

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 99985

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszone: 23.01.75 (P. 177499)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Int. Cl².

C08F 10/00
C08F 4/42

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Mitsui Petrochemical Industries Ltd.,
Tokio (Japonia)

Sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów lub kopolimerów olefinowych o wysokiej jakości przy użyciu katalizatora składającego się ze związku metaloorganicznego z metalem grup I do III układu okresowego pierwiastków oraz bardzo aktywnego składnika tytanowego. W porównaniu z typowymi, tytanowymi składnikami katalizatorów osadzonymi na nośnikach katalizator ten otrzymuje się bardzo łatwo, odznacza się on dużą aktywnością katalityczną i dużą odtwarzalnością a proces jego wytwarzania charakteryzuje się większą efektywnością osadzania składnika tytanowego.

Zgodnie z rozpowszechnioną dotychczas praktyką metal przejściowy jako składnik katalizatora osadza się na nośniku tak dobranym, aby zwiększyć katalityczną aktywność tego składnika w procesie polimeryzacji olefin. Na przykład w patencie brytyjskim nr 1256851 opisano metodę otrzymywania stałego składnika tytanowego katalizatora polegającą na nasyceniu tlenku magnezowego lub hydroksychlorku magnezu związkami glinoorganicznym, oddzieleniu nasyconego tlenku magnezu, przemyciu i potraktowaniu czystym czterochlorkiem tytanu w celu osadzenia tytanu na tlenku magnezu. W patencie belgijskim nr 767586 opisano sposób otrzymywania stałego składnika tytanowego katalizatora polegający na poddaniu alkoholaniu magnezowego, który może zawierać chlorowec, opisanej wyżej obróbce. Te tytanowe składniki katalizatora wykorzystuje się w polimeryzacji olefin łącznie ze związkiem metaloorganicznym.

Podstawową niedogodną czynnością w tych typowych metodach otrzymywania tytanowego składnika katalizatora jest wcześniejsze, to jest przed kontaktem ze związkiem tytanowym, nasycenie nośnika związkami metaloorganicznymi jako takim, lub jego roztworem w obojętnym rozcieńczalniku, oddzielenie, wymycie obojętnego rozcieńczalnika oraz wysuszenie w celu usunięcia śladów rozcieńczalnika. Wiele operacji rozdzielania ciała stałego—ciecz, przemycania i suszenia, które należy przeprowadzać ostrożnie bez dostępu szkodliwych substancji, takich jak tlen lub wilgoć, stwarza poważne niedogodności operacyjne i często wpływa ujemnie na odtwarzalność aktywności składnika katalitycznego. Ponadto, zgodnie z tymi typowymi metodami podczas kontaktowania nasyconego nośnika z czystym związkiem tytanowym nie mogą występować nawet ślady rozcieńczalnika i oczywiście niezbędne jest stosowanie związku tytanowego w dużym nadmiarze. Tytan osadzony na nośniku, z którym wspólnie tworzą stały składnik katalizatora tytanowego, stanowi niewielką część związku tytanowego stosowa-

nego do wytworzenia tego składnika katalitycznego. Innymi słowy, wadą wszystkich tych znanych metod jest nieunikniona nieefektywność osadzania metalu przejściowego na nośniku, z wytworzeniem stałego składnika katalizatora, co stanowi poważną niedogodność w procesach przemysłowych.

Przeprowadzono obecnie rozległe badania w celu usunięcia wad znanych metod i opracowania bardziej korzystnych sposobów przemysłowych. W efekcie stwierdzono, że można całkowicie uniknąć powyższych wad przez zastosowanie katalizatora składającego się z /A/ produktu reakcji prowadzonej w środowisku obojętnej cieczy organicznej pomiędzy /1/ produktem reakcji pomiędzy stałym dwuhalogenkiem magnezu jako nośnikiem, donorem elektronów i związkiem glinoorganicznym oraz /2/ związkiem tytanowym i związkiem metaloorganicznym z metalem grupy I, II lub III układu okresowego pierwiastków i /B/ związku metaloorganicznego z metalem grup I do III układu okresowego pierwiastków.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, efektywność osadzania tytanu zwiększa się wyraźnie, dzięki czemu związek tytanowy można osadzać w bardzo aktywnej postaci bez uprzedniego oddzielania nośnika przed reakcją ze związkiem tytanowym. Stwierdzono również, że wszystkie składniki stosowane do otrzymywania tytanowego składnika katalizatora są skutecznie wykorzystane oraz, że obecny sposób nie wymaga wprowadzania wielu stosowanych w sposobach tradycyjnych operacji rozdzielania ciała stałego-ciecz, przemycania i suszenia, które należało prowadzić ostrożnie bez obecności szkodliwych składników, takich jak tlen lub wilgoć, co mogło powodować zapychanie filtrów, wpływać na odtwarzalność aktywności katalitycznej oraz było czasochłonne i wymagało wprawy.

