



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244687

(11)

(82)

(22) Přihlášeno 18 12 81
(21) PV 2707 84
(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 12 80
(80/27270) Francie

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 04 88

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/62

C 08 F 4/52//

C 08 F 10:02

(72) Autor vynálezu

BUJADOUX KAREL, LENS (Francie)

(73) Majitel patentu

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A., PAŘÍŽ (Francie)

(54) Způsob polymerace ethylenu a jeho kopolymerace s α -olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku

1

Vynález se týká způsobu polymerace ethylenu a jeho kopolymerace s alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku za tlaku v rozmezí 20 až 250 MPa a při teplotě v rozmezí 160 °C až 300 °C při průměrné době setrvání katalytické soustavy v polymeračním reaktoru v rozmezí 2 až 100 sekund.

Pro polymeraci ethylenu a alfa-olefinů jsou známy četné obměny Zieglerových katalyzátorů. Tyto katalyzátory zpravidla zahrnují vlastní katalytickou složku, sestávající z alespoň jedné sloučeniny halogenu s přechodovým kovem ze skupin IV až V periodické soustavy prvků, a iniciátor ze skupiny, zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů ze skupin I až III periodické soustavy prvků. Katalytická složka, zahrnující přechodový kov, může být popřípadě nenasena na inertním nosiči, jako je kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník hořečnatý, halogenidy hořčíku apod.

Při způsobu podle vynálezu se používá iniciátoru tvořícího složku katalytické soustavy typu Ziegler, schopné polymerovat ethylen nebo jej kopolymerovat s alespoň jedním alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku za vysokého tlaku (nad 20 MPa) a za vysoké teploty (nad 170 °C).

Iniciátory polymerace popřípadě kopolymerace, nejčastěji uváděnými v literatuře, jsou hydridy lithia a/nebo hliníku, trialkylaluminia, alkylsiloxylany a chloridy alkylaluminia. Jen vzácně jsou v literatuře uváděny příklady iniciátorů obsahujících sloučeninu halogenu s hliníkem, kde halogenem v této sloučenině je jiný halogen než chlor. Nicméně je ve francouzském patentovém spisu č. 1 214 965 popsáno pro polymeraci alfa-olefinů, zejména alfa-olefinů se 3 až 10 atomy uhlíku, při nízké teplotě (pod 150 °C) a za nízkého tlaku (v rozmezí 0,1 až 3 MPa) použití iniciátoru tvořeného směsí halogenidu alkylkovu (kde halogen je

jiný než fluor) s fluoridem alkylkovu, přičemž poměr množství halogenidu k množství fluoridu je v rozmezí 9 až 1.

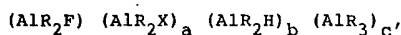
Ve francouzském patentovém spisu č. 1 255 970 se popisuje polymerace olefinů při nízké teplotě (pod 100 °C) v přítomnosti katalyzátoru, získaného působením směsi trialkylaluminia s fluoridem kovu na reakční směs vzniklou reakcí chloridu titaničitého s halogenovanou organo-hlinitou sloučeninou, přičemž poměr množství trialkylaluminia k množství fluoridu kovu a k množství dihalogenidu alkylaluminia (vzniklého redukcí chloridu titaničitého) je v rozmezí od 0,1 : 0,9 : 1 do 0,9 : 0,1 : 1.

V japonském patentovém spisu č. 71/34 612 se popisuje polymerace propyleny v roztoku při teplotě 160 °C a za tlaku 3,5 MPa v přítomnosti směsi chloridu titanitého s diethylaluminiumfluoridem v molárním poměru Al/Ti = 2.

Rovněž je známo polymerovat ethylen za tlaku v rozmezí přibližně 20 až 250 MPa a při teplotě v rozmezí přibližně 160 až 300 °C. V rámci takového postupu je snaha zlepšit jakost vyráběného polymeru úpravou zejména těchto parametrů: objemová hmotnost, molekulová hmotnost, distribuce molekulových hmotností. Je proto účelem vynálezu poskytnout takový způsob polymerace ethyleny popřípadě jeho kopolymerace s alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku za použití iniciátoru a katalyzátorové soustavy, vhodných pro polymeraci ethyleny za výše uvedených podmínek vysoké teploty a vysokého tlaku, který je schopen poskytnout jako výrobek polymer zlepšené jakosti.

