



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208194

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/64

(22) Přihlášeno 24 01 77

(21) [PV 98-79]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 07 76

(25257 A/76) a od 30 01 76

(19748 A/76) Itálie

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 15 04 84

(72)

Autor vynálezu

CORBELLINI MARGHERITA, MILÁN a GRECO ALBERTO, DRESANO
(Itálie)

(73)

Majitel patentu

SNAMPROGETTI S. p. A., MILÁN (Itálie)

(54) Katalytická směs pro polymeraci α -olefinů

1

Vynález se týká nových katalytických směsí na bázi přechodových kovů, kterých je možno použít k polymeraci monocolefinů a diolefinů; s výhodou je možno použít jich k polymeraci a kopolymeraci ethylenu s vyššími α -olefiny, přičemž se získá polymer s vysokým výtěžkem vzhledem k použitému přechodovému kovu.

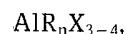
Z dosavadního stavu techniky je známa celá řada katalytických směsí k polymeraci nebo kopolymeraci olefinů, ovšem tyto katalytické směsi neprojevují dostatečnou aktivitu, což se projeví i na nižším výtěžku polymerace, a další jejich nevýhodou je to, že jsou obvykle značně složité a jejich příprava je obtížná. Z tohoto důvodu nemohou být často standardizovány.

Cílem vynálezu je připravit nový katalytický systém, který by předčil podobné katalytické systémy známé z dosavadního stavu techniky, co se týče jeho použití, to znamená jako katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů.

Podstata katalytické směsi pro polymeraci α -olefinů s vysokým výtěžkem spočívá podle vynálezu v tom, že obsahuje jako první složku sloučeninu získanou reakcí par kovu ze skupiny zahrnující hliník, hořčík, chrom, mangan, železo, vanad a titan, sloučeniny titanu zahrnující anorganické nebo

2

organické soli a komplexy, ve kterých má kov valenci vyšší než 3, a donoru halogenu, a jako druhou složku organokovovou sloučeninu hliníku obecného vzorce:



ve kterém znamená

R alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu nebo vodíkový atom,

X halogen, a

n celé číslo od 1 do 3.

Ve výhodném provedení katalytické směsi podle vynálezu je sloučenina titanu vybrána ze skupiny zahrnující deriváty trojmocného titanu, čtyřmocného titanu a organokovové sloučeniny titanu.

Donor halogenu je výhodně vybrán ze skupiny zahrnující organické nebo anorganické halogenidy.

Uvedenou první složkou je s výhodou látka vzniklá reakcí kovového hořčíku a sloučeniny titanu, přičemž poměr hořčíku k titanu odpovídá 4 nebo je vyšší než 4.

Ve výhodném provedení vzniká uvedená první složka reakcí s počátečním poměrem donoru halogenu k hořčíku ekvivalentním nebo vyšším než 2. Rovněž je výhodné, jestliže první složka vznikne odpařením hořčíku nebo slitiny hořčíku za přítomnosti roz-

pouštědla, které obsahuje sloučeninu titanu a donor halogenu. Uvedené odpaření hořčíku proběhne s výhodou za tlaku pohyblivého se v rozmezí od 0,1 MPa do 0,013 Pa, s výhodou v rozmezí od 13,3 Pa do 0,133 Pa. Teploty se při tomto odpařování s výhodou pohybují v rozmezí od 300 °C do 1200 °C.

Dále je výhodné jestliže reakce par hořčíku probíhá v přítomnosti inertního rozpouštědla, vybraného ze skupiny zahrnující aromatické nebo alifatické uhlovodíky nebo chlorované uhlovodíky.

K výhodám katalytické směsi podle vynálezu patří to, že poskytuje podstatné výhody oproti katalytickým směsím náležícím do dosavadního stavu techniky, při polymeraci ethyleny s ostatními vyššími α -olefiny, přičemž se dosáhne vysokého výtěžku. Konkrétně je možno uvést, že se dosahuje extrémně vysoké aktivity (vyjádřeno počtem kilogramů polymeru na gram titanu, který je vyprodukován za jednu hodinu při 0,1 MPa ethyleny a za podmínek uvedených v příkladech provedení), která dosahuje hodnoty 230 kilogramů.

Dále je třeba poznamenat, že příprava katalytické směsi podle vynálezu se provádí se surovinami, které jsou značně jednoduché a které mohou být standardizovány (na rozdíl od mnoha dodávaných surovin používaných k přípravě jiných katalytických směsí, které je možno pouze obtížně charakterizovat z fyzikálněchemického hlediska), přičemž se získají katalyzátory, které mají vysokou aktivitu, a které jsou jednak homogenní, jednak reprodukovatelné. Technologie přípravy těchto katalytických směsí je jednoduchá i rychlá zároveň, katalyzátor může být použit v takové formě, jak byl vytvořen, popřípadě ve spojení s katalyzátorem, v polymerační suspenzi, aniž je třeba další separace, filtrace nebo ředění.

Dále je nutno uvést, že veškeré množství přechodného kovu, které je vloženo do reakce, se převede na aktivní katalyzátor, přičemž katalytická směs může být použita poté, co se disperguje na inertním nosičovém materiálu, přičemž tímto nosičem může být polyolefin jako takový, při polymeraci ethyleny v plynném stavu a bez použití uhlovodíkového dispergovadla.

Co se týče použití katalytické směsi podle vynálezu, potom je třeba uvést, že při polymeracích poskytuje katalytický systém další následující výhody:

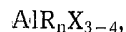
- získá se polymer s vysokým výtěžkem, vzhledem k přechodnému kovu,
- získá se morfologicky homogenní polymer,
- je možno snadno upravit molekulovou hmotnost polymeru,
- pro polymeraci je možno použít plynnou fázi, přičemž se dosáhne vysokých výtěžků.

Jak již bylo uvedeno, jsou katalytické směsi podle vynálezu tvořeny organokovo-

vými sloučeninami hliníku, které představují v dané katalytické směsi ko-katalyzátor, přičemž druhou složku tvoří reakční produkt par kovů, které budou specifikovány dále, se sloučeninami titanu, získaný v přítomnosti halogenované sloučeniny a inertního uhlovodíkového rozpouštědla.

Jednotlivé složky uvedené katalytické směsi je možno charakterizovat následujícím způsobem:

1. organokovová sloučenina hliníku má následující obecný vzorec:



ve kterém znamená

R alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu nebo vodíkový atom,

X halogen a

n celé číslo od 1 do 3;

2. kov, který je přítomen ve formě páry, která se získá zahříváním kovu za vysokého vakua, přičemž tento kov je vybrán ze skupiny zahrnující hořčík, hliník, titan, vanad, chrom, mangan, železo nebo jejich slitiny;

3. sloučeniny titanu jsou tvořeny anorganickými nebo organickými solemi, komplexy, nebo sloučeninami výše uvedených kovů, ve kterých má kov valenci vyšší než 3;

4. halogenovaná sloučenina může být organického nebo anorganického původu, přičemž se předpokládá, že je schopná poskytnout atom halogenu (pohyblivý halogen) kovu, který je uveden výše ad 2., nebo sloučenině titanu, která je uvedena výše ad 3., za daných použitých pracovních podmínek;

5. inertní uhlovodíkové ředidlo je alifatická nebo aromatická sloučenina nebo směs těchto sloučenin, s tou podmínkou, že je toto ředidlo v kapalném stavu za daných pracovních podmínek.

K výhodám katalytické směsi podle vynálezu patří to, že již malé množství katalytické směsi je schopno vyvinout výjimečnou aktivitu při provádění polymerací, jak již bylo shora uvedeno. Konkrétně uvedeno, jestliže je katalyzátor připraven z par hořčíku, sloučenina podle výše uvedeného bodu 3. je sloučeninou na bázi titanu, a dále je přítomna halogenovaná sloučenina podle výše uvedeného bodu 4, potom je možno zcela neočekávatelně dosáhnout extrémně vysokých výtěžků, jestliže se zároveň pracuje s atomovým poměrem hořčíku k titanu, který je ekvivalentní 4 nebo vyšší než 4 a s atomovým poměrem látky X k hořčíku, který je ekvivalentní 2 nebo vyšší než 2, přičemž X je pohyblivý atom halogenu, jak bylo již uvedeno ve výše uvedeném bodě 4.

Při praktickém provádění přípravy katalytické směsi se kov, uvedený výše ad 2., odpařuje, s výhodou za vakua, za pomoci vhodného zahřívacího systému (elektrické odpory, elektronové paprsky, použití indukčního ohřevu a rovněž použití vysokých frek-

vencí, laserové paprsky, elektrické jiskry, elektrický oblouk a jiné další metody). Páry, které se uvolňují z povrchu kovu, jsou rychle ochlazeny v kapalině, která obsahuje sloučeniny, jež jsou uvedeny výše ad 3., popřípadě ve spojení se sloučeninami uvedenými výše ad 4. a ad 5.