Zgodnie z powyższym, przedmiotem niniejszego wynalazku jest korzystny w skali przemysłowej, sposób wytwarzania polimerów lub kopolimerów olefinowych przy użyciu katalizatora składającego się ze związku metaloorganicznego z metalem grup I, II lub III układu okresowego pierwiastków i tytanowego składnika katalitycznego. W porównaniu z typowymi, tytanowymi składnikami katalitycznymi w których tytan osadza się na nośnikach, składnik ten przygotowuje się bardzo łatwo, odznacza się on dużą aktywnością katalityczną i dużą odtwarzalnością oraz charakteryzuje się znacznie większą efektywnością osadzania składnika tytanowego.

Inne cechy i zalety sposobu tego wynalazku staną się oczywiste na podstawie dalszej części opisu.

Zgodnie ze sposobem tego wynalazku olefinę polimeryzuje się, lub olefinę i inną olefinę i/lub dwuolefinę kopolimeryzuje się w obecności katalizatora składającego się z: /A/ tytanowego składnika katalitycznego, który jest produktem reakcji prowadzonej w środowisku obojętnej cieczy organicznej pomiędzy /1/ produktem reakcji pomiędzy dwuhalogenkiem magnezu jako stałym nośnikiem, donorem elektronów i związkiem glinoorganicznym i /2/ związkiem tytanowym występującym w ilości molowej 0,01 do 1,5-krotnej w stosunku do ilości atomów magnezu w produkcie reakcji /1/ i związkiem glinoorganicznym z metalem grup I do III układu okresowego pierwiastków w ilości w przeliczeniu na metal 0,1 do 20 moli w stosunku do liczby atomów tytanu w wymienionym związku tytanowym oraz /B/ związku metaloorganicznego z metalem grup I do III układu okresowego pierwiastków.

Korzystne jest stosowanie sposobu według wynalazku do przerobu etylenu, zwłaszcza do polimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z α -olefiną w ilości nie większej niż 30% molowych i/lub dwuolefiną. Przykładami α -olefin lub dwuolefin, które poddaje się kopolimeryzacji z etylenem są: buten-1, heksen-1, 4-metylopenten-1, okten-1, butadien, izopren, etylidenonorboren, dwucyklopentadien i 1,4-heksadien.

Najkorzystniejsze jest zastosowanie produktu reakcji pomiędzy adduktem dwuhalogenku magnezu i donora elektronów ze związkiem glinoorganicznym, jako jednego z substratów do wytwarzania tytanowego składnika katalizatora.

Pożądane jest zastosowanie dwuhalogenku magnezu w zasadzie bezwodnego, a przynajmniej na części powierzchniowej (dopuszcza się zawartość wilgoci w ilości nie mającej istotnego wpływu na aktywność katalityczną). W opisie termin „bezwodny” określa ten właśnie stan. W sposobie według wynalazku można stosować dostępne w handlu, bezwodne dwuhalogenki magnezu. Dwuhalogenek magnezu stosuje się zazwyczaj w postaci proszku o przeciętnej średnicy cząstek 1 do 50 mikronów, lecz średnica tych cząstek nie ma istotnego znaczenia. Przykładami dwuhalogenku magnezu są: dwuchlorek magnezu, dwubromek magnezu i dwujodek magnezu. Spośród tych halogenków najkorzystniejsze jest zastosowanie dwuchlorku magnezu.

Jako donor elektronów w sposobie według wynalazku stosuje się związki organiczne zawierające w cząsteczce ujemny atom, taki jak atom tlenu, azotu, siarki lub fosforu. Przykładami zalecanych donorów elektronów są jednowartościowe, nasycone alkohole alifatyczne o 1–12 atomach węgla, takie jak metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, heksanol lub oktanol, alkohole aromatyczne o 6–12 atomach węgla, takie jak alkohol benzylowy lub alkohol metylobenzylowy, alkohole cykloalifatyczne o 4–12 atomach węgla, takie jak alkohol cykloheksylowy lub cyklopentylowy, jednowartościowe związki typu fenolu, takie jak fenol, krezol, ksylenol, etylenofenol lub naftol, estry kwasów karboksylowych powstające z nasyconych, alifatycznych kwasów karboksylowych

zawierających 1–12 atomów węgla i nasyconych, alifatycznych alkoholi zawierających 1–12 atomów węgla, estry powstające z nasyconych, alifatycznych kwasów karboksylowych zawierających 1–12 atomów węgla i nienasyconych alkoholi alifatycznych zawierających 2–12 atomów węgla, estry powstające z nienasyconych, alifatycznych kwasów karboksylowych zawierających 3–12 atomów węgla i nasyconych alkoholi alifatycznych zawierających 1–12 atomów węgla, estry powstające z nienasyconych, alifatycznych kwasów karboksylowych zawierających 3–12 atomów węgla i nienasyconych alkoholi alifatycznych zawierających 2–12 atomów węgla, estry powstające z aromatycznych kwasów karboksylowych zawierających 7–12 atomów węgla i nasyconych lub nienasyconych alkoholi alifatycznych zawierających 1–12 atomów węgla, takich jak mrówczan metylu, mrówczan butylu, octan metylu, octan butylu, octan amylu, propionian etylu, maślan amylu, benzoesan metylu, benzoesan etylu, ftalan dwuetylu, akrylan metylu, metakrylan metylu, krotonian etylu i octan winylu oraz kwasy karboksylowe, takie jak kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas propionowy lub kwas masłowy.