Předmětem vynálezu je proto způsob polymerace ethyleny a jeho kopolymerace s alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku za tlaku v rozmezí 20 až 250 MPa a při teplotě v rozmezí 160 °C až 300 °C při průměrné době setrvání katalyzátorové soustavy v polymeračním reaktoru v rozmezí 2 až 100 sekund, vyznačující se tím, že se polymerace popřípadě kopolymerace provádí v přítomnosti katalyzátorové soustavy, zahrnující jednak

alespoň jeden iniciátor obsahující alespoň jednu organokovovou sloučeninu hliníku tvořenou vždy dialkylaluminiummonofluoridem ve směsi s menším množstvím hydridu nebo halogenidu dialkylaluminia a/nebo trialkylaluminia, obecného vzorce



ve kterém

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,

X znamená chlor, brom nebo jod,

a má hodnotu v rozmezí 0,1 až 0,4,

b má hodnotu v rozmezí 0,1 až 0,4 a

c má hodnotu v rozmezí 0,05 až 0,2,

přičemž a = 0, když b a/nebo c mají hodnotu jinou než 0, a

a ≠ 0, když b a/nebo c mají hodnotu 0,

jednak alespoň jeden katalyzátor, obsahující alespoň jeden halogenid přechodového kovu ze skupin IVB až VIB periodické soustavy prvků, přičemž valenční stav tohoto kovu v uvedeném halogenidu je nanejvýš 3, a hodnota atomového poměru hliníku v iniciátoru k přechodovému kovu katalyzátoru je v rozmezí 0,1 až 10.

Doba setrvání katalyzátorové soustavy v polymeračním reaktoru, která je - jak již bylo výše uvedeno - v rozmezí 2 až 100 sekund, závisí na teplotě v reaktoru a to tak, že je tím delší, čím je teplota v reaktoru nižší.

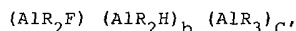
Výhodně se polymerace při způsobu podle vynálezu provádí - a to zejména tehdy, když teplota a/nebo tlak při polymeraci nejsou příliš vysoké - v přítomnosti inertního uhlovodíku o nanejvýš 5 atomech uhlíku, jako je například propan, butan nebo pentan.

V případě, že se při způsobu podle vynálezu použije autoklávového nebo trubkového reaktoru majícího několik reakčních zón, může být výhodné, s ohledem na dosažení určitých vlastností polymerů, použít zvláštního uspořádání polymeračního zařízení, například jednoho z těch, jež jsou popsána ve francouzských patentových spisech č. 2 346 374 a 2 385 745.

Často bude výhodné pro regulování hodnoty indexu toku taveniny polymeru, zejména polyethyleny, provádět polymeraci v přítomnosti přenašeče řetězce, jakým je například vodík. Při vysokotlakém postupu se tohoto přenašeče použije v objemovém množství v rozmezí 0,04 až 2 %, vztaženo na objemové množství ethyleny.

Iniciátory použité při způsobu polymerace podle vynálezu je možno připravit dvěma postupy.

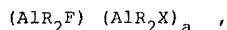
První postup spočívá v tom, že se nechá reagovat trialkylaluminium s fluoridem hlinitým, přičemž hodnota poměru molárního množství trialkylaluminia k množství fluoridu hlinitého je přibližně rovna 2, při teplotě v rozmezí 120 °C až 180 °C, načež se vzniklý produkt izoluje odfiltrováním nebo dekantací. Vzniklý produkt odpovídá vzorci



ve kterém R, b a c mají výše uvedený význam.

Obsahuje větší či menší množství trialkylaluminia podle toho, jak dalece postoupila reakce, při níž vzniká, a větší nebo menší množství dialkylaluminiumhydridu v závislosti na reakční teplotě.

Druhý postup spočívá v tom, že se provede výměnná reakce halogenu mezi dialkylaluminium-halogenidem, kde halogen je jiný než fluor, a fluoridem alkalického kovu. Tato reakce se provádí v prostředí rozpouštědla, jímž je alifatický nebo cykloalifatický uhlovodík, při teplotě v rozmezí 80 °C až 120 °C, načež následuje filtrace k oddělení halogenidu alkalického kovu, vzniklého současně s dialkylaluminiumfluoridem, který zůstává v roztoku v reakčním rozpouštědle. Vzniklý produkt lze znázornit obecným vzorcem



ve kterém R, X a a mají výše uvedený význam.

Obsahuje větší či menší množství dialkylaluminiumhalogenidu podle toho, jak dalece proběhla reakce, při níž vzniká.

Ve výše uvedených vzorcích znamená symbol R výhodně ethylový zbytek, X znamená chlor, a má hodnotu 0,33, b má hodnotu 0,22 a c má hodnotu 0,09.

Vliv iniciátorů při polymeraci ethyleny způsobem podle vynálezu za vyššího tlaku a vyšší teploty je pozoruhodný tím, že když jsou iniciátory použity společně s daným katalyzátorem, umožňují výrazně zvýšit střední molekulovou hmotnost vyráběného polymeru v porovnání se střední molekulovou hmotností produktu, získaného za použití dialkylaluminiumhalogenidu nebo trialkylaluminia, aniž by měly záporný vliv na jiné parametry, zejména na výtěžek polymeru dosažený pomocí katalyzátoru.

