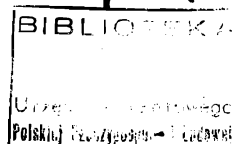


CO74 7/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44785

Kl. 12 o, 26/03

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania krystalizujących metaloorganicznych związków kompleksowych

Patent trwa od dnia 8 stycznia 1960 r.

Pierwszeństwo: 13 stycznia 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych krystalizujących związków kompleksowych metaloorganicznych, zawierających tytan i glin. Dotyczy on również stosowania tych związków jako katalizatorów w polimeryzacji etylenu, propylenu i innych węglowodorowych monomerów, zawierających nienasycenie winylowe oraz zawierających tlen monomerów winilidenowych (zazwyczaj polimeryzowanych za pomocą mechanizmu anionowego), takich jak metakrylany alkilu.

Krystalizujące związki kompleksowe zawierające grupy pentadienylowe, tytan i glin, o wzorze ogólnym:



w którym R_1 i R_2 oznaczają grupy alkilowe

lub atomy chloru, są już znane. W tych związkach kompleksowych są zawsze obecne co najmniej dwa atomy chloru. Atomy tytanu i glinu są ze sobą połączone za pomocą mostków z chloru. Wiązania zapoczątkowujące te mostki są analogiczne do stwierdzonych w innych cząsteczkach odznaczających się brakiem elektronu, takich jak np. dimeryczne cząsteczki tróchlorku glinowego i trójmetyloglinu. W związkach kompleksowych tego rodzaju tytan jest obecny w postaci trójwartościowej, co potwierdza się przez stwierdzenie paramagnetyzmu, odpowiadającego jednemu niesparowanemu elektronowi dla każdej cząsteczki.

Stwierdzono, że można wytwarzać krystalizujące związki kompleksowe, zawierające tylko

tytan, glin i grupy organiczne. Te związki w odróżnieniu od poprzednio opisanych są wolne od chlorowców.

Nowe krystaliczne związki kompleksowe mają wzór ogólny:



w którym R_2 oznacza grupę alkilową.

Związki kompleksowe można wytwarzać poprzez reakcję jednochlorku tytano — bis — cyklopentadienyli w roztworze benzenu, w atmosferze bardzo czystego azotu, z nadmiarem trójalkiloglinu, np. trójetyloglinu, w temperaturze 50 — 120°C. Podczas tej reakcji wydzielą się gaz i zabarwienie roztworu przechodzi z ciemno-zielonego w czerwono-fioletowe.

Po usunięciu benzenu produkt reakcji można oczyszczać przez kolejną krystalizację z n-heptanu i n-heksanu.

Jeśli stosuje się trójetyloglin, wyosabnia się z dobrą wydajnością lśniące czerwone kryształy, o temperaturze topnienia 160—170°C z rozkładem, bardzo dobrze rozpuszczalne w aromatycznych węglowodorach.

Analiza chemiczna tych związków, oznaczenie krioskopowe w benzenie ciężaru cząsteczkowego i oznaczenie grupy etylowych przez objętościową reakcję gazową z gorącym alkoholem etylo-heksylowym dają wyniki podane na tabelicy.

T a b l i c a

analiza związku kompleksowego [(C ₂ H ₅) ₂ Al Ti (C ₅ H ₅) ₂] ₂				
Al%	Ti%	C ₂ H ₅ % (1)	Ciężar cząsteczkowy (2)	
znaleziono				
10,14	17,96	22,8	527	
10,14	18,6		525	
10,52	18,37		543	
wyliczono				
10,55	18,2	22,085	526,334	

(1) oznaczono przez zmierzenie objętości etanu wywiązanego przez reakcję alkoholem etylo-heksylowym,

(2) oznaczono krioskopowo w benzenie.

Dane podane na tabelicy są zgodne z wyliczonym dla związku kompleksowego, o empirycznym wzorze:



Przez traktowanie roztworu eterowego tego związku chlorem i kwasem solnym wyosabnia się dwuchlorek bis — (cyklopentadianylo) —

tytanowy, z wydajnością 95% w przeliczeniu na tytan.

Fakt, że pierścienie cyklopentadienyłowe są związane z tytanem, potwierdza badanie widma absorpcyjnego w podczerwieni i widma dyfrakcyjnego promieni X tego związku kompleksowego.

Wzór strukturalny, który można przypisywać temu związkowi na podstawie dotychczasowej wiedzy, a bardziej jeszcze na podstawie badania promieniami X, zgodnie ze wzorem zawierającym 4 grupy cyklopentadienyłowe umieszczone wokół atomów tytanu, związanych ze sobą jest następujący:



Jakkolwiek tego jeszcze nie udowodniono, możliwe jest, że grupy — $Al(C_2H_5)_2$ są związane z centralną częścią cząsteczki za pomocą bezpośrednich wiązań albo za pomocą mostka pomiędzy glinem i tytanem przez pierścienie cyklopentadienyłowe.

W każdym przypadku obydwie te hipotezy są zgodne z diamagnetyzmem, znalezionym dla tego związku, któremu musi odpowiadać nieobecności niesparowanych elektronów w cząsteczkach.

Metalooorganiczne związki kompleksowe z rodzaju opisanego można otrzymywać stosując różne związki trójalkiloglinu, takie jak trójmetylo-, trójpropylo-, trójizobutyloglin.

Nowe związki kompleksowe metalooorganiczne wykazują interesujące i szczególne właściwości katalityczne w polimeryzacji etylenu, propylenu i innych monomerów węglowodorowych zawierających nienasycone wiązanie rodzaju winylu.

W szczególności te związki kompleksowe mogą pobudzać niskociśnieniową polimeryzację etylenu do wysokocząsteczkowych całkowicie liniowych polimerów, wysoce krystalicznych w badaniu promieniami X i o wysokiej temperaturze topnienia (134 — 155°C dla frakcji nieporozpuszczalnej we wrzącym n-heptanie).

Związki kompleksowe mogą także pobudzać polimeryzację α — olefin, jeśli się je stosuje w obecności haloidków metalu podgrupy szczególnie stałych krystalicznych haloidków, nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach do polimeryzacji w których wartościowość metalu podgrupy jest niższa od maksymalnej.

Na przykład stwierdzono, że można polimerizować propylen stosując katalizatory przez zawieszanie trójchlorku tytanowego w roztworze węglowodorowym jednego ze związków kompleksowych.

Poza tym nieoczekiwanie stwierdzono, że

taki katalizator wykazuje stereospecyficzność znacznie wyższą od wykazywanej przez liczne katalizatory stereospecyficzne, znane dotąd w polimeryzacji propyleny.

Na przykład, podczas gdy przez stosowanie układów katalitycznych wytworzonych z alkiloglinu i tróchlorku tytanowego, otrzymuje się polimery propylenowe, o zawartości 80 — 90% makrocząstek izotaktycznych, to przez zastosowanie nowych katalizatorów wytworzono polipropyleny zawierające wyższe ilości makrocząstek izotaktycznych, nawet wyższej od 95%.

Nowe metaloorganiczne związki kompleksowe nie ulegają działaniu organicznych związków zawierających tlen eterowy lub trzeciorzędowych amin, takich jak trójfenyloamina, to znaczy związków organicznych zawierających atomy z wyosobnionymi elektronowymi „parami”. Na przykład te nowe związki kompleksowe, nie rozkładają się pod działaniem eteru i nie tworzą związków kompleksowych z eterem, w przeciwieństwie do tego, co zachodzi z trójkilogramem, dwualkiloberylen, poprzednio znanymi metaloorganicznymi związkami kompleksowymi, zawierającymi glin i tytan lub innymi związkami metaloorganicznymi, stosowanymi głównie w wytwarzaniu katalizatorów do zsynchronizowania polimeryzacji anionowej.

Ta szczególna chemiczna trwałość nowych związków kompleksowych uniemożliwia także prowadzenie polimeryzacji monomerów zawierających nienasycenie winylowe, przy zastosowaniu eteru jako rozpuszczalnika polimeryzacji, co jest niemożliwe z innymi stereospecyficznymi metaloorganicznymi katalizatorami dotąd znanymi do polimeryzacji α — olefin. Polimery otrzymane w tych warunkach posiadają wyjątkowo wysokie ciężary cząsteczkowe.

Ponadto wyjątkowa trwałość tych związków kompleksowych umożliwia stosowanie ich do polimeryzacji pewnych zawierających tlen monomerów, takich jak metakrylany alkilowe, których dotychczas nie można było polimeryzować stosując katalizatory, które polimeryzują α — olefiny w sposób stereospecyficzny.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. W kolbie na 250 cm³ zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną roztwór 12,52 g (0,059 mola) (C₅H₅)₂ Ti Cl w 150 cm³ benzenu poddaje się reakcji z 20 g (0,175 mola) Al (C₂H₅)₃ w atmosferze azotu.

Przez ogrzewanie do temperatury 80°C zabarwienie roztworu (początkowo zielone) prze-

chodzi w czerwono-fioletowe. Po ogrzewaniu w ciągu 3 godzin rozpuszczalnik odparowuje się pod próżnią, a stała pozostałość rozpuszcza się znowu w n-heptanie w temperaturze 50°C i przekształca dwukrotnie przez oziębianie do temperatury — 30°C.