Przykładami odpowiednich adduktów halogenków magnezu i donorów elektronów są związki powstające pomiędzy dwuhalogenkami magnezu i alkoholami lub fenolami opisanymi ogólnym wzorem $MgX_2 \cdot nROH$ i $MgX_2 \cdot nArOH$, w których X oznacza atom chlorowca, R oznacza grupę alkilową lub cykloalkilową, Ar oznacza grupę aryłową i n oznacza zazwyczaj liczbę 1 do 6. Specyficznymi przykładami są: $MgCl_2 \cdot MeOH$, $MgCl_2 \cdot 6EtOH$, $MgCl_2 \cdot 3BuON$, $MgCl_2 \cdot 4OctOH$, $MgCl_2 \cdot PhOH$ i $MgCl_2 \cdot C_6H_{11}OH$ w których to wzorach Me oznacza grupę metylową Et oznacza grupę etylową, Bu oznacza grupę butylową, Oct oznacza grupę oktylową i Ph oznacza grupę fenylową. Można również stosować addukty powstające pomiędzy dwuhalogenkami magnezu i alifatycznymi lub aromatycznymi estrami kwasów karboksylowych, takie jak $MgCl_2 \cdot MeCOOEt$, $MgBr_2 \cdot MeCOOMe$, $MgCl_2 \cdot CH_2CHCOOEt$ i $MgCl_2 \cdot PhCOOEt$, oraz alifatyczne lub aromatyczne estry kwasów karboksylowych, jak również addukty powstające pomiędzy dwuhalogenkami magnezu i kwasami karboksylowymi, takie jak $MgI_2 \cdot EtCOOH$. Spośród tych adduktów najkorzystniejsze jest zastosowanie adduktów dwuhalogenków magnezu i alkoholi ewentualnie łącznie z innymi donorami, najlepiej estrami kwasów karboksylowych lub kwasami karboksylowymi.

Innymi przykładami donorów elektronów są: etery, ketony, aminy, nitryle, izocyjaniany, dwusiarczki węgla, tioetery, sulfotlenki organicznych fosfin i organiczne fosforany, takie jak eter izopropylowy, anizol, acetonitryl, akrylonitryl, benzonitryl, izocyjanian fenylu, tioeter dwuetylowy, siarczek dwufenylu, tiowupropionian dwulaurylowy, sulfotlenek dwumetylu, trójbutylofosfina, trójfenylofosfina, trójbutylofosfina i fosforyn trójkrezyłowy.

Przykładami związków glikoorganicznych stosowanych do otrzymywania produktu reakcji /1/ są: trójalkilogliny, wodorki dwualkiloglinowe, halogenki dwualkiloglinowe, półtorahalogenki alkiloglinowe, dwuhalogenki alkiloglinowe, alkoholany dwualkiloglinowe, alkoksylhalogenki alkiloglinowe i ich mieszaniny. Spośród tych związków najkorzystniejsze jest zastosowanie halogenków dwualkiloglinowych, półtorahalogenków alkiloglinowych, dwuhalogenków alkiloglinowych i ich mieszanin. Przykładami specyficznych związków są: trójetyloglin, trójizobutyloglin, wodorek dwuetyloglinowy, wodorek dwubutyloglinowy, chlorek dwuetyloglinowy, bromek dwuizobutyloglinowy, półtorachlorek etyloglinowy, etanolan dwuetyloglinowy, etoksychlorek etyloglinowy, dwuchlorek etyloglinowy i dwuchlorek butyloglinowy.

Produkt reakcji /1/ otrzymuje się łatwo na przykład następującym sposobem.

Dostępny w handlu bezwodny, dwuhalogenek magnezu, najlepiej w postaci proszku, zawieszają się bez dostępu szkodliwych składników, takich jak tlen i wilgoć, w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, takim jak heksan, heptan, izooktan lub nafta i miesza się z donorem elektronów, takim jak metanol, etanol, oktanol lub octan etylu dodawanym w ilości molowej 0,1 do 20 krotnej w stosunku do gramoatomu magnezu. Reakcję przeprowadza się zazwyczaj w ciągu 5 minut do 10 godzin w temperaturze 0 do 40°C, na przykład w temperaturze pokojowej. Następnie, uzyskany addukt dwuhalogenku magnezu i donora elektronów poddaje się reakcji ze związkiem glikoorganicznym. Związek glikoorganiczny stosuje się zazwyczaj w ilości molowej 0,1 do 20 krotnej, a korzystnie 1 do 10 krotnej w stosunku do gramoatomu magnezu w przeliczeniu na gramoatom glinu. Reakcję przeprowadza się dogodnie w temperaturze na przykład -5 do 40°C, a najlepiej 0 do 30°C. Należy unikać zastosowania zbyt wysokich temperatur, gdyż powoduje to zmniejszenie aktywności katalitycznej i pozornego ciężaru właściwego uzyskanego polimeru.