Katalyzátorová soustava pro polymeraci ethyleny způsobem podle vynálezu za výše popsaných podmínek zahrnuje jednak alespoň jeden iniciátor a alespoň jeden katalyzátor, tak jak byly výše popsány. Katalyzátor může popřípadě obsahovat ještě halogenid hlinitý, halogenid kovu skupiny VIII periodické soustavy prvků a inertní nosič, například kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník hořečnatý, halogenidy hořčíku nebo manganu.

Například je možno jako katalyzátoru použít chloridu titanitého (popřípadě společně vykrytalovaného s chloridem hlinitým v podobě sloučeniny vzorce $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{AlCl}_3$), chloridu vanaditého nebo jejich směsí.

Způsob podle vynálezu umožňuje modifikovat takové parametry produktu, jako je střední molekulová hmotnost, měrná hmotnost a rozložení molekulových hmotností, přičemž se jen velmi nepatrně snižuje výtěžek polymeru, vztahený na jednotkové množství katalyzátoru.

Tím je umožněno vyrábět celou paletu polymerů, jejichž hmotnost je v rozmezí 0,905 až 0,960 g.cm^{-3} a jejichž index toku taveniny je v rozmezí 0,01 až 10 g.min^{-1} . Polymery o poměrně nízké měrné hmotnosti, například v rozmezí 0,905 až 0,935 g.cm^{-3} , se získají kopolymerováním ethyleny s alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku, například s propenem v hmotnostním množství 15 až 35 %, nebo s 1-butenem v hmotnostním množství 15 až 60 %.

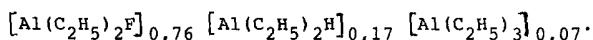
Polymery o střední měrné hmotnosti, například v rozmezí 0,935 až 0,945 g.cm^{-3} , se získají kopolymerováním ethyleny s alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku, například s propenem v hmotnostním množství 5 až 15 % nebo s 1-butenem v hmotnostním množství 8 až 20 %.

Dále uvedené příklady vynález blíže objasňují.

P ř í k l a d 1

a) Příprava iniciátoru

21 g fluoridu hlinitého, předem 16 hodin mletého, se nechá reagovat s 57 g triethylaluminia. Reakce se nechá probíhat 6 hodin při teplotě 130 °C, pak 16 hodin při teplotě 160 °C. Roztok nad tuhými podíly, získaný odfiltrováním nebo dekantací, se pak rozpustí ve směsi uhlovodíků o 11 až 12 atomech uhlíku tak, aby koncentrace činila 0,68 mol.litr^{-1} . Přesný vzorec roztoku se stanoví určením zbylých triethylaluminiových funkčních skupin, jakož i diethylaluminiumhydridových funkčních skupin fenazínovou metodou, popsanou D.E. Jordanem v časopisu Analytical Chemistry 1968, 40, č. 14, str. 2 150 až 2 153. Tento vzorec je



b) Polymerace

V autoklávovém reaktoru o objemu 0,6 litru, udržovaném na teplotě 230 °C, se nepřetržitě polymeruje ethylen pod tlakem 60 MPa tím, že se do reaktoru přivádí katalyzátorová soustava v dispergovaném stavu tak, že průměrná doba setrvání katalyzátorové soustavy v reaktoru je přibližně 30 vteřin. Do reaktoru se rovněž přivádí vodík v objemovém množství 0,75 %.

Použitá katalyzátorová soustava je tvořena sloučeninou vzorce $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{AlCl}_3$, aktivovanou předem připraveným a do roztoku uvedeným diethylaluminiumfluoridem, přičemž atomový poměr Al/Ti je roven 6.

V dále uvedené tabulce I jsou uvedeny katalytický výtěžek R_c , vyjádřený v kg polymeru na 1 mg-atom titanu, střední číselná molekulová hmotnost M_n , procento B molekulových hmotností nižších než 5 000 (stanovených chromatograficky permeací gelu) a index toku taveniny I.T. (měřený podle normy ASTM D-1238 a vyjádřený v g.min^{-1}).