Otrzymuje się 7,1 g rurkowatych błyszczących kryształów, łatwo rozpuszczalnych w aromatycznych węglowodorach o temperaturze topnienia 170 — 171°C.

Przykład II. Do wstrząsanego autoklawu o pojemności 650 cm³ wprowadza się roztwór 1,16 g związku kompleksowego [(C₂H₅)₂ Al Ti (C₅H₅)₂] w 50 cm³ benzenu bezwodnego, a następnie etylen pod ciśnieniem 40 atmosfer.

Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 90°C i wstrząsa w ciągu 8 godzin w tej temperaturze. Sproszkowany produkt wyjmuje się z autoklawu i po oczyszczeniu metanolem i kwasem solnym oraz wysuszeniu w próżni otrzymuje się 9,8 g.

84% polimeru nie rozpuszcza się w gorącym n-heptanie i posiada lepkość właściwą 2,75. Ta frakcja jest wysoce krystaliczna i topnieje w temperaturze topnienia oznaczonej w mikroskopie spolaryzowanym w 134 — 135°C.

Przykład III. 0,8 g Ti Cl₃ roztwór 1 g związku kompleksowego [(C₂H₅)₂ Al Ti (C₅H₅)₂] w 120 cm³ bezwodnego eteru oraz 50 g propyleny wprowadza się do autoklawu na 650 cm³.

Mieszaninę tę wstrząsa się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, po czym ogrzewa się do 80°C w ciągu paru godzin. Po oczyszczeniu metanolem i kwasem solnym i następnie osuszeniu w próżni, otrzymuje się 4,5 g białego polimeru.

78% polimeru jest nierozpuszczalne w gorącym n-heptanie i posiada lepkość właściwą 5,45.

Ten przykład wyjaśnia, że nowe katalizatory można zastosować skutecznie w roztworze eterowym.

Przykład IV. 0,58 g Ti Cl₃ i roztwór 2,19 g związku kompleksowego [(C₂H₅)₂ Al Ti (C₅H₅)₂] w 250 cm³ bezwodnego toluenu wprowadza się do wstrząsanego autoklawu na 1 litr i ogrzewa do temperatury 75°C.

Następnie wprowadza się propylen do ciśnienia 5 atmosfer i całość miesza się w ciągu 5 godzin, utrzymując stale zarówno temperaturę jak i ciśnienie. Katalizator rozkłada się i otrzymany polimer oczyszcza się metanolem i kwasem solnym.

Otrzymuje się 24,5 g białego sproszkowanego polimeru. 97% polimeru składa się z izotak-

tycznego polipropylenu, nierozpuszczalnego w gorącym n-heptanie, o lepkości właściwej 3,43 i wysoce krystalicznego w badaniu promieniami X.

Przykład V. Rotwór 0,60 g związku kompleksowego $[(C_2H_5)_2 Al Ti (C_5H_5)_2]_2$ w 50 cm³ bezwodnego toluenu wprowadza się do kolby na 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło i po oziębieniu do temperatury - 30°C, dodaje się roztwór 9,3 g metakrylanu metylowego w 30 cm³ toluenu.

Następnie wprowadza się 0,25 g $Ti Cl_3$ i całość miesza się w temperaturze - 30°C w ciągu paru godzin. Po koagulacji metanolem otrzymuje się 5 g białego, włóknistego produktu.

Przykład VI. 0,4 g $Ti Cl_3$ (2,6 milimoli) i roztwór 1,29 g (2,46 milimoli) $[(C_2H_5)_2 Al Ti (C_5H_5)_2]_2$ w 300 cm³ n-heptanu wprowadza się do 1000 cm³ autoklawu, ogrzewa się do temperatury 75°C.

Dodaje się propylen do ciśnienia 5 atmosfer, autoklaw miesza się w ciągu 5 godzin pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze.

Polimer po przemyciu metanolem i kwasem solnym i wysuszeniu waży 45 g. 95% tego polimeru pozostaje jako pozostałość po ekstrakcji

wrzającym n-heptanem i posiada lepkość właściwą 6,99.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania krystalizujących metaloorganicznych związków kompleksowych o wzorze ogólnym $[(C_5H_5)_2 Ti Al R_2]_2$, w którym C_5H_5 jest cyklopentadienylem, a R oznacza grupę alkilową, znamieny tym, że jednochlorok bis — cyklopentadienylotytanu poddaje się reakcji z nadmiarem trójalkiloglinu w rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 50 — 120°C i następnie krystalizuje się produkt reakcji w rozpuszczalniku węglowodorowym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako trójalkiloglin stosuje się trójetyloglin.

Montecatini Società
Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica
Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