W sposobie według wynalazku uzyskaną zawiesinę produktu reakcji /1/ w obojętnym rozcieńczalniku organicznym bezpośrednio można stosować jako taką, bez potrzeby oddzielania, w reakcji (reakcja osadzania) ze związkiem tytanu i związkiem glikoorganicznym metalu grup I, II lub III układu okresowego pierwiastków. Innymi słowy, zbędne są skomplikowane operacje usuwania nieprzereagowanego związku glikoorganicznego, obojętnego rozpuszczalnika organicznego nawet w ilościach śladowych oraz substancji powstających w czasie reakcji i rozpuszczalnych w obojętnym rozpuszczalniku organicznym.

Przykładowo reakcję produktu reakcji /1/ ze związkiem tytanowym i związkiem metaloorganicznym /2/ można przeprowadzić w następujący sposób. Związek tytanowy i związek metaloorganiczny dodaje się mieszając – kolejno, lub jednocześnie – do zawiesiny produktu reakcji /1/, w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego, uzyskanego w wyniku powyższej reakcji. Reakcję prowadzi się do chwili, gdy ilość rozpuszczalnego składnika tytanowego pozostającego w układzie reakcyjnym stanowi nie więcej niż 10% molowych, a korzystnie nie więcej niż 5% molowych w przeliczeniu na ogólną ilość tytanu i tym samym otrzymuje się tytanowy składnik katalizatora /A/. Uzyskaną zawiesinę tytanowego składnika katalizatora /A/ można również stosować jako taką łącznie z metaloorganicznym składnikiem katalizatora /B/ w reakcjach polimeryzacji, bez stosowania jakiegokolwiek operacji wydzielania. Chociaż wydzielanie to nie jest konieczne w procesie otrzymywania katalizatora można jednak przeprowadzić je, przy zachowaniu bowiem wystarczającej ostrożności nie jest ono szkodliwe.

Przykładami związków tytanu są czterohalogenki tytanu o ogólnym wzorze TiX_4 , w którym X oznacza atom chlorowca oraz związki tytanu o ogólnym wzorze $Ti(OR)_{4-n}X_n$, w którym R oznacza grupę alkilową, X oznacza atom chlorowca oraz n oznacza liczbę całkowitą 0 do 4. Najkorzystniejsze jest zastosowanie czterochloru tytanu.

Związek tytanu stosuje się w reakcji pomiędzy produktem reakcji /1/ i składnikami /2/ zazwyczaj w ilości molowej 0,01 do 1,5 krotnej, korzystnie 0,05 do 1,2 krotnej, a najkorzystniej 0,1 do 1 krotnej w przeliczeniu na gramoatom magnezu w produkcie reakcji /1/.

Jako związek metaloorganiczny metalu grup I, II lub III układu okresowego pierwiastków kontaktowany ze związkiem tytanowym zgodnie z powyższą reakcją można stosować te same związki glinoorganiczne wykorzystywane do otrzymywania produktu reakcji /1/ lecz można też stosować również alkilocynk, dwualkilomagnez i halogenki alkilomagnezowe. Szczególnie korzystne jest zastosowanie trójalkiloglinu, wodorków dwualkiloglinowych, halogenków dwualkiloglinowych i półtorahalogenków alkiloglinowych.

Związek metaloorganiczny metalu grup I, II lub III układu okresowego pierwiastków stosuje się w tej reakcji w ilości molowej 0,1 do 20 krotnej a korzystnie 0,3 do 10 krotnej w przeliczeniu gramoatomu metalu na gramoatom tytanu. Ilość tę można odpowiednio zmniejszyć jeśli ilość związku glinoorganicznego stosowanego do otrzymywania produktu reakcji /1/ jest nadmierna w stosunku do ligandu donora elektronów. Ilość tego związku musi być jednak większa od takiej, która powoduje znaczne zmniejszenie rozpuszczalności związku tytanu pozostającego w układzie reakcyjnym.

Reakcję pomiędzy produktem reakcji /1/ i składnikami /2/ prowadzi się na przykład w ciągu 5 minut do 6 godzin w temperaturze -5 do $+50^{\circ}C$, a korzystnie 0 do $40^{\circ}C$. Należy unikać stosowania wyższych temperatur gdyż powoduje to znaczne zmniejszenie aktywności katalitycznej.

Zawiesinę tytanowego składnika katalizatora /A/ uzyskaną powyższym sposobem stosuje się jako katalizator łącznie ze składnikiem katalizatora /B/, którym jest związek metaloorganiczny metalu grup I, II lub III układu okresowego pierwiastków.

Jako składnik /B/ stosuje się zazwyczaj trójalkiloglin, halogenki dwualkiloglinowe, wodorki dwualkiloglinowe, alkoholany dwualkiloglinowe, alkoksylhalogenki alkiloglinowe, dwualkilocynk, dwualkilomagnez lub halogenki alkilomagnezowe. Szczególnymi przykładami tych związków są: trójetyloglin, trójpropyloglin, trójbutyloglin, wodorek dwuetyloglinowy, wodorek dwubutyloglinowy, chlorek dwuetyloglinowy, bromek dwuetyloglinowy, etanolan dwuetyloglinowy, fenolan dwuetyloglinowy i etoksychlorek etyloglinowy. Spośród tych związków korzystne jest zastosowanie trójalkiloglinu, takiego jak trójetyloglin lub trójbutyloglin, wodorków dwualkiloglinowych, takich jak wodorek dwuetyloglinowy lub wodorek dwuizobutyloglinowy oraz halogenków dwualkiloglinowych, takich jak chlorek dwuetyloglinowy lub chlorek dwuizobutyloglinowy. Szczególnie korzystne jest zastosowanie trójalkiloglinu i wodorku dwualkiloglinowych.

Jako związek metaloorganiczny stosowany do redukcji związku tytanu w reakcji produktu reakcji /1/ ze składnikami /2/ można stosować nieprzereagowany związek glinoorganiczny pozostający po otrzymywaniu produktu reakcji /1/ lub świeżo przygotowany związek. Zastosowanie świeżo przygotowanego związku glinoorganicznego daje lepsze wyniki. Świeży związek metaloorganiczny można dodawać przed, podczas lub po wprowadzeniu związku tytanu lecz katalizator o najlepszej jakości otrzymuje się gdy związek ten dodaje się podczas lub po wprowadzeniu związku tytanu.

Reakcję trzeba przeprowadzić w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, takim jak pentan, heksan, izooktan, nafta lub ich mieszaniny. Stosuje się ilość rozpuszczalnika większą od niezbędnej do zapewnienia wystarczającego zwilżenia powierzchni zawieszanej substancji w produkcie reakcji /1/. Wynosi ona zazwyczaj 70% pozornej objętości substancji zawieszanej w produkcie reakcji /1/.

Zalecane stężenie w polimeryzacji olefin dla składnika katalizatora /A/ wynosi 0,001 do 0,5 milimoli w przeliczeniu na gramoatom tytanu na litr fazy ciekłej, a stężenie składnika katalizatora /B/ wynosi 0,1 do 50 milimoli w przeliczeniu na gramoatom metalu na litr fazy ciekłej.

Polimeryzację według sposobu tego wynalazku przy użyciu składników katalitycznych /A/ i /B/ prowadzi się takim samym sposobem jak polimeryzację olefin przy użyciu typowych katalizatorów typu Zieglera. W szczególności reakcję przeprowadza się bez dostępu szkodliwych składników, takich jak tlen i woda. Jako środowisko polimeryzacji stosuje się zazwyczaj odpowiedni rozpuszczalnik obojętny, na przykład nasycony węglowodór alifatyczny, taki jak heksan, heptan i nafta. Olefinę umieszcza się w takim rozpuszczalniku w celu przeprowadzenia polimeryzacji. Temperatura polimeryzacji wynosi zazwyczaj 20 do 200°C, a korzystnie 60 do 180°C, polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym na przykład 100 kg/cm², korzystnie 50 kg/cm², zaś najkorzystniej 2 do 20 kg/cm².

Ciężar cząsteczkowy polimerów uzyskiwanych podczas polimeryzacji olefin sposobem według wynalazku przy użyciu powyżej opisanych katalizatorów można regulować zmieniając parametry reakcji takie jak temperatura polimeryzacji, stosunek składników katalizatora /A/ i /B/ lub typ związku metaloorganicznego B. Do układu reakcyjnego można dodawać różne środki regulujące ciężar cząsteczkowy, takie jak wodór. Dodawanie wodoru jest najskuteczniejsze. Kolejną cechą wynalazku jest fakt, że zastosowanie powyższego katalizatora prowadzi do łatwego uzyskania polimerów o małym ciężarze cząsteczkowym nawet przy niskim ciśnieniu wodoru. Ponadto, z uwagi na możliwość regulowania ciężaru cząsteczkowego otrzymywanych polimerów w szerokim zakresie, polimery o pożądanym przeciętnym ciężarze cząsteczkowym można otrzymywać bez zmniejszenia aktywności polimeryzacji. Inną zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskiwanie polimeru o jednorodnych rozmiarach cząstek dzięki czemu nie występuje blokowanie rur przesyłowych ani filtrów. Zgodnie z powyższym, sposobem według wynalazku można prowadzić polimeryzację ciągłą.

