



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210926

(11)

(B1)

(21) (PV 7775-79)
(22) Přihlášeno 14 11 79

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/86

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 01 84

(75)
Autor vynálezu

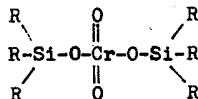
BOČEK VLADIMÍR dr. ing., POLOUČEK EDUARD prom. chem., GHEORGHIU
MIHNEA ing. CSc., FIALA ZDENĚK RNDr., BRNO, KLIKORKA JIŘÍ prof. dr. ing.,
HOLEČEK JÁROSLAV ing. CSc., HANDLÍŘ KAREL ing., NÁDVORNÍK MILAN ing. CSc.,
PARDUBICE

(54) Katalyzátory pro polymeraci a kopolymeraci α -olefinů a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká katalyzátorů pro polymeraci a kopolymeraci α -olefinů v plynné fázi.

Jedním typem průmyslově používaného katalyzátoru je reakční produkt vzniklý nanesením
silylchromátu obecného vzorce



na nosič tvořený anorganickým kysličníkem s velkým měrným povrchem a následující redukcí
organokovovou sloučeninou typu alandů. Podle patentových spisů Fr. 1 397 167 a 1 479 829
může R ve vzorci silylchromátu představovat alkyl s 1 až 14 atomy uhlíku nebo aryl. Bis(tri-
-alkylsilyl)chromáty avšak nejsou stálé a často dochází ke spontánním explozím, takže v pra-
xi se užívají jen podstatně stabilnější bis-triaryl deriváty. Takovým je bis(trifenylsilyl)
chromát, který se používá nanesený na siliku s měrným povrchem 200 až 300 m²/g a s póry
o průměru 20 nm.

Jako redukčního činidla je vhodné použít monoetoxydietylaluminia v poměru Al:Cr na
nosiči od 1 do 25. Tento druh katalyzátoru poskytuje polymer s kopolymerem s vysokou mole-
kulovou hmotností, kterou lze snížit zvýšením polymerační teploty nebo přidávkou vodíku
do monomerní směsi. Vliv vodíku na snížení molekulové hmotnosti je však malý. Dalším cha-
rakteristickým rysem katalyzátorů na bázi bis-trifenylsilyl-chromátu je produkce polymerů
se širokou distribucí molekulových hmotností.

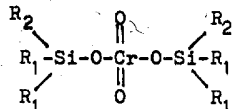
Nyní bylo zjištěno, že lze připravit katalyzátory se zlepšenými vlastnostmi, které
210926

produkují polymery s nižší molekulovou hmotností a užší distribucí hmotností, jestliže se použije jako aktivní chromové komponenty alkylarylsilylchromátů.

Předmětem vynálezu jsou katalyzátory pro polymeraci a kopolymeraci 1-olefinů na bázi reakčního produktu sloučenin chromu nanesených na kysličník křemičitý nebo hlinitý o měrném povrchu 100 až 1 000 m²/g a kokatalyzátorů, kterými jsou metalorganické sloučeniny hliníku v poměru 1 až 50 atomů hliníku na atom chromu, ve kterých sloučenina chromu je bis(monalkyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové, kde alkylový řetězec má 1 až 12 atomů uhlíku.

Dále je předmětem vynálezu způsob přípravy těchto katalyzátorů, při kterém se na anorganický nosič aktivovaný při teplotě 470 až 1 170 K nanese 0,1 až 6 hmotnostních % bis(monalkyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové a produkt se nechá zreagovat s metalorganickou sloučeninou hliníku.

Silylchromáty obecného vzorce



kde znamená R₁ aryl a R₂ alkyl lineární nebo rozvětvený s počtem uhlíkových atomů od 1 do 14, jež donedávna nebyly známy a jsou popsány v čs. autorských osvědčeních č. 203 888, 203 889, 203 890 a 206 219, jsou z hlediska stability dostatečně stálé a jejich nanesení na nosič lze provést velice snadno, protože to jsou za laboratorní teploty viskózní kapaliny mísitelné s uhlovodíkovými rozpouštědly. To umožňuje snížení spotřeby rozpouštědla nutného k nanesení chromátu na nosič.

Při použití výše uvedených bis(alkyldiarylsilyl)chromátů vznikají za jinak stejných polymeračních podmínek polyolefiny s nižší molekulovou hmotností a s užší distribucí molekulových hmotností, než je tomu při práci s katalyzátorem na bázi bis(trifenylsilyl)chromátu. Čím je delší alkylový řetězec v použitém silylchromátu, tím nižší molekulovou hmotnost a užší distribuci molekulových hmotností má produkovaný polymer.

Podle vynálezu lze polymerovat olefiny s 2 až 4 uhlíkovými atomy nebo je kopolymerovat v prostředí rozpouštědla nebo v plynné fázi v rozmezí teplot od teplot místnosti až do teplot tání polymeru. Polymeraci lze provádět v přítomnosti vodíku jako účinného regulátoru molekulové hmotnosti polymeru.

Katalyzátor pro polymeraci se připraví adsorpcí na nosič z roztoku nebo impregnací nosiče roztokem alkyldiarylsilylchromátu isopentanu nebo jiném uhlovodíkovém rozpouštědle. Podmínkou je, aby rozpouštědlo bylo zcela suché a prosto rozpouštěného kyslíku. Jako nosič lze použít žáruvzdorné kysličníky, které mají měrný povrch 100 až 1 000 m²/g, s výhodou 200 až 300 m²/g, dostatečně velký objem pórů nad 1,4 ml/g a maximum pórů s průměrem nad 14 nm. Takovými nosiči jsou siliky, aluminy nebo silika-aluminy charakterizované měrným povrchem 100 až 1 000 m²/g, nepórovitého nebo pórovitého s objemem pórů 0,4 až 2,0 ml/g, s maximem poloměru pórů 2,0 až 20,0 nm, s obsahem pod 0,1 % Na₂O..

Před nanesením chromové komponenty se nosič musí podrobit aktivaci v proudu suchého vzduchu a pak dusíku při teplotách 470 až 1 170 K. Po skončení adsorpce chromátu na nosič se přidavkem metalorganické sloučeniny hliníku získá suspenze vysoce aktivního katalyzátoru, kterou možno použít přímo k polymeraci v prostředí rozpouštědla. Pro potřebu polymerace v plynné fázi se rozpouštědlo odfiltruje a odpaří, aby se získal práškový katalyzátor.

Aktivita katalyzátoru je závislá nejen na nosiči, ale také na koncentraci chromátu. Možno pracovat v širokém rozmezí koncentrací od 0,01 do 6,0 % hmotnostních Cr počítáno na nosič, optimální koncentrace však je blízká 0,2 %. Používané redukční činidlo náleží.

do skupiny metalorganických sloučenin hliníku, ale může se také pracovat s metalorganickými sloučeninami B, Zn, Be, Mg. Metalorganické sloučeniny hliníku možno použít v molárním poměru 0,1 až 50 vůči Cr, optimum je však v rozmezí poměrů 1 až 12. Vhodné jsou alkyl-, alkoxy i arylderiváty,

Uvedené katalytické systémy polymerují, resp. kopolymerují 1-olefiny již za teploty místnosti, je však výhodné pracovat při teplotách blízkých bodu tání polymeru. Dosáhne se tím nejen podstatného zvýšení polymerační rychlosti, ale zlepší se též obvod polymeračního tepla a zvýší se výkonnost reaktoru. Optimální teplota polymerace je 80 až 110 °C, přičemž homopolymer lze produkovat při vyšších teplotách a kopolymeru spíše při nižších.

Přestože polymerace probíhá za atmosferického nebo i při sníženém tlaku, je výhodné polymerovat při tlacích až do 7 MPa, přičemž optimum je 1 až 2 MPa. Zvýšení tlaku má za následek zvýšení produkce polymeru, ale také se zvýší transport tepla v důsledku vyšší tepelné kapacity jednotky objemu plynu.