Tato kapalina musí být chlazená na teplotu dostatečně nízkou, aby bylo omezeno na nejmenší míru odpařování a aby se současně udrželo dostatečně nízké vakuum, které je nezbytné dodržet k tomu, aby došlo k dostatečnému odpaření kovu při teplotách vyvinutých daným zahřívacím systémem.

Katalytická směs podle vynálezu je schopná polymerovat a kopolymerovat ethylen a vyšší α -olefiny s vysokým výtěžkem, na polyethylen a izotaktický polypropylen o vysoké hustotě a je podobně schopná polymerovat butadien na 1,4-trans-polybutadien a izopren na 1,4-cis-polyizopren.

Jak již bylo uvedeno, v případě, kdy se při výše uvedené přípravě katalytické směsi použije vysokého poměru hořčíku k titanu a reakce se provede v přítomnosti donoru halogenovaného atomu, je možno získat směs, společně s organokovovou sloučeninou hliníku, která projevuje výjimečně dobré výsledky při provádění polymerace alfa-olefinů, zvláště ethyleny, jako takových nebo ve směsi s jedním nebo více vyššími homology, přičemž se dosáhne vysokých výtěžků.

Při praktickém provádění postupu přípravy katalytické směsi podle vynálezu se odpaří hořčík nebo slitina hořčíku, přičemž následuje kondenzace par v inertním rozpouštědle, které obsahuje sloučeninu titanu a donor halogenového atomu.

Odpaření hořčíku se s výhodou provádí za vakua o tlaku pohybujícím se v rozmezí od 13,33 Pa do 0,13 Pa, při teplotě pohybující se v širokém rozmezí v závislosti na použitém tlaku, asi od 500 °C do 1200 °C.

Páry kovu kondenzují v roztoku titanové sloučeniny a donoru halogenového atomu, který se udržuje za míchání, při teplotách vyšších, než je teplota tuhnutí, a nižších než je bod varu roztoku.

Jak již bylo uvedeno výše, je možno dosáhnout dobrých výsledků při provádění polymerace α -olefinů s vysokým výtěžkem tehdy, když se použije vysokého poměru hořčíku k titanu, zvláště jestliže je poměr odpovídající 4 nebo vyšší než 4. Současně je ovšem nezbytná přítomnost donoru halogenového atomu, který je vybrán ze skupiny zahrnující organické nebo anorganické halogenované sloučeniny, přičemž tato sloučenina se použije v přebytku vzhledem k hořčíku, s výhodou se používá poměru halogenované sloučeniny k hořčíku, který odpovídá, anebo je vyšší než 2. Kondenzace par hořčíku se provádí v inertním rozpouštědle, které je vybráno ze skupiny zahrnující alifatické nebo aromatické uhlovodíky.

Sloučenina titanu je vybrána ze skupiny sloučeniny čtyřmocného titanu, (trojmocné nebo kovové organické sloučeniny), s výhodou jsou tyto sloučeniny rozpustné v uvedených vybraných rozpouštědlech, přičemž halogenovaná sloučenina, jak již bylo uvedeno výše, je vybrána ze skupiny zahrnující organické nebo anorganické halogenidy, přičemž zvláštní význam mají alkyl a arylhalogenidy. Po skončení reakce se získá velmi jemná kašovitá hmota, kterou je možno přímo použít pro polymeraci.

Dále uvedené příklady provedení charakterizují katalytickou směs podle vynálezu bližším způsobem.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu bylo vloženo na wolframovou spirálu 800 miligramů hořčíku ve formě jehliček. Do 500mililitrové nádoby, která byla naplněna dusíkem, bylo vloženo 130 mililitrů bezvodého a odplyněného n-heptanu, 20 mililitrů 1-chlorhexanu, což odpovídalo 146 milimolům a 0,15 mililitru chloridu titaničitého, což odpovídalo 1,35 milimolu. Nádoba byla potom ochlazená na teplotu -70 °C, přičemž tlak byl upraven na hodnotu 0,133 Pa, a potom byla spirála zahřáta za účelem odpaření kovu. Tímto postupem byla získána velmi jemná šedohnědá sraženina. Po dokončení odpařování (které trvalo asi 15 minut) byl do aparatury zaveden dusík a nádoba byla uvedena zpět na teplotu okolí, přičemž míchání nebylo přerušeno. Analýza vzniklé kašovitě hmoty dala následující molární poměry:

$$\text{Mg} : \text{Ti} = 24, \text{Cl} : \text{Ti} = 45.$$

Tato katalytická složka v množství odpovídajícím 0,01 miligramatům elementárního titanu se smísí se 4 milimoly triizobutylhliníku $\text{Al}(\text{iso Bu})_3$, čímž se získá požadovaná katalytická směs k polymeraci.

