



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209414
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 10 M 3/22
C 08 G 61/04

[22] Přihlášeno 12 03 74
[21] (PV 505-79)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 12 03 73
(21456 A/73) Itálie

[40] Zveřejněno 27 02 81

[45] Vydáno 15 04 84

[72]
Autor vynálezu

GIROTTI PIERLEONE dr., TESEI RENATO dr. a FLORIS TELEMACO dr.,
SAN DONATO MILANESE (Itálie)

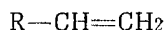
[73]
Majitel patentu

SNAM PROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

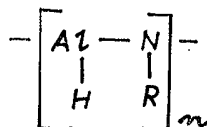
(54) Způsob výroby kapalných polymerů o vysoké viskozitě

1

Vynález se týká způsobu výroby kapalných polymerů s viskozitou 250 až 15 000 mm²s⁻¹ při 98,9 °C, získaných polymerizací směsí n- α -olefinů s 8 až 10 atomy uhlíku pocházejících z krakování vosku a/nebo jednotlivého C₈, C₉ nebo C₁₀ n- α -olefinu obecného vzorce



ve kterém R obsahuje 6 až 8 atomů, v přítomnosti katalytického systému tvořeného chloridem titaničitým TiCl₄ a sloučeninou hliníku typu lineárního polyiminového polymeru, to znamená polyiminoalanu obecného vzorce



ve kterém značí

n celé číslo od 1 do 50 a s výhodou od 4 do 25 a

R isopropyl.

Katalytický systém může být tvořen in situ, výhodně bez přítomnosti rozpouštědla,

2

po dobu 5 až 60 minut, popřípadě je předem vytvořen v rozpouštědle. Reakční teplota se v obou případech pohybuje v rozmezí od 0 do 150 °C, hmot. poměr α -olefinu ke chloridu titaničitým v rozmezí od 50 o 2000 a molární poměr mezi polyiminoalanem a chloridem titaničitým v rozmezí od 1,3 do 5. Polymerizační doba činí 1 až 6 hodin, výhodně 3 hodiny. Polymerizace se provádí v atmosféře vodíku do manometrického tlaku 0,1 MPa.

Jsou známy způsoby polymerizace α -olefinů pro výrobu syntetických mazadel, které využívají katalytický systém obsahující sloučeninu přechodového kovu IV. až VIII. skupiny periodického systému prvků a sloučeninu hliníku, jako je polyiminoalan (PIA), za tlaku vodíku od 0,2 do 10 MPa, nebo v přítomnosti alkylaluminiumchloridů ve formě regulátorů molekulové hmotnosti.

Nyní bylo zjištěno, že při použití stejného katalytického systému chloridu titaničitého a polyiminoalanu v atmosféře vodíku do manometrického tlaku 0,1 MPa je možno provádět polymerizaci při vysokých výtěžcích polymerů. Získané polymery vykazují značně vyšší molekulovou hmotnost, vyšší viskozitu a značně nižší obsah dimerů ve srovnání se známými postupy.

Hmotnostní poměr olefinů ke chloridu ti-

taničitěmu se pohybuje v rozmezí od 50 : 1 do 2 000 : 1. Čím čistší je náplň α -olefinů, tím vyšší je uvedený poměr. V případě použití 1-decenu se použije menších množství chloridu titaničitého i polyiminoalanu.

Jestliže se použije náplně α -olefinu o vysoké čistotě, například 1-dekenu, vykazují polymery mnohem vyšší viskozitu ve srovnání s polymery získanými ze směsí α -olefinů pocházejících z krakování vosků.

Viskozita produktu může být regulována při použití ekvivalentní náplně změnou teploty vytvářeného katalytického systému. Při teplotách 60 až 150 °C, s výhodou 80 až 120 stupňů Celsia, se získají polymery s mnohem vyšší viskozitou ve srovnání s polymery získanými při nižší teplotě katalytického systému, například 0 až 25 °C.

Po vytvoření katalytického komplexu se provádí vlastní polymerizace při teplotě 80 až 120 °C. Při provádění polymerizace při nižších teplotách, například 25 °C, jsou výtěžky polymeru a hodnoty viskozity značně nižší.

Přídavek polyiminoalanu ke chloridu titaničitému, to znamená redukční reakce chloridu titaničitého za současné tvorby katalytického komplexu podle vynálezu, může být prováděna velmi pomalu, po kapkách, po dobu například jedné hodiny. V takovém případě se získá polymer o velmi vysoké viskozitě.

Tvorba katalytického komplexu se s výhodou provádí „in situ“ ve výchozích olefinech bez použití rozpouštědla.

Jestliže se olefiny zředí rozpouštědlem nebo se katalytický systém vytváří předem v rozpouštědle, výtěžky polymeru a hodnoty viskozity jsou nižší.

Jako rozpouštědla se mohou použít tyto sloučeniny: n-hepten, cyklohexan, benzen, chlorbenzen a/nebo jejich homology nebo jejich směsi.

Polymerizační doba se pohybuje v rozmezí od 2 do 6 hodin a s výhodou činí 3 hodiny.

Výtěžky produktu, vztahované na nezreagovaný polymer, se pohybují v rozmezí od 68 do 78 hmotnostních %. Tyto hodnoty se získají v případě použití náplně v podobě frakce olefinů získaných z krakování vosků a obsahující 80 % hmotnostních n- α -olefinů. Jestliže se použije náplň tvořená čistšími uhlovodíky, jako je například 1-deken, činí výtěžky polymeru až 94 hmotnostní %.

Viskozity polymerů při 98,9 °C se pohybují v rozmezí od 250 do 15 000 mm²s⁻¹. Molekulová hmotnost, zjištěná osmometricky, se pohybuje v hodnotách od 1000 do 3000.

Při použití katalytického systému podle vynálezu musí být reakční nádoby vyčištěny, vysušeny a promyty suchým plynem, například dusíkem nebo vodíkem.

α -Olefiny použité jako náplň musí být odvzdušněny, zbaveny vlhkosti a vyčištěny, například zpracováním s vyčerpaným katalyzátorem nebo bezvodým chloridem titaničitém, popřípadě perkolací na kysličníku křemičitém a/nebo na molekulárních sítích.

Složení a vlastnosti α -olefinů použitých jako náplně ve způsobu podle vynálezu jsou uvedeny v tabulkách I a II.

Tabulka I

Náplň: směs obchodně dostupných α -olefinů s 8 až 10 atomy uhlíku, získaných krakováním vosku

	hmotnostní %
olefiny iso-C ₈	0,82
n- α -olefiny C ₈	14,42
olefiny iso-C ₉	5,21
n- α -olefiny C ₉	37,81
olefiny iso-C ₁₀	9,95
n- α -olefiny C ₁₀	28,18
	100,00
Celkové množství n- α -olefinů	80,41 hmot. %
specifická hmotnost směsi při 20 °C	0,741
index lomu, n _D ²⁰	1,4217
bromové číslo, g/100 g	125

Tabulka II

Náplň: 1-decen

	hmotnostní %
olefiny iso-C ₁₀	1,44
n- α -olefiny C ₁₀	95,19
olefiny iso-C ₁₁	3,37
	100,00
specifická hmotnost při 20 °C	0,741
index lomu, n _D ²⁰	1,4232
bromové číslo, g/100 g	114

Podobně jako α -olefiny a případná rozpouštědla musí být všechny složky katalytického systému udržovány v atmosféře nasycené vodíkem.

Následující příklady uvádějí některé polymerizační reakce podle vynálezu, aniž vlastní podstatu vynálezu nějak omezují.

Příklady 1, 2 a 3

Do reaktoru o kapacitě 2 litry, vybaveného míchadlem a pláštěm pro cirkulaci kapaliny regulující tepelný režim, dokonale vysušeného, odvzdušněného a promytého suchým dusíkem, byl přiveden 1 litr (741 g) α -olefinů z krakování vosků, obsahujících 8 až 10 atomů uhlíku, přečištěných chloridem titaničitém a následně 9,3 ml 2,1 molárního roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Hmotnostní poměr olefinů ke chloridu titaničitému činil 200 : 1.

Následně byl za míchání přiváděn po dobu 5 minut do reaktoru, v němž byla směs olefinů a chloridu titaničitého termostatována na 80 °C, jednomolární roztok poly-(N-iso-propyliminoalanu) v hexanu v množství od-

povídajícím molárním poměru H/Ti 2,5, v příkladu 1 2,75, v příkladu 2 a v příkladu 3 3,0 (48,8 ml, 53,7 ml a 58,6 ml 1,0 molárního roztoku PIA, polyiminoalanu). Následně byl do autoklávu přiváděn vodík při manometrickém tlaku 0,015 MPa, přičemž byla po celou dobu polymerizace, to jest 3 hodiny, udržována teplota 80 °C.

Potom byl katalyzátor deaktivován přidávkem nejprve methylalkoholu, následně kyselinou chlorovodíkovou a nakonec vodou. Spodní vodná fáze byla odvedena a přidáno další množství methylalkoholu. Míchání pokračovalo a vodná fáze byla opět odvedena, přičemž byla operace opakována až do stadia, kdy byla vodná fáze neutrální.