Ponieważ polimery lub kopolimery uzyskiwane sposobem według wynalazku są jedynie nieznacznie zanieczyszczone substancjami pochodzącymi z katalizatora, znajdują one szerokie zastosowanie bez potrzeby usuwania jakichkolwiek części nieorganicznych. Jeśli jednak jest to pożyteczne można całkowicie usunąć części nieorganiczne w prosty sposób działając na polimeryczny produkt wodą lub alkoholem. Polymer uzyskany sposobem według wynalazku praktycznie nie zawiera związków tytanu.

Następujące przykłady dokładniej ilustrują niniejszy wynalazek. W przykładach tych termin „średnia średnica cząstek” oznacza, że co najmniej 80% wagowych wszystkich cząstek ma daną średnicę cząstek.

P r z y k ł a d y 1 – IV. Otrzymywanie katalizatora. 1 mol dostępnego w handlu, bezwodnego, sproszkowanego chlorku magnezu o średniej średnicy cząstek 50 mikronów rozpraszano w 1 litrze nafty i w temperaturze pokojowej dodano 6 moli etanolu, całość mieszano w ciągu 1 godziny po czym wkroplono 2,8 mola chlorku dwuetyloglinowego i kontynuowano mieszanie jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie dodano 0,6 mola czterochlorku tytanu i 0,6 mola trójetiloglinu i reakcję redukcji przeprowadzono mieszając uzyskaną zawiesinę w ciągu 4 godzin w temperaturze pokojowej. Część stała przyjęła jasnobrazowe zabarwienie charakterystyczne dla trójwartościowego tytanu. Analiza stężeń tytanu w części stałej i w roztworze wskazała, że ponad 98% wprowadzonego tytanu znajdowało się w części stałej.

Polimeryzacja. Do 1 litra nafty wprowadzono po 1 milimola każdego z alkiloglinów wskazanych w tablicy I i 0,005 milimola (w przeliczeniu na gramoatom tytanu) tytanowego składnika katalizatora, mieszaninę ogrzewano do temperatury 90°C.

Wprowadzono wodór aż do uzyskania ciśnienia 4 kg/cm² i w ciągu 1 godziny doprowadzono etylen utrzymując sumaryczne ciśnienie w układzie reakcyjnym 8 kg/cm². Uzyskane wyniki wskazano w tablicy 1.

Tablica 1

Przykłady	Związek głinoorganiczny	Polimer					
		Wydajność (g)	Wydajność na milimol Ti (g)	Aktywność właściwa*	Wydajność na milimol Cl	Wskaźnik płynięcia (g/10 min)	Pozorny ciężar właściwy (g/cm ²)
I	Et ₃ Al	286	57200	14300	4760	6,8	0,38
II	i-Bu ₃ Al	295	59000	14800	4920	7,5	0,36
III	Et ₂ AlH	266	53200	13300	4440	7,9	0,37
IV	Et ₂ AlCl	96	19200	4800	1600	0,8	0,32

Et = grupa etylowa, i-Bu = grupa izobutyłowa

* aktywność właściwa: g/Ti mmoli • godzina • ciśnienie C₂H₄

Uwaga: Wszystkie uzyskane polimery zawierają nie więcej niż 5% wagowych cząstek o wymiarze powyżej 40 mesh.

Przykłady V – IX. Sposobem podanym w przykładzie I stosując rozmaite substancje wyjściowe przygotowano różne tytanowe składniki katalizatora. W warunkach podanych w przykładzie I polimeryzowano etylen stosując 0,005 milimola tytanowego składnika katalizatora i 1 milimol trójetyloglinu. Wyniki wskazano w tablicy 2.

Tablica 2

Przykłady	Składnik produktu reakcji /1/			Składniki katalizatora Ti i jego odczynnika redukującego	
	Stały MgX_2	Alkohol	Związek glinoorganiczny	Związek Ti	Związek glinoorganiczny
		Typ* (ilość)	Typ* (ilość)	Typ* (ilość)	Typ* (ilość)
V	$MgCl_2$	MeOH /6/	Et_2AlCl /2,6/	$TiCl_4$ /0,5/	Et_3Al /0,4/
VI	$MgBr_2$	OctOH /4/	Et_2AlCl /1,9/	$TiBr_4$ /0,5/	$i-Bu_3Al$ /0,5/
VII	$MgCl_2$	EtOH /5/	$Et_{1,5}AlCl_{1,5}$ /3/	$TiCl_4$ /0,6/	$i-Bu_2AlH$ /0,5/
VIII	$MgCl_2$	EtOH /4/	$EtAlCl_2$ /3,8/	$TiCl_4$ /0,6/	$i-Bu_3Al$ /1/
IX	$MgCl_2$	MeOH /6/	$EtAlCl_2$ /4/	$TiCl_4$ /0,6/	Et_3Al /0,4/
X	$MgCl_2$	EtOH /4/			
		+ Benzoesan etylu /1/	Et_2AlCl /2,1/	$TiCl_4$ /0,4/	Et_3Al /0,5/
XI	$MgCl_2$	EtOH /4/	Et_2AlCl /2,5/	$TiCl_4$ /0,5/	Et_2AlH /0,8/
		C_3H_7COOH /1/			

Tablica 2 (c.d.)