Příklad 2

Podle tohoto příkladu se postupuje stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž se jako alkylhalogenidu použije bromhexanu. Získaná kašovitá hmota byla analyzována, přičemž výsledek byl následující:

$$\text{Mg} : \text{Ti} = 16,5 (\text{Br} + \text{Cl}) : \text{Ti} = 33$$

Výsledná katalytická směs se připraví stejným způsobem jako v příkladu 1.

Příklad 3

V tomto příkladu byl použit stejný postup syntézy jako v příkladu 1, přičemž reakční složky byly následující:

Mg: 1100 miligramů (46 miligramatomů),
 $\text{TiCl}_2(\text{O iso Pr})_2 = 0,2$ mililitru, což odpovídá 0,68 milimolu, a
 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Br} = 20$ mililitrů, což odpovídá 142 milimolům ve 200 mililitrech normálního oktanu.

Po provedení uvedené reakce byla analýza vzniklé suspenze následující:

$$\text{Mg} : \text{Ti} = 48, (\text{Br} + \text{Cl}) : \text{Ti} = 83,5$$

Výsledná katalytická směs se připraví stejným způsobem jako v příkladu 1.

Příklad 4

V tomto příkladu byl použit stejný postup syntézy, jaký byl popsán v příkladu 1, přičemž byly použity následující reakční složky:

Mg: 1050 mg (43 miligramatomů),
 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$: 15 mililitrů (110 miligramatomů),
 $\text{Ti}(\text{O iso Pr})_4$: 0,2 mililitru (9,67 miligramatomu) ve 170 mililitrech normálního oktanu,
 $P = 6,65$ Pa,
 $t = -50^\circ\text{C}$.

Po dokončení odpařování hořčíku byla láhev naplněna dusíkem a ponechána stát přes noc. Získaná suspenze měla následující analýzu:

$$\text{poměr Mg} : \text{Ti} = 52, \text{Cl} : \text{Ti} = 90.$$

Katalytická směs byla připravena stejným způsobem jako v příkladu 1.

Uvedených katalytických směsí podle příkladů 1 — 4 bylo použito k polymeraci, přičemž se postupovalo tak, že bylo použito pětilitrového autoklávu, který byl vybaven kotvovým míchadlem, přičemž do tohoto autoklávu byly vsazeny 2 litry bezvodého a odplyněného n-heptanu a uvedené množství katalytické směsi (viz příklad 1). Teplota byla zvýšena na 85°C a potom byl přiveden vodík o tlaku 0,5 MPa a ethylen o tlaku 0,35 MPa. Ethylen byl do nádoby přiváděn kontinuálně tak, aby byl celkový udržen na konstantní hodnotě, přičemž polymerace probíhala jednu hodinu.

Výsledky:

Příklad 1, získáno 350 gramů polyethylenu, jehož tavný index $\text{MFI} = 9,8$ g/10 minut, $d = 0,9690$ g/cm³, specifická aktivita 200 000 gramů polymeru/g titanu/h/0,1 MPa ethylenu.

Příklad 2, získáno 165 g polymeru, $\text{MFI} = 4,18$ g/10 minut, specifická aktivita 90 000 gramů polymeru/g titanu/h/0,1 MPa ethylenu.

Příklad 3, získáno 265 g polymeru, $\text{MFI} = 8,5$ g/10 minut, specifická aktivita 157 000 gramů polymeru/g titanu/h/0,1 MPa ethylenu.

Příklad 4, získáno 125 g polymeru, $\text{MFI} = 6,7$ g/10 minut, specifická aktivita 75 000 g polymeru/g titanu/h/0,1 MPa ethylenu.

