



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195282
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 28 03 75
(21) (PV 171-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 03 74
(49832 A/74) Itálie

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/12
C 08 F 4/16
C 08 F 4/20
C 08 F 4/26
C 08 F 10/02
C 08 F 4/60

(72)
Autor vynálezu

CESCA SEBASTIANO dr., SAN DONATO MILANESE,
GRECO ALBERTO dr., DRESANO,
BERTOLINI GUGLIELMO, PAVIA a
BRUZZONE MARIO dr., SAN DONATO MILANESE (Itálie)

(73)
Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Katalyzátor pro polymeraci α -olefinů

1

Vynález se týká katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů, zvláště ethyleny, tvořeného alkylhlinitou sloučeninou a reakčním produktem chloridu přechodného kovu a chloridu titanitého, rozptýleným na nosiči s velkým specifickým povrchem.

Je známé použití halogenidů titanu, účinných z katalytického hlediska, při polymerizaci α -olefinů za nízkého tlaku. Tyto halogenidy jsou připravovány redukcí tetrahalogenidů titanu alkylhlinitými nebo alkylhalogenidovými sloučeninami. Reakce se obecně provádí v inertní atmosféře a v přítomnosti inertního rozpouštědla. Takto získaný katalyzátor se následně používá společně s alkylkovovými sloučeninami k polymerizaci α -olefinů v suspenzi v organickém rozpouštědle při příslušném tlaku monomerů.

Uvedené halogenidy titanu vykazují však nečistoty v důsledku přítomnosti sloučenin hliníku a nevykazují příliš dobrou katalytickou účinnost, takže výsledný polymer vyžaduje nákladné čistící operace za účelem odstranění katalytických residuí.

Dále je znám katalyzátor pro polymeraci α -olefinů obsahující směsné krystaly $TiCl_3$ nebo $TiCl_2$ s kovovými halogenidy v kombinaci s alkylhlinitými sloučeninami.

V současné době jsou navrhovány postu-

2

py, při nichž jsou halogenidy titanu nanáše-ny na anorganické látky, čímž se získají polymerizační katalyzátory o zvýšené účinnos- ti. Mezi používané nosiče náleží například kysličník nebo hydroxid hořečnatý; je však nutno brát v úvahu, že se katalytická účinn- nost sloučeniny titanu, nesené na těchto ma- teriálech, značně mění v závislosti na che- mické povaze povrchu těchto sloučenin. Z toho důvodu musí být tyto sloučeniny v mnoha případech vystaveny zpracování s Grignardovými činidly, alkylhlinitými slou- čeninami nebo vodíkem za účelem zlepšení jejich účinnosti.

Předmětem vynálezu je katalyzátor pro polymeraci α -olefinů, sestávající z

a) sloučeniny hliníku obecného vzorce

AlR_3 nebo Al_xY_{3-x}

kde

R je alkyl, aryl nebo cykloalkyl,

Y je halogen nebo vodík a

x je číslo 1 až 2 a

b) reakčního produktu chloridu přechod-ného kovu a chloridu titanitého obecného vzorce

$MCl_n \cdot n TiCl_3$,

kde

M znamená vanad, mangan, kobalt nebo železo a

n je číslo rovnající se valenci M, jemně rozptýleného na nosiči s velkým specifickým povrchem, přičemž přechodný kov je přítomen v množství 0,1 až 10, výhodně 1 až 3 procenta hmotnostní, vztaženo na hmotