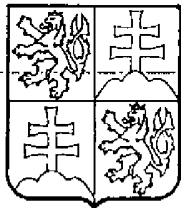


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00879-91.0

(13) A3

(22) 29.03.91

(32) 30.03.90

(31) 90/19892

(33) IT

5(51) C 08 F 10/06,
4/654

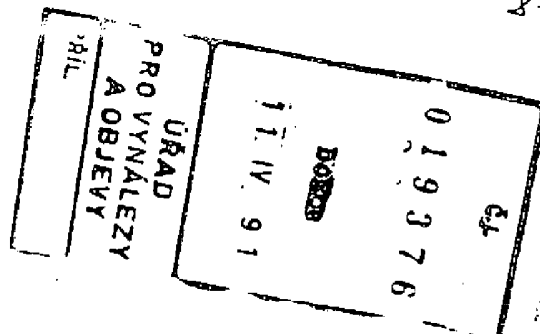
(40) 12.11.91

(71) HEMONT INCORPORATED, New Castle County, Delaware, US

(72) Noristi Luciano, Ferrara, IT
Baruzzi Giovanni, Ferrara, IT

(54) Velmi čisté propylenové polymery a kopolymery
a způsob jejich výroby

(57) Způsob výroby velmi čistých propylenových
polymerů a kopolymerů zahrnující polymerizaci
monomeru nebo monomerů v kapalném monomeru v
přítomnosti katalyzátoru, získaného reakcí Al-
trialkylové sloučeniny s tuhým katalyzátorovým
komponentem obsahujícím chlorid hořečnatý v
aktivní formě, který má na sobě uložen chlorid
titanu nebo chloralkoholat titanu a
ether obecného vzorce I, kde R a R' jsou stejné
nebo rozdílné a jsou to skupiny C₂₋₁₈alkyl,
C₃₋₁₄cykloalkyl, C₆₋₁₈aryl, C₇₋₁₈arylaalkyl nebo
alkylaaryl.



- 1 -

Velmi čisté propylenové polymery a kopolymery a způsob jejich výroby

Oblast techniky

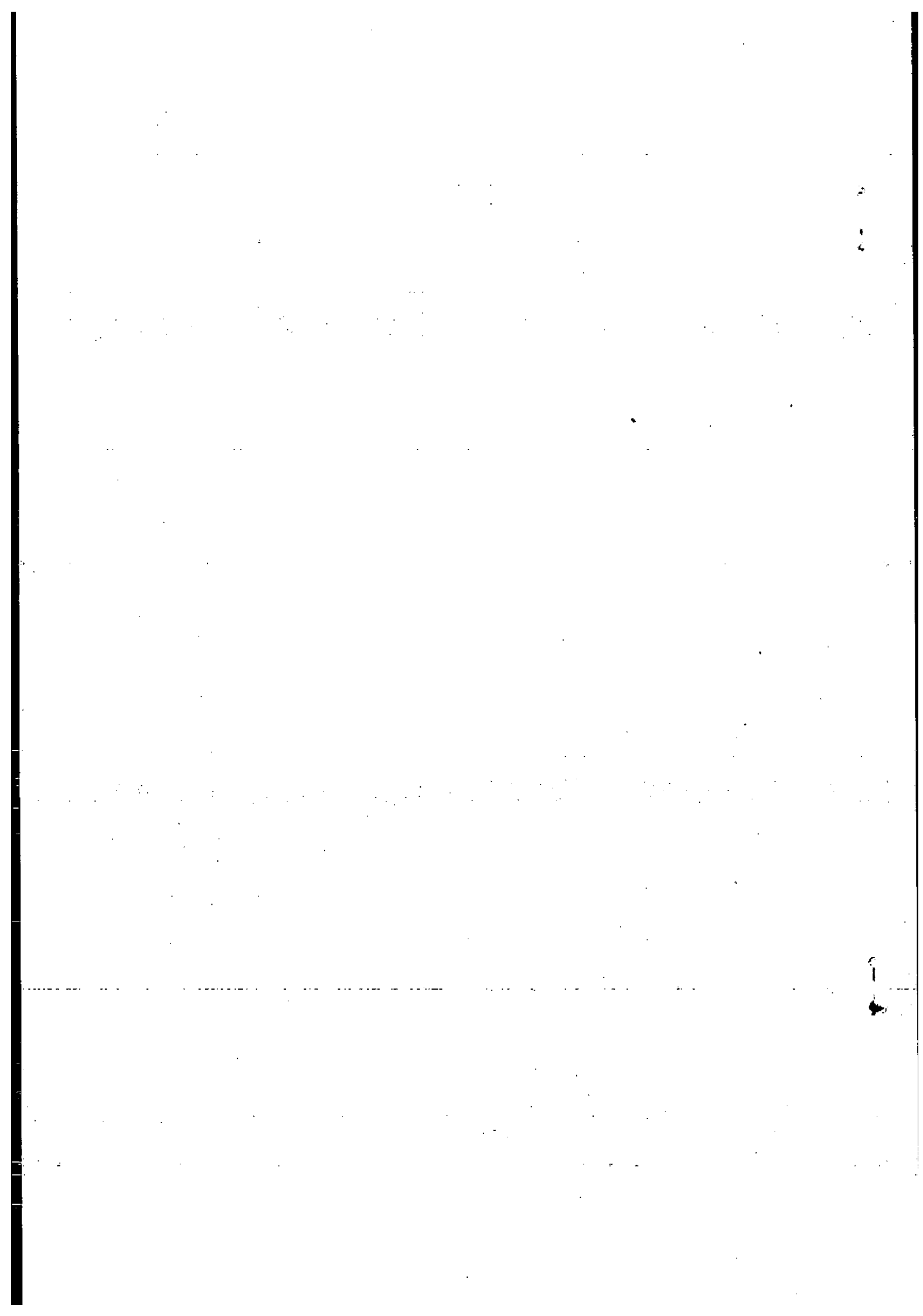
Vynález se týká způsobu výroby velmi čistých propylenových polymerů nebo kopolymerů a polymerů nebo kopolymerů takto získaných.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že obsah kovu v propylenových polymerech nebo kopolymerech používaných ve formě filmů jako dielektrických kondenzátorů, musí být tak nízký, jak je to jen možné. Zejména propylenové polymery "kondenzátorové jakosti" musí mít relativně nízký obsah popela /méně než 50 ppm/ a obsah chloru menší než 10 ppm.

Aby se snížil zbytek katalyzátoru a obsah popela na takovéto nízké hodnoty, musely být polymery dosud podrobovány nákladným čisticím opatřením po polymerizaci.

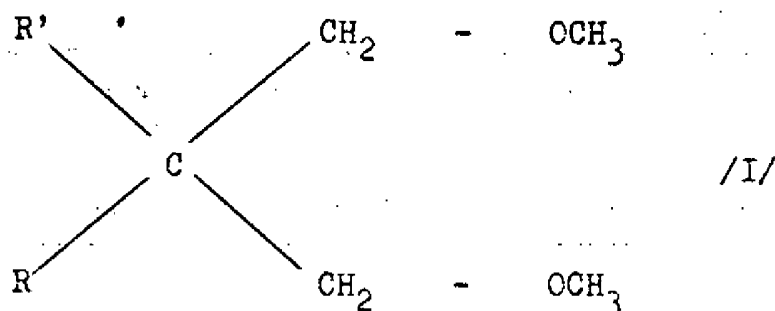
V evropské patentové přihlášce EP 0 340 688 A2 se popisuje způsob používání pro získání propylenových polymerů kondenzátorové jakosti, který nevyžaduje úpravy po polymerizaci. Tento způsob je založen na použití, za polymerizačních podmínek v plynné fázi zahrnujících velmi dlouhé doby zdržení /6 hodin nebo více/ a velmi vysoké tlaky, katalyzátorů získaných reakcí Al - trialkylové



sloučeniny a křemíkové sloučeniny obsahující alespoň jednu Si-OR vazbu /R je uhlovodíková skupina/ s tuhou komponentou připravenou uložením halogenidu titanu a esteru kyseliny ftalové na halogenid hořečnatý v aktivní formě. Tyto polymery mají obsah popela 17 až 42 ppm a obsah titanu 0,25 až 0,6 ppm, obsah chloru 5 až 15 ppm a obsah hliníku 4,2 až 10 ppm.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že velmi čisté propylenové polymery nebo kopolymery mohou být výhodně získány pomocí způsobu obsahujícího polymerizaci monomeru nebo monomerů v kapalném monomeru v přítomnosti katalyzátoru získaného reakcí Al-trialkylové sloučeniny s tuhým katalyzátorovým komponentem obsahujícím halogenid hořečnatý v aktivní formě, na kterém je uložen chlorid titanu nebo chloralkoholat titanu a ether, který má obecný vzorec I



kde R a R' jsou totožné nebo rozdílné a jsou C₂₋₁₈ alkyl, C₃₋₁₈ cykloalkyl, C₆₋₁₈ aryl, C₇₋₁₈ arylalkyl nebo alkylarylové skupiny.

Propylenové polymery nebo kopolymery získané způsobem tohoto vynálezu se vyznačují obsahem popela menším než 15 ppm, obsahem chloru menším než 5 ppm, obsahem hliníku menším než 5 ppm a obsahy hořčíku a titanu pod zjistitelnými hranicemi rentgenovou fluorescenční metodou a atomovou absorpční spektroskopií, které se používají /2 ppm a 1 ppm u rentgenové fluorescenční metody v případě hořčíku a při atomové absorpční spektroskopii v případě titanu/.

Polymery tohoto vynálezu obsahují polypropylen s isotaktickým indexem vyšším než 90 a krystalické kopolymery propylenu s $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefiny, kde R je vodík nebo alkylová skupina s 2 až 8 atomy uhlíku.

Podle způsobu tohoto vynálezu jsou doby zdržení katalyzátoru v polymerizační zóně jsou až 2 hodiny, obecně jsou od 4 do 8 hodin.

V etheru vzorce I jsou R a R' isoamyl nebo cyklohexyl.

Ethery vzorce I mohou být připraveny způsoby popsanými ve zveřejněné evropské patentové přihlášce 0361493.

Výhodnou sloučeninou titanu je TiCl_4 a Al-alkylovou sloučeninou je výhodně triisobutylaluminium.

Tuhý katalyzátorový komponent se získá reakcí přebytku chloridu titaničitého při teplotě 100 až

120 °C s aduktem $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$, kde n je číslo od 1 do 3 a R je ethyl, butyl nebo isobutyl.

Po reakci se přebytek chloridu titaničitého oddělí za horka filtrací a tuhá látka se upraví při 100 až 120 °C alespoň jednou přebytkem TiCl_4 . Přebytek TiCl_4 se odstraní za horka filtrací a tuhá látka se promyje hexanem nebo heptanem dokud jsou chloridové ionty v promývací kapalině.

Vlivem použití etherů vzorce I při přípravě katalyzátorového komponentu je možné při polymerizaci použít molární poměr mezi Al a Ti menší než 50, aby se umožnilo získání polymerů, které mají nízký obsah hliníku.

Navíc bylo zjištěno, že a to tvoří zvláštní provedení tohoto vynálezu, že obsah hliníku může být snížen dokonce více, jestliže, po polymerizaci, se polymer podrobí protiproudému promytí kapalným propylenem. Obsah hliníku v polymeru se sníží velmi účinně, jestliže použitý katalyzátor se získá z triisobutylaluminia. V tomto případě se obsah hliníku sníží na hodnoty nižší než 3 ppm.

Polymerizace propylenu nebo jeho směsí s jinými alfa-olefiny se provádí při teplotách od 70 do 90 °C. Vlivem vysoké účinnosti katalyzátoru je doba zdržení 4 až 8 hodin obvykle dostatečná.

Průmyslová využitelnost

Jak již bylo uvedeno, propylenové polymery tohoto vynálezu jsou výhodné při výrobě kondenzátorů a elektrických obvodů.

Příklady provedení vynálezu

Jsou uvedeny následující příklady provedení aby znázornily, ale neomezily vynález. Hodnoty ppm jsou vztaženy k hmotnosti polymeru.

Celkový obsah popela se určuje podle ASTM D-229.-86 za použití 200 g a ne 5 g polymeru; obsah Mg, Al a Cl se určuje rentgenovou fluorescenční metodou a obsah Ti atomovou absorpční spektroskopií.

Tavný index /MIL/ se určuje podle ASTM D-1238,
úprava L.

Příklad 1

Do 1litrové baňky vybavené chladičem, mechanickým míchadlem a teploměrem se zavede pod atmosférou dusíku 625 cm^3 chloridu titaničitého a pak $25\text{ g MgCl}_2 \cdot 2,1\text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aduktu připraveného postupem a pomocí složek popsaných v příkladu 1 US patentu č. 4 469 648. Adukt se přivádí při teplotě 0°C . Směs se ohřeje na teplotu 100°C během 1 hodiny. Když teplota dosáhne 40°C , zavede se $21,7\text{ mmol}$ 2-isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxypropanu a obsah se udržuje při teplotě 100°C po dobu 2 hodin, načež se nechá usadit a kapalina nad sedlinou se odsaje.

Přidá se 550 ml TiCl_4 a směs se pak zahřívá na 120°C po dobu 1 hodiny za míchání. Pak se míchání zastaví, směs se nechá sednout a kapalina nad sedlinou se odstraní odsátím. Tuhá látka se pak promyje 6x alikvotními díly 200 ml hexanu při 60°C a pak 3x při teplotě místnosti, načež se vysuší za vakua.

Takto získaná tuhá látka obsahuje $4,1\%$ hmotnostní titanu a $13,6\%$ hmotnostních 2-isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxypropanu.

Ether použitý v tomto příkladu se připraví způsobem popsaným v příkladu 1 zveřejněné evropské patentové přihlášky 0361493.

Do 950 litrového smyčkového reaktoru termoregulovaného při teplotě 70°C se dávkuje kontinuálně propylen a vodík v množství dostatečném pro získání tavného indexu MIL 2 až 2,5, katalyzátorový komponent jako

olejovitá pasta /250 g/l/ a triisobutylaluminium jako 10%ní /hmotnostně/ heptanový roztok. Atomární poměr Al/Ti je 30 a udržuje se konstantní.

Průtoková rychlost propylenu je 88,5 kg/h, přičemž průtoková rychlost katalyzátorového komponentu se reguluje tak, že se udržuje konstantní koncentrace polymeru v reaktoru /0,29 kg/l suspenze/.

Průměrná doba zdržení je 6 hodin.

Další provozní podmínky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2

Katalyzátor použitý v tomto příkladu se připraví způsobem a se složkami z příkladu 1 s výjimkou toho, že použitý ether je 2-cyklohexyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan.

Tuhý katalyzátorové komponent obsahuje 3,44 % hmotnostní titanu a 11,5 % hmotnostního etheru.

Ether použitý v tomto příkladu se připraví způsobem popsáným v příkladu 5 zveřejněné evropské patentové přihlášky číslo 0361493.

Polymerizace propylenu se provádí za stejných podmínek jako v příkladu 1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 1

Katalyzátor použitý v tomto příkladu se připraví za stejných podmínek jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že místo etheru se použije 16,3 mmol diisobutylftalatu.

Polymerizace propylenu v tomto případě se provede za použití cyklohexyl(methyl)dimethoxysilanu přidaného k triisobutylhliníku v molárním poměru Al/Ti = 10.

B

Další provozní podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

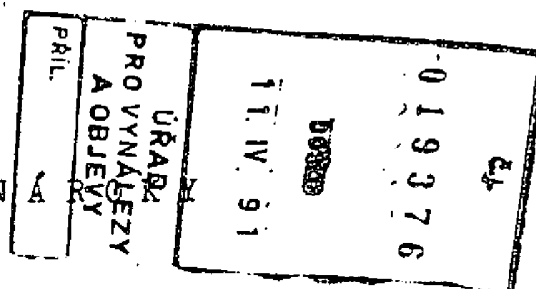
Tabulka 1

Polymerizační podmínky a výsledky

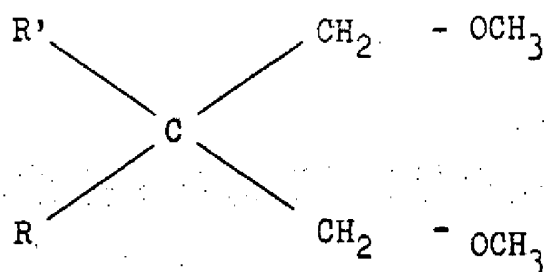
	Příklad číslo		
	1	2	1 srovnávací
Al/Ti /atomární poměr/	30	30	60
Al/Si /atomární poměr/	-	-	10
dávka propylenu /kg/h/	88,5	88,5	88,5
H ₂ /molární procenta/	0,038	0,04	0,04
průměrná doba zdržení /h/	6	6	6
produkce polymeru /kg/h/	46	46	46
výtěžek /kg/g katalyzátoru/	150	147	80
MIL /dg/min/	2,4	2,3	2,1
celkový popel /ppm/hmotnost/	15	14	30
katalytické zbytky /ppm/hmotnost/			
Ti	<1	<1	<1
Mg	<2	<2	2,5
Cl	4,2	4,2	8,2
Al	4,8	4,5	11

- 10 -

P A T E N T O V É N Á R



1. Způsob výroby velmi čistých propylenových polymerů nebo kopolymerů s $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefiny, kde R je vodík nebo alkylová skupina s 2 až 8 atomy uhlíku, přičemž tyto polymery obsahují méně než 15 ppm hmotnostních celkového popela, vyznačený tím, že se polymerizují monomery v kapalném monomeru v přítomnosti katalyzátoru získaného reakcí Al-trialkylové sloučeniny s tuhým katalyzátorovým komponentem obsahujícím halogenid hořečnatý v aktivní formě, který má na sobě uložen chlorid titanu nebo chloralkoholat titanu a ether, který má obecný vzorec I



kde R a R' jsou totožné nebo rozdílné a jsou to skupiny C_{2-18} alkyl, C_{3-18} cykloalkyl, C_{6-18} aryl, C_{7-18} arylalkyl nebo alkylaryl.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že Al-trialkylovou sloučeninou je triisobutylaluminium.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že doba zdržení katalyzátoru v polymerizační zóně je od 4 do 8 hodin.