Příklad 5

V tomto příkladu bylo použito stejného postupu přípravy jako v příkladu 1 a rovněž bylo použito stejných výchozích reakčních složek, přičemž bylo připraveno několik katalytických směsí s rozdílným poměrem hořčíku k titanu, přičemž aktivity těchto katalytických směsí pro polymeraci ethylenu, která byla provedena za stejných podmínek jako v příkladu 1, jsou uvedeny v následující tabulce:

Mg : Ti = 5,0, specifická aktivita 47 000 g polymeru/g Ti/h/0,1 MPa ethylenu,
 $\text{MFI} 16,0$ g/10 min,
 $d = 0,25$ g/cm³,
 $\text{MFI}_{21}/\text{MFI}_{2,1} = 22.$

Mg : Ti = 9,0, specifická aktivita 57 000 g polymeru/g Ti/h/0,1 MPa ethylenu,
 $\text{MFI} 6,8$ g/10 min,
 $d = 0,23$ g/cm³,
 $\text{MFI}_{21}/\text{MFI}_{2,1} = 34,$

Mg : Ti = 13,4, specifická aktivita 90 000 g polymeru/g Ti/h/0,1 MPa ethylenu,
 $\text{MFI} 11,4$ g/10 min,
 $d = 0,12$ g/cm³,
 $\text{MFI}_{21}/\text{MFI}_{2,1} = 35,$

Mg : Ti = 16,5, specifická aktivita 95 000 g polymeru/g Ti/h/0,1 MPa ethylenu,
 $\text{MFI} 11,3$ g/10 min,
 $d = 0,24$ g/cm³,
 $\text{MFI}_{21}/\text{MFI}_{2,1} = 28,$

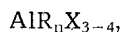
Mg : Ti = 22,7, specifická aktivita 125 000 g polymeru/g Ti/h/0,1 MPa ethylenu,
 $\text{MFI} 10,3$ g/10 min,
 $d = 0,22$ g/cm³,
 $\text{MFI}_{21}/\text{MFI}_{2,1} = 36,$

Mg : Ti = 25,0, specifická aktivita 200 000 g polymeru/g Ti/h/0,1 MPa ethylenu,
 $\text{MFI} 9,8$ g/10 min,
 $d = 0,24$ g/cm³,
 $\text{MFI}_{21}/\text{MFI}_{2,1} = 23,$

Mg : Ti = 35,0, specifická aktivita 280 000 g polymeru/g Ti/h/0,1 MPa ethylenu,
 $\text{MFI} 10,1$ g/10 min,
 $d = 0,20$ g/cm³,
 $\text{MFI}_{21}/\text{MFI}_{2,1} = 35.$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytická směs pro polymeraci α -olefinů s vysokým výtěžkem, vyznačující se tím, že obsahuje jako první složku sloučeninu získanou reakcí par kovu ze skupiny zahrnující hliník, hořčík, chrom, mangan, železo, vanad a titan, sloučeniny titanu zahrnující anorganické nebo organické soli a komplexy, ve kterých má kov valenci vyšší než 3, a donoru halogenu, a jako druhou složku organokovovou sloučeninu hliníku obecného vzorce



ve kterém znamená

R alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu nebo vodíkový atom,

X halogen, a

n celé číslo od 1 do 3.

2. Katalytická směs podle bodu 1 vyznačující se tím, že sloučenina titanu je vybrána ze skupiny zahrnující deriváty trojmocného titanu, čtyřmocného titanu a organokovové sloučeniny titanu.

3. Katalytická směs podle bodu 1 vyznačující se tím, že donor halogenu je vybrán ze skupiny zahrnující organické nebo anorganické halogenidy.

4. Katalytická směs podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že uvedenou první složkou

je látka vzniklá reakcí kovového hořčíku a sloučeniny titanu, přičemž poměr hořčíku k titanu je odpovídající 4 nebo vyšší než 4.

5. Katalytická směs podle bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že uvedená první složka vznikne reakcí s počátečním poměrem donoru halogenu k hořčíku ekvivalentním 2 nebo vyšším než 2.

6. Katalytická směs podle bodů 1 až 5 vyznačující se tím, že uvedená první složka vznikne odpařením hořčíku nebo slitiny hořčíku za přítomnosti rozpouštědla, které obsahuje sloučeninu titanu a donor halogenu.

7. Katalytická směs podle bodů 1 až 6 vyznačující se tím, že odpaření hořčíku proběhne za tlaku pohybujícího se v rozmezí od 0,1 MPa do 0,013 Pa, s výhodou v rozmezí od 13,3 Pa do 0,133 Pa.

8. Katalytická směs podle bodů 1 až 7 vyznačující se tím, že odpaření hořčíku proběhne při teplotách pohybujících se v rozmezí od 300 °C do 1200 °C.

9. Katalytická směs podle bodů 1 až 8 vyznačující se tím, že reakce par hořčíku probíhá v přítomnosti inertního rozpouštědla vybraného ze skupiny zahrnující aromatické nebo alifatické uhlovodíky nebo chlorované uhlovodíky.