 g $Al/C_2H_5/2Cl$. Uzyskuje się 30 g produktu o ciężarze cząsteczkowym 150 000.

Przykład III. Próbę prowadzi się według sposobu podanego w przykładzie I, ale używa się innych składników katalizatora mianowicie: 0,25 g $i-C_4H_9O_3TiCl$ + 0,25 g $tert-C_4H_9O_3TiCl$ + 0,67 g seskwitiochloroglinu. Otrzymuje się 40 g polietylenu o ciężarze cząsteczkowym viskozymetrycznym 470 000. Właściwości mechaniczne produktu były następujące: wytrzymałość na zerwanie 320 kG/cm², wydłużenie względne 480%.

Przykład IV. Próbę wykonuje się sposobem podanym w przykładzie I, ale kompleks katalityczny otrzymuje się z 0,23 g $i-C_4H_9O/TiCl_3$ + 0,23 g $tert-C_4H_9O/TiCl_3$ + 0,65 g $Al/C_2H_5/1,5Cl_{1,5}$ (seskwitiochloroglinu). Uzyskuje się 50 g produktu o ciężarze cząsteczkowym viskozymetrycznym 400 000. Produkt wykazuje wytrzymałość na zerwanie 260 kG/cm² i wydłużenie względne 660%.

Przykład V. Reaktor o pojemności 2000 ml, zaopatrzony we wkraplacz, mieszadło, chłodnicę zwrotną, termoparę, płaszcz chłodzący i rurę przelewową przedmuchuje się czystym i suchym azotem, a następnie wprowadza 1800 ml suchej (nie zawierającej tlenu) benzyny, którą nasycy się etylenem. Kompleks katalityczny wytwarza się we wkraplaczu w atmosferze azotu dodając kolejno 30 ml benzyny, 0,75 g $i-C_4H_9O_2TiCl_2$, 1,50 g $tert-C_4H_9O_2TiCl_2$ i 2,62 g $Al/C_2H_5/1,5Cl_{1,5}$. Po 5 minutach od chwili wprowadzenia związku glikoorganicznego gotowy kompleks w postaci heterogennej brązowej zawiesiny w benzynie wprowadza się do polimeryzatora, przez który przepływa ciągły strumień etylenu. Po jednogodzinnym prowadzeniu polimeryzacji przy ciągłym przepływie etylenu odprowadza się z reaktora przelewem 1/3 część masy reakcyjnej uzupełniając

poziom w polimeryzatorze nową porcją suchej benzyny. Ponadto do polimeryzatora wprowadza się nową porcję katalizatora w ilości 1/4 w stosunku do ilości pierwotnej. Czynności te powtarza się cyklicznie co 60 minut, a cały proces polimeryzacji prowadzi się w ciągu 5 godzin. Uzyskuje się 600 g produktu o ciężarze cząsteczkowym 110 000, wytrzymałości na zerwanie 260 kG/cm² i wydłużeniu względnym 700%.

Przykład VI. Do reaktora szklanego o pojemności 2,5 l zaopatrzonego w mieszadło, płaszcz termostatujący i chłodnicę zwrotną wprowadza się w atmosferze azotu 2 l oczyszczonej benzyny. Zawartość reaktora nasycy się etylenem i wprowadza w strumieniu etylenu przygotowany uprzednio aktywny katalizator złożony z 1,29 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 1,29 g /i-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 3,02 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5} i 18 ml benzyny. Polimeryzację prowadzi się 2 godz. w temp. 60°C. Katalizator dezaktywuje się dodatkiem metanolu i przemycza wodą, po czym otrzymuje się 200 g polietylenu o temp. topnienia 131–134°C i ciężarze cząsteczkowym wiskozymetrycznym 250 000 oraz wytrzymałości na zerwanie 290 KG/cm² i wydłużeniu względnym 820%.

Przykład VII. Do reaktora szklanego o pojemności 1,5 l zaopatrzonego w mieszadło, płaszcz termostatujący, chłodnicę zwrotną i termoparę wprowadza się w strumieniu azotu 1 l oczyszczonej benzyny. Zawartość reaktora nasycy się etylenem i wprowadza w strumieniu etylenu przygotowany uprzednio aktywny katalizator złożony z 0,86 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 0,43 g /i-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 1,50 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5} i 6 ml benzyny. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 60 min. w temp. 57°C. Otrzymuje się 70 g produktu o temp. topnienia 129–133°C i średnim ciężarze cząsteczkowym wiskozymetrycznym 125 000 oraz wytrzymałości na zerwanie 260 KG/cm² i wydłużeniu względnym 840%.