Przykłady	Polimer					
	Wydajność (g)	Wydajność na milimol Ti (g)	Aktywność właściwa**	Wydajność na milimol Cl (g)	Wskaźnik płynięcia (g/10 min)	Pozorny ciężar właściwy (g/cm ³)
V	257	51400	12900	3900	6,4	0,39
VI	195	39000	9750	3300	5,9	0,37
VII	261	52200	13100	3520	6,6	0,38
VIII	284	56800	14200	2840	6,0	0,37
IX	266	53200	13300	3800	6,5	0,38
X	206	41200	10300	2890	5,9	0,38
XI	201	40200	10050	3090	6,2	0,38

* Moli na mol magnezu (MgX_2)

** Aktywność właściwa: polimer g/Ti mmol · godzina · C_2H_4 atm

Me = grupa metylowa, Et = grupa etylowa, Oct = grupa oktylowa

Przykład X. 0,0075 milimola (w przeliczeniu na gramoatom tytanu) tytanowego składnika katalizatora uzyskanego według przykładu I oraz 2 milimole trójizobutyloglinu wprowadzono do 1 litra nafty i do mieszaniny doprowadzono wodór aż do osiągnięcia ciśnienia 2 kg/cm². Następnie wprowadzono gazową mieszaninę etylenu i propylenu zawierającą 1,5% molowych propylenu przy czym polimeryzację prowadzono w ciągu 1 godziny w temperaturze 90°C i utrzymując całkowite ciśnienie w układzie reakcyjnym 6 kg/cm². Otrzymano 220 g kopolimeru etylenu z propylenem. Pozorny ciężar właściwy polimeru wynosił 0,37 g/cm³, współczynnik płynięcia – 2,3 i polimer zawierał 3 grupy metylowe na 1000 atomów węgla w cząsteczce.

Przykład XI. Do autoklawu o efektywnej objętości 2 litry wprowadzono w sposób ciągły 1 litr heksanu na godzinę, 0,8 milimola trójetyloglinu na godzinę i 0,004 milimola (w przeliczeniu na gramoatom tytanu) zawiesziny zawierającej tytanowy składnik katalizatora, uzyskany według przykładu I na godzinę. Ilość wodoru była tak dobrana, aby można było wprowadzać 300 kg/godzinę etylenu oraz, żeby współczynnik płynięcia uzyskanego polimeru wynosił 5 do 8. Etylen polimeryzowano w temperaturze 80°C. Ciągłą polimeryzację pro-

wadzano w ciągu 1 tygodnia uzyskując polimer z wydajnością 290 g/godzinę (pozorny ciężar właściwy 0,41). Przy wyładowywaniu lub przenoszeniu polimeru z reaktora nie występowały żadne trudności a po polimeryzacji nie obserwowano filmu ani szlamu polimeru przylegającego do wewnętrznej powierzchni ścianki reaktora.

Przykład XII. Otrzymywanie katalizatora. 1 mol dostępnego w handlu, bezwodnego, sproszkowanego chlorku magnezu o średniej średnicy cząstek 1 mikron rozproszono w 1 litrze oczyszczonego chlorobenzenu i do zawiesiny o temperaturze 0°C wkroplono 6,2 mola etanolu. Reakcję prowadzono mieszając, w ciągu 4 godzin. Widmo dyfrakcyjne promieniowania X dla części stałej uzyskanej zawiesiny jest takie samo jak dla chlorku magnezu $\cdot 6\text{EtOH}$, w którym Et oznacza grupę etylową. Do tej zawiesiny wkraplano w temperaturze 0°C roztwór 2,8 mola chlorku dwuetyloglinowego w 100 cm³ heksanu. Widmo dyfrakcyjne promieniowania X dla części stałej uzyskanej zawiesiny jest inne niż dla MgCl_2 i $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$. Następnie w temperaturze 0°C dodano 0,5 mola czterochlorku tytanu i 0,5 mola trójetylglinu po czym całość mieszano w ciągu 4 godzin w tej temperaturze. Stwierdzono, że ponad 95% molowych dodawanego tytanu znajdowało się w części stałej zawiesiny. Widmo dyfrakcyjne promieniowania X dla części stałej zawiesiny było w zasadzie takie samo jak dla części stałej zawiesiny przed zetknięciem z czterochlorkiem tytanu i trójetylglinem.