Vynález osvětluje následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

2 g siliky s měrným povrchem 258 m²/g, objemem pórů 1,6 ml/g a maximem průměru pórů 20,0 nm se aktivují do 5 hodin při teplotě 600 °C v proudu suchého vzduchu a 4 hodiny v proudu čistého dusíku. Po vychlazení na laboratorní teplotu se k silice přidá 10 až 100 ml n-hexanu a vypočtené množství silylchromátu, odpovídající 0,3 % Cr, počítáno na nosič. Chemisorpce chromátu probíhá 3 1/2 hodiny za neustálého míchání, načež se přidá vypočtené množství roztoku C₂H₅OAl(C₂H₅)₂, aby molární poměr Al/Cr byl roven 0,9 a pokračuje se v míchání ještě 30 minut. Potom se míchání zastaví, hexan se odtáhne a kašovitý produkt se vysuší při 50 °C proudem ultračistého dusíku. Takto připravený katalyzátor se zataví do baniček po 100 až 150 mg, v nichž ho lze uchovávat neomezeně dlouho.

Do pečlivě vyčištěného reaktoru z nerezavějící oceli, zbaveného stop vlhkosti a kyslíku, se vloží báníčka s katalyzátorem, dusíková atmosféra se nahradí etylénem a rozbitím báníčky se zahájí polymerace. Poté se přidá do reaktoru vodík jako regulátor molekulové hmotnosti, tlak se zvýší na 2,0 MPa a teplota uvnitř reaktoru na 90 °C. Tak v reaktoru se udržuje konstantní doplňováním zpolymerovaného etylénu přes solenoidový ventil. Po 4 hodinách se polymerace přeruší, vypustí se nezreagovaný monomer a vyjme se z reaktoru práškovitý polymer.

Polymer se zbaví zbytků skla z báníčky promytím vodou, načež se provede impregnace polymeru acetonovým roztokem tetra-kis-methylen-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionátmethan v množství odpovídajícím 0,1 % na polymer. Takto upravený prášek se použije k přípravě vzorků pro stanovení tavných indexů, distribuci molekulových hmotností a přípravu tělísek pro zkoušky mechanických vlastností.

Způsobem výše uvedeným se připraví pro srovnání katalyzátor z bis(trifenylsilyl)esteru kyseliny chromové a monoetoxydietylaluminia. Polymeruje se při 90 °C při tlaku 2,0 MPa s přídavkem 10 objemových % vodíku po dobu 4 hodin. Vzniklé množství polymeru odpovídá polymerační aktivitě K = 239. Polymerační aktivita je charakterizována vztahem

$$K = \frac{g \text{ PE}}{g \text{ kat.} \times \text{hod.}}$$

Získaný polymer je charakterizován indexy toku IT_{2,1} = 0,94, IT₂₃ = 66,6 a poměrem IT_{2,1}/IT₂₃ = 70,9. Ostatní naměřené hodnoty jsou uvedeny v přehledné tabulce 1.

P ř í k l a d 2

K přípravě katalyzátoru se použije kapalný bis(metyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové v takovém množství, aby koncentrace Cr na hotovém katalyzátoru odpovídala 0,3 %, počítáno na nosič. Další způsob přípravy katalyzátoru a následné polymerace je stejný, jak popsáno v příkladu 1. Polymerační aktivita tohoto katalyzátoru je charakterizována hodnotou $K = 156$. Získaný polymer vykazuje index toku $IT_{2,1} = 0,95$, $IT_{23} = 61,4$ a $IT_{2,1}/IT_{23} = 64,6$. Další naměřené hodnoty polymeru jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 3

Na širokopórovité silice s měrným povrchem $258 \text{ m}^2/\text{g}$ a průměrem pórů kolem 20 nm se připraví způsobem výše popsaným katalyzátor na bázi bis(etyldifenylsilyl)esteru kyseliny chromové. Koncentrace chromu na hotovém katalyzátoru odpovídá 0,3 %. Polymeraci v plynné fázi způsobem uvedeným v příkladu 1 se připraví takové množství polymeru, jež odpovídá aktivitě $K = 167$. Z hodnot $IT_{2,1} = 1,37$, $IT_{23} = 82,3$ a z jejich poměru $IT_{2,1}/IT_{23} = 60,1$ vyplývá, že náhrada jedné fenylové skupiny v chromátu etylskupinou má výrazný vliv na snížení molekulové hmotnosti a zúžení její distribuce.