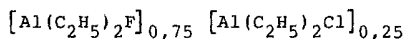
P ř í k l a d y 2 a 3 (srovnávací)

Ethylen se polymeruje za týchž reakčních podmínek jako v příkladu 1, s výjimkou povahy iniciátoru a množství vodíku přiváděného do reaktoru. Použitým iniciátorem je v příkladu 2 triethylaluminium a v příkladu 3 diethylaluminiumchlorid. V obou příkladech se vodík přivádí v objemovém množství vždy 0,5 %. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

P ř í k l a d 4

a) Příprava iniciátoru

46,5 g diethylaluminiumchloridu se nechá reagovat s 19,5 g fluoridu sodného. Reakce se nechá probíhat v roztoku v methylcyklohexanu po dobu 7,5 hodiny při teplotě 100 °C. Kapalná fáze se odfiltruje a analyzuje na množství obsažených látek. Z koncentrací obou přítomných látek, totiž diethylaluminiumfluoridu ($2,50 \text{ mol} \cdot \text{liter}^{-1}$) a diethylaluminiumchloridu, je možno určit přesný vzorec iniciátoru:



b) Polymerace

Ethylen se polymeruje za týchž provozních podmínek jako v příkladu 1 s výjimkou povahy iniciátoru a množství vodíku přiváděného do reaktoru. Objemové množství vodíku činí 1 %, vztaženo na objemové množství přiváděného ethylenu. Jako iniciátoru se použije iniciátoru připraveného podle odstavce a). Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

P ř í k l a d y 5 a 6 (z toho příklad 5 srovnávací)

Ethylen se nepřetržitě polymeruje za tlaku 120 MPa ve válcovém autoklávovém reaktoru o objemu 3 litrů, rozděleném přepážkami ve tři stejné zóny, v nichž se udržují teploty 220 °C, 250 °C resp. 240 °C. Polymerace se provádí v přítomnosti vodíku, přiváděného v objemovém množství 0,75 %. Použitým katalyzátorem je dispergovaná sloučenina vzorce $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{ AlCl}_3$ aktivovaná diethylaluminiumchloridem (příklad 5) resp. roztokem iniciátoru připraveného podle příkladu 1 a) (příklad 6).

V obou těchto případech se aktivační atomový poměr Al/Ti rovná 3. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

P ř í k l a d 7

Ethylen se polymeruje za týchž provozních podmínek jako v příkladech 5 a 6, s výjimkou povahy katalyzátorové soustavy a množství přiváděného vodíku. Vodíku se použije v objemovém množství 2 % a jako iniciátoru se použije iniciátoru připraveného podle příkladu 4 a), zatímco katalyzátorem je sloučenina vzorce $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{ AlCl}_3 \cdot \text{VCl}_3$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I. Vzniklý polymer má objemovou hmotnost $0,963 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

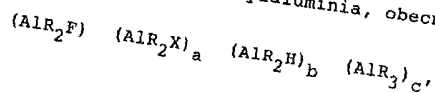
T a b u l k a I

příklad č.	R_c	M_c	B (%)	I.T.
1	2,6	11 500	6,0	0,58
2	3,0	9 000	8,0	0,59
3	1,7	8 500	7,5	0,16
4	1,5	11 000	7,0	0,80
5	2,7	18 000	5,3	0,04
6	2,4	33 500	2,6	0,02
7	4,8	23 000	3,4	0,62

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerace ethylenu a jeho kopolymerace s alfa-olefinem o 3 až 8 atomů za tlaku v rozmezí 20 až 250 MPa a při teplotě v rozmezí 160 °C až 300 °C při průměrném setrvání katalyzátorové soustavy v polymerační zóně v rozmezí 2 až 100 sekund, vyznačené tím, že se polymerace popřípadě kopolymerace provádí v přítomnosti katalyzátorové soustavy zahrnující

jednak alespoň jeden iniciátor obsahující alespoň jednu organokovovou sloučeninu tvořenou vždy dialkylaluminiummonofluoridem ve směsi s menším množstvím hydridu nehalogenidu dialkylaluminia a/nebo trialkylaluminia, obecného vzorce



ve kterém

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,
X znamená chlor, brom nebo jod,

a má hodnotu v rozmezí 0,1 až 0,4,

b má hodnotu v rozmezí od 0,1 do 0,4 a

c má hodnotu v rozmezí 0,05 až 0,2,

přičemž

a = 0, když b a/nebo c mají hodnotu jinou než 0, a
a ≠ 0, když b a/nebo c mají hodnotu 0,

Jednak alespoň jeden katalyzátor, obsahující alespoň jeden halogenid přechodového kovu ze skupin IVB až VIB periodické soustavy prvků, přičemž valenční stav tohoto kovu v uvedeném halogenidu je nanejvýš 3, a hodnota atomového poměru hliníku v iniciátoru k přechodovému kovu katalyzátoru je v rozmezí 0,1 až 10.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polymerace provádí v přítomnosti inertního uhlovodíku o nanejvýš 5 atomech uhlíku.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se polymerace provádí v přítomnosti přenašeče řetězce, přítomného v objemovém množství 0,04 až 2 %, vztaženo na objemové množství ethylenu.