Polimeryzacja. W 2 litrowym naczyniu szklanym umieszczono 1 litr nafty, 1 milimol trójizobutyloglinu i 0,01 milimola (w przeliczeniu na tytan) zawiesiny tytanowego składnika katalizatora uzyskanego powyższym sposobem, po czym mieszaninę ogrzewano do temperatury 90°C. Etylen doprowadzono pod ciśnieniem normalnym w ilości odpowiadającej szybkości absorpcji, to jest polimeryzacji. Otrzymano 98 g polietylenu o pozornym ciężarze właściwym 0,31 g/cm³ i lepkościowym średnim ciężarze cząsteczkowym 520000. Aktywność właściwa wynosiła 9800 g polietylenu/milimol Ti/godzinę/ciśnienie C₂H₄ oraz 720 g polietylenu/milimol Cl/godzinę/ciśnienie.

Przykład XIII. Otrzymywanie katalizatora. 1 mol dostępnego w handlu, bezwodnego, sproszkowanego chlorku magnezu o średniej średnicy cząstek 20 mikronów dodano w temperaturze pokojowej do 2 litrów heksanu i 6 moli alkoholu izopropylowego, po czym całość mieszano w ciągu 1 godziny. Kontynuując mieszanie, w temperaturze 40°C dodano 3,5 mola chlorku dwuizobutyloglinowego po czym mieszano zawiesinę przez dalsze 2 godziny w temperaturze 30°C. Następnie dodano 0,5 mola czterochlorku tytanu i mieszano w ciągu 15 godzin w temperaturze 30°C. Następnie, w ciągu 30 minut w temperaturze 30°C dodano 0,5 mola trójizobutyloglinu. W celu przeprowadzenia redukcji mieszaninę reakcyjną przez dalsze 6 godzin. Analiza stężeń tytanu w części stałej i w roztworze wskazała, że ponad 96% dodawanego tytanu pozostała w części stałej.

Polimeryzacja. 2 milimole trójizobutyloglinu i 0,005 milimola (w przeliczeniu na gramoatom tytanu) tytanowego składnika katalizatora uzyskanego powyższym sposobem wprowadzono do 1 litra heksanu i mieszaninę ogrzewano do temperatury 80°C. Pod ciśnieniem 3 kg/cm² wprowadzono etylen i całość poddawano polimeryzacji w ciągu 30 minut pod tym ciśnieniem. Otrzymano 130 g polietylenu o gęstości 0,37 i ciężarze cząsteczkowym 680000. Odpowiada to aktywności właściwej 17330 g polietylenu/milimol Ti/godzinę/ciśnienie C₂H₄.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin w obecności katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator składający się z tytanowego składnika katalizatora będącego produktem reakcji przeprowadzonej w środowisku obojętnej cieczy organicznej pomiędzy produktem reakcji zachodzącej między nośnikiem, którym jest dwuhalogenek magnezowy, donorem elektronów i związkiem glinoorganicznym, a związkiem tytanu użytym w ilości molowej 0,01–1,5 krotnej ilości magnezu w powyższym produkcie reakcji i związkiem metaloorganicznym metalu z grupy I, II lub III układu okresowego pierwiastków w ilości molowej, w przeliczeniu na metal, 0,1–20 krotnej w stosunku do ilości tytanu zawartej w związku tytanu, oraz z drugiego składnika katalizatora będącego związkiem metaloorganicznym metalu grupy I, II lub III układu okresowego pierwiastków.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako produkt reakcji pomiędzy nośnikiem, tj. dwuhalogenkiem magnezowym, donorem elektronów i związkiem glinoorganicznym stosuje się produkt reakcji powstały w reakcji pomiędzy stałym nośnikiem, którym jest związek addycyjny dwuhalogenku magnezu i donora elektronów, a związkiem glinoorganicznym.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako olefinę poddawaną polimeryzacji lub kopolimeryzacji stosuje się etylen lub mieszaninę etylenu i α -olefiny i/lub dwuolefiny.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako dwuhalogenek magnezu stosuje się dwuchlorek magnezu.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako donor elektronów stosuje się alkohol alifatyczny o 1–12 atomach węgla lub mieszaninę tego alkoholu i estru kwasu karboksylowego.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze 20 do 200°C, pod ciśnieniem 1 do 100 kg/cm².

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym.

8. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się tytanowy składnik katalizatora w ilości 0,001 do 0,5 milimoli w przeliczeniu na gramoatom tytanu, na litr obojętnego rozpuszczalnika organicznego.

9. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że drugi składnik katalizatora, to jest związek metalo-organiczny stosuje się w ilości 0,1 do 50 milimoli, w przeliczeniu na gramoatom tytanu, na litr obojętnego rozpuszczalnika organicznego.