P ř í k l a d 4

K polymeraci za podmínek uvedených v příkladu 1 byl použit katalyzátor připravený z bis(n-butylidifenylsilyl)esteru kyseliny chromové. Polymer s tímto katalyzátorem získaný vykazuje rovněž vyšší index toku a užší distribuci molekulových hmotností, jak patrně z hodnot $IT_{2,1} = 1,44$, $IT_{23} = 81,2$ a $IT_{2,1}/IT_{23} = 56,4$.

P ř í k l a d 5

Pro přípravu katalyzátoru způsobem výše popsaným se použije bis(n-oktyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové v takovém množství, aby koncentrace chromu na hotovém katalyzátoru byla 0,3 %. Polymerace se provede za podmínek výše uvedených v plynné fázi a množství izolovaného polymeru vyplývá polymerační aktivita $K = 221$. Prodloužení alkylového řetězce v použitém esteru kyseliny chromové se projevilo dalším zvýšením tavného indexu a zúžením distribuce molekulové hmotnosti: $IT_{2,1} = 1,57$, $IT_{23} = 91,2$ a $IT_{2,1}/IT_{23} = 58,1$.

T a b u l k a 1

Vlastnosti polyetylenů připravených v příkladech 1 až 5

Chromová složka (katalyzátoru)	BTF SCH	BMD FSCH	BED FSCH	BED FSCH	BOD FSCH
$IT_{2,1} \text{ g/10 min}$	0,94	0,95	1,37	1,44	1,57
$IT_{23} \text{ g/10 min}$	66,6	61,4	82,3	81,2	91,2
$IT_{2,1}/IT_{23}$	70,9	64,6	60,1	56,4	58,1
$d \text{ kg/m}^3$	962,4	962,5	963,6	963,8	964,0
extrahovaný podíl %	2,1	1,9	2,1	2,0	1,9
fázová pevnost kJ/m^2	149	160	135	141	130
pevnost v tahu k PMa	30,0	30,1	30,9	31,0	31,0
pevnost v tahu p MPa	17,1	18,2	17,5	18,0	18,1
protažení %	140	567	197	313	377
MW	184 000	176 000	160 000	157 000	134 000

Chromová složka (katalyzátor ^x)	DTFSCH	BMDFSCH	BEDFSCH	BBDFSCH	BODFSCH
M_N	7 600	8 200	8 000	8 100	7 800
M_w/M_N	24	22	20	19	17

x) BTFSCH - bis(trigenylsilyl)estery kyseliny chromové: BMDFSCH - bis(metyldifenylsilyl)-
 ester kyseliny chromové: BEDFSCH - bis(etyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové:
 BBDFSCH - bis(n-butyldifenylsilyl)ester kyseliny chromové: BODFSCH - bis(oktyldifenyl)-
 silyl)ester kyseliny chromové.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Katalyzátory pro polymeraci a kopolymeraci 1-olefinů na bázi reakčního produktu sloučenin chromu nanesených na kysličník křemičitý nebo hlinitý o měrném povrchu 100 až 1 000 m²/g a kokatalyzátorů, kterými jsou metalorganické sloučeniny hliníku v poměru 1 až 50 atomů hliníku na atom chromu, vyznačený tím, že sloučenina chromu je bis(monosilyldi-fenylsilyl)ester kyseliny chromové, kde alkylový řetězec má 1 až 12 atomů uhlíku.

2. Způsob přípravy katalyzátorů podle bodu 1, vyznačený tím, že na anorganický nosič aktivovaný při teplotě 470 až 1 170 K se nanese 0,1 až 6 hmotnostních % bis(monosilyldi-fenylsilyl)esteru kyseliny chromové a produkt se nechá zreagovat s metalorganickou slouče-ninou hliníku.