Z polymerizačního produktu se oddestilovaly frakce do teploty 175 °C, čímž se získal zbytek o bodu varu vyšším než 175 °C. Tento zbytek představuje produkt podle vynálezu.

Výtěžek v příkladu 1 činil 72 hmotnostních procent polymeru o viskozitě při 98,9 °C 1030 mm²s⁻¹. V příkladu 2 činil výtěžek 78 hmotnostních % a viskozita při 98,9 °C 1160 mm²s⁻¹ a v příkladu 3 činil 75 hmot. % a viskozita při 98,9 °C 1450 mm²s⁻¹. Molekulová hmotnost, stanovená osmometricky, činila 1350.

Příklady 4 a 5

Podmínky postupu byly v těchto příkladech analogické jako v příkladu 2 (poměr olefinů ke chloridu titaničitému 200 : 1, molární poměr H/Ti = 2,75, teplota katalytického komplexu 80 °C, doba polymerizace 3 hodiny), s tím rozdílem, že manometrický tlak vodíku činil v příkladu 4 0,1 MPa a v příkladu 5 činil 0,2 MPa.

Po zpracování polymerizačních produktů analogicky jako v předchozích příkladech činil v příkladu 4 výtěžek produktu 75 hmotnostních % při viskozitě 1010 mm²s⁻¹ při 98,9 °C a v příkladu 5 činil 73 hmotnostní % při viskozitě 250 mm²s⁻¹ při 98,9 °C.

Uvedené výsledky ukazují, že viskozita polymeru zůstává vysoká při provádění způsobu do přetlaku vodíku 0,1 MPa a značně se snižuje při přetlaku vodíku 0,2 MPa.

Příklad 6

V tomto příkladu bylo použito stejných podmínek jako v příkladu 2 (poměr olefinů ke chloridu titaničitému 200 : 1, molární poměr H/Ti = 2,75, teplota tvorby katalytického komplexu a polymerizace 80 °C, polymerizační doba 3 hodiny), s tím rozdílem, že byl vodík nahrazen inertním plynem a postup byl prováděn za přetlaku dusíku 0,015 MPa.

Výtěžek činil 56 hmotnostních % polymeru o viskozitě 2050 mm²s⁻¹ při 98,9 °C.

Při porovnání těchto výsledků s výsledky podle příkladu 2 je zřejmé, že při použití du-

síku místo vodíku byly získány nižší výtěžky polymeru o vyšší viskozitě.

Příklady 7 a 8

Polymerizace byla prováděna při stejných podmínkách jako v příkladu 2 (hmotnostní poměr olefinů ke chloridu titaničitému 200 : 1 a molární poměr H/Ti = 2,75, manometrický tlak vodíku 0,015 MPa), s tím rozdílem, že teplota reakce chloridu titaničitého s polyiminoalanem při tvorbě katalytického komplexu činila 0 °C v příkladu 7 a 25 °C v příkladu 8.

V obou případech byla teplota následně zvýšena na 80 °C a polymerizace byla prováděna po dobu 3 hodin.

V příkladu 7 činil výtěžek polymeru 70 hmotnostních % a viskozita při 98,9 °C 305 mm²s⁻¹ a v příkladu 8 činil 73 hmotnostních procent a viskozita při 98,9 °C byla 660 mm²s⁻¹.

Uvedené výsledky dokazují, že při nízkých teplotách redukční reakce chloridu titaničitého byly získány polymery o mnohem nižší viskozitě a poněkud nižších výtěžcích ve srovnání s hodnotami dosaženými při teplotě reakce 80 °C.

Příklad 9

Postup byl prováděn při stejných podmínkách jako v příkladu 2 (hmotnostní poměr olefinů ke chloridu titaničitému = 200 : 1, molární poměr H/Ti = 2,75, redukční teplota TiCl₄ — chloridu titaničitého = 80 °C, manometrický tlak vodíku = 0,015 MPa, doba polymerizace 3 hodiny), s tím rozdílem, že teplota polymerizace činila 120 °C.

Výtěžek polymeru činil 79 hmotnostních procent, viskozita při 98,9 °C 1100 mm²s⁻¹.

Z uvedených výsledků je zřejmé, že polymerizace může probíhat i při 120 °C.

Příklad 10

Postup byl analogický jako v příkladu 8 (hmotnostní poměr olefinů ke chloridu titaničitému = 200 : 1, molární poměr H/Ti = 2,75, redukční teplota chloridu titaničitého 25 °C, manometrický tlak vodíku = 0,015 MPa, polymerizační doba 3 hodiny), s rozdílem, že polymerizační teplota činila 25 °C.

Výtěžek polymeru činil 23 hmotnostní %, viskozita při 98,9 °C 790 mm²s⁻¹.

Z uvedených výsledků je patrné, že při redukční teplotě chloridu titaničitého 25 °C a polymerizační teplotě 25 °C jsou výtěžky stejné a hodnoty viskozity u získaných polymerů značně nižší.

Příklady 11, 12 a 13

Postup byl u těchto příkladů analogický jako v příkladu 2 (hmotnostní poměr olefi-

nů ke chloridu titaničitému = 200 : 1, redukční teplota chloridu titaničitého a polymerizační teplota = 80 °C, tlak vodíku = 0,015 MPa). Molární poměry H/Ti a objemy 1,0 molárního roztoku polyiminoalanu PIA byly následující:

	Molární poměr H/Ti	ml 1,0 molárního roztoku PIA
Příklad 11	2,5	48,8
Příklad 12	3,0	58,6
Příklad 13	3,5	68,3

Změny hodnot vzhledem k předchozím příkladům byly způsobeny faktem, že přísadavek roztoku polyiminoalanu v jednom litru olefinů, obsahujících 9,3 ml 1,0 molárního roztoku chloridu titaničitého, byl prováděn po dobu 1 hodiny.

V příkladu 11 činil výtěžek polymeru 64 hmotnostních %, viskozita při 98,9 °C 5330 mm²s⁻¹.

V příkladu 12 činil výtěžek polymeru 70 hmotnostních % a viskozita při 98,9 °C 8950 mm²s⁻¹.

V příkladu 13 činil výtěžek 68 hmot. % při viskozitě 14 900 při 98,9 °C.

Z uvedených výsledků vyplývá, že pomalý přísadavek polyiminoalanu zvyšuje značně viskozitu polymeru a viskozita se dále zvyšuje při zvyšujícím se poměru [mol] H/Ti.

Příklady 14 a 15

Podmínky reakce byly v těchto příkladech

Příklad	hmotnostní poměr olefinů/TiCl ₄	ml 2,1 molárního roztoku TiCl ₄	molární poměr H/Ti	ml PIA 1,0 molární roztok
16	50	37,2	1,9	143,4
17	350	5,3	4,0	44,6

Jako v příkladech 1, 2 a 3 byl katalyzátor vytvořen „in situ,” přičemž formační teplota katalytického komplexu a polymerizace činila 80 °C, manometrický tlak vodíku 0,015 MPa a reakční doba 3 hodiny.

V příkladu 16 činil výtěžek polymeru 76 hmotnostních % a viskozita při 98,9 °C 1410 mm²s⁻¹.

V příkladu 17 činil výtěžek polymeru 68 hmotnostních % a viskozita při 98,9 °C 2460 mm²s⁻¹.

Uvedené výsledky při porovnání s výsledky příkladů 1, 2 a 3 ukazují, že při nižších poměrech olefinů ke chloridu titaničitému je

Příklad	hmotnostní poměr olefinů/TiCl ₄	ml TiCl ₄ 2,1 molární roztok	molární poměr H/Ti	ml PIA 1,0 molární roztok
18	200	9,3	1,5	29,3
19	500	3,7	2,1	16,4
20	1000	1,9	3,5	17,3
21	2000	0,9	4,5	8,8

stejně jako v příkladu 2 (hmot. poměr olefinů ke chloridu titaničitému = 200 : 1, molární poměr H/Ti = 2,75), s tím rozdílem, že katalytický komplex byl v příkladu 14 tvořen „in situ” při 80 °C v jednom litru olefinů, zředěných 500 ml n-heptanu, zatímco v příkladu 15 byl předem vytvořen při 80 °C v 500 ml n-heptanu, načež byl přidán 1 litr olefinů.

V obou případech byla polymerizace prováděna při 80 °C, manometrickém tlaku vodíku 0,015 MPa a polymerizační době 3 hodin.

V příkladu 14 činil výtěžek polymeru 65 hmotnostních % a viskozita při 98,9 °C 990 mm²s⁻¹.

V příkladu 15 činil výtěžek polymeru 52 hmotnostních % a viskozita 750 mm²s⁻¹ při 98,9 °C.

Z uvedených výsledků vyplývá, že v přítomnosti rozpouštědla jsou hodnoty viskozity nižší, což je zvláště patrné v případě, kdy byl katalytický komplex předem vytvořen před přidáním olefinů.

Příklady 16 a 17

Polymerizační reakce byly prováděny stejným postupem jako v předchozích příkladech, při použití výchozích surovin ve formě 1 litru α -olefinů C₈-C₁₀, získaných z krakování vosků, s tím rozdílem, že bylo použito následujících poměrů:

možno použít nižších molárních poměrů H/Ti, zatímco při vysokých hmotnostních poměrech olefinů ke chloridu titaničitému musí být molární poměr H/Ti vyšší.

V tomto posledním příkladu byl získán polymer o vyšších viskozitách, avšak s nižšími výtěžky.

Příklady 18, 19, 20 a 21

Jako náplně bylo použito 1 litru (741 g) 1-decenu o čistotě 95 %. Poměry mezi dvěma složkami katalyzátoru byly následující:

Jako v příkladu 8 byla tvorba katalytického komplexu prováděna „in situ” při 25 °C, načež byla teplota zvýšena a udržována na 80 °C po dobu 3 hodin, přičemž manometrický tlak vodíku činil 0,015 MPa.

Získané výsledky jsou uvedeny v následujícím přehledu:

	Výtěžek polymeru (hmotnostní %)	viskozita polymeru mm ² s ⁻¹ při 98,9 °C
Příklad 18	94	4550
Příklad 19	94	3150
Příklad 20	78	1200
Příklad 21	32	970

Při porovnání výsledků příkladů 18, 19 a 20 s výsledky získanými v příkladu 8 je zřejmé, že při použití náplně čistší v obsahu n- α -olefinů je možno použít mnohem menších dávek katalyzátoru, hlavně polyiminoalanu, přičemž výtěžky a viskozita dosahují mnohem vyšších hodnot.

Příklady 22 a 23

V těchto příkladech bylo jako náplně použito 1 litru 1-decenu (741 g) o čistotě vzhledem k n- α -olefinům 95 %. Použité poměry byly následující:

Příklad	hmotnostní poměr olefinů/TiCl ₄	ml 2,1 molárního roztoku TiCl ₄	molární poměr H/Ti	ml PIA 1,0 molární roztok
22	100	9,3	1,3	25,4
23	500	3,7	1,8	14,0

Tvorba katalytického komplexu byla prováděna „in situ” při 80 °C a teplota polymerizace činila rovněž 80 °C, doba polymerizace byla 3 hodiny a manometrický tlak vodíku činil 0,015 MPa.

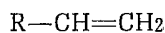
V příkladu 22 činil výtěžek polymeru 93 hmotnostní % a viskozita při 98,9 °C 12 240 mm²s⁻¹.

V příkladu 23 bylo získáno 92 % polymeru o viskozitě při 98,9 °C 7 540 mm²s⁻¹.

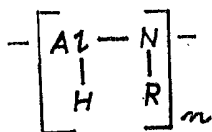
Při porovnání těchto výsledků s příklady 18 a 19 je zřejmé, že při teplotě katalyzátorového komplexu 80 °C namísto 25 °C je možno použít nižších množství polyiminoalanu, přičemž se dosahuje vyšších výtěžků polymeru o velmi vysokých viskozitách.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kapalných polymerů o vysoké viskozitě v rozmezí od 250 do 15 000 mm²s⁻¹ při 98,9 °C polymerizací směsí n- α -olefinů s 8 až 10 atomy uhlíku pocházejících z krakování vosku a/nebo jednotlivého C₈, C₉ nebo C₁₀ n- α -olefinu obecného vzorce



ve kterém R je alkyl s 6 až 8 atomy uhlíku, v přítomnosti katalytického systému tvořeného chloridem titaničitým TiCl₄ a sloučeninou hliníku typu lineárního polyiminového polymeru, to jest polyiminoalanu obecného vzorce



ve kterém značí

R isopropyl a

n celé číslo od 1 do 50, s výhodou od 4 do 25, přičemž je katalytický systém tvořen in situ, výhodně bez přítomnosti rozpouštědla, po dobu 5 až 60 min., popřípadě je předem vytvořen v rozpouštědle, přičemž se teplota v obou případech pohybuje v rozmezí od 0 do 150 °C, hmotnostní poměr α -olefinů ke chloridu titaničitému v rozmezí od 50 do 2000 a molární poměr mezi polyiminoalanem a chloridem titaničitým v rozmezí od 1,3 do 5 a polymerizační doba činí 1 až 6 hodin, s výhodou 3 hodiny, vyznačený tím, že se polymerizace provádí v atmosféře vodíku do přetlaku vodíku 0,1 MPa.