Przykład VIII. Polimeryzację mieszaniny etylenu z 7% obj. propylenu prowadzi się sposobem podanym w przykładzie VI, stosując katalizator złożony z 0,86 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 1,72 g /i-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 3,03 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5} i 24 ml benzyny. Kopolimeryzację prowadzi się 60 min., uzyskując 110 g produktu o temp. topnienia 120–124°C i o średnim ciężarze cząsteczkowym wiskozymetrycznym 250 000. Wytrzymałość na zerwanie otrzymanego polimeru wynosi 270 kG/cm² a wydłużenie względne 700%.

Przykład IX. Polimeryzację etylenu prowadzi się sposobem podanym w przykładzie, 7 stosując przygotowany uprzednio aktywny katalizator złożony z 0,81 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 0,81 g /i-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 1,51 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5} i 12 ml benzyny. Polimeryzację prowadzi się w temp. 60°C w ciągu 90 min. Otrzymuje się 75 g polimeru o temp. topn. 136–145°C i średnim ciężarze cząsteczkowym 375 000 oraz wytrzymałości na zerwanie 275 kG/cm² i wydłużeniu względnym 540%.

Przykład X. Do reaktora szklanego o pojemności 2,5 l zaopatrzonego w płaszcz termostatujący, mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadza się w strumieniu azotu 2 l oczyszczonej benzyny. Zawartość reaktora nasycy się mieszaniną etylenu zawierającą 4% obj. butylenu i wprowadza w strumieniu monomerów przygotowany uprzednio aktywny katalizator wytworzony w 15 ml benzyny z 1,08 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 1,08 g /i-C₄H₉O/₂ TiCl₂ i 3,03 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5}. Kopolimeryzację prowadzi się przy ciągłym przepływie mieszaniny monomerów w temp. 55°C w ciągu 120 min. Otrzymuje się 200 g polimeru o średnim ciężarze cząsteczkowym 115 000, wytrzymałości na zerwanie 245 kG/cm² i wydłużeniu względnym 450%.

Przykład XI. Do reaktora szklanego o pojemności 1,5 l zaopatrzonego w mieszadło, płaszcz termostatujący i chłodnicę zwrotną wprowadza się 1 l oczyszczonej benzyny. Zawartość reaktora nasycy się etylenem i w strumieniu etylenu wprowadza aktywny, uprzednio przygotowany katalizator złożony z 0,32 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 0,32 g /i-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 0,76 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5} i 5 ml benzyny. Polimeryzację prowadzi się w temp. 55°C w ciągu 90 min., otrzymując 50 g produktu o temp. topnienia 131–135°C i o ciężarze cząsteczkowym 170 000. Właściwości mechaniczne otrzymanego polimeru są następujące: wytrzymałość na zerwanie 255 kG/cm², wydłużenie względne 700%.

Przykład XII. Próbe prowadzi się według sposobu podanego w przykładzie XI, przy czym kompleks katalityczny wytwarza się z 0,48 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 0,48 g /i-C₄H₉O/₂ TiCl₂, 1,13 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5} w 7 ml benzyny. Po 60 min. polimeryzacji otrzymuje się 60 g produktu o temp. topnienia 131–134°C, ciężarze cząsteczkowym wiskozymetrycznym 210 000, wytrzymałości na zerwanie 270 kG/cm² i wydłużeniu względnym 720%.

Przykład XIII. Polimeryzację prowadzi się sposobem podanym w przykładzie VII stosując aktywny katalizator otrzymany z 0,81 g /tert-C₄H₉O/₂ TiCl₂ oraz 0,08 g /i-C₄H₉O/ TiCl₂, 0,9 g Al/C₂H₅/_{1,5} Cl_{1,5} i 12 ml benzyny. Przez układ przepuszcza się α-olefiny w ciągu 60 minut w temperaturze 60°C. Otrzymuje się 70 g polimeru o ciężarze cząsteczkowym 110 000, wytrzymałości 170 kG/cm² i wydłużeniu względnym 100%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania metaloorganicznego kompleksu katalitycznego do polimeryzacji α-olefin, znamieny tym, że w benzynie wytwarza się kompleks katalityczny z 3 składników o ogólnych wzorach AlR_nCl_m.

$\text{Ti/OR}_1/\text{dCl}_g$ oraz $\text{Ti/OR}_2/\text{dCl}_g$, w których R jest rodnikiem węglowodorowym, a R_1 i R_2 są rodnikami węglowodorowymi rozgałęzionymi, przy czym R_1 połączony jest z tlenem za pomocą węgla pierwszorzędowego, a R_2 za pomocą węgla trzeciorzędowego, a suma wartości wskaźników $n + m$ wynosi 3, natomiast suma wartości wskaźników $d + g$ wynosi 4, zaś stosunek molowy związku glinowego do sumy związków tytanowych w kompleksie katalitycznym jest większy od 2, przy czym stosunek molowy $\text{Ti/OR}_1/\text{dCl}_g : \text{Ti/OR}_2/\text{dCl}_g$ wynosi 1 : 0,1–10, a stężenie kompleksu katalitycznego w rozpuszczalniku organicznym wynosi $2,0\text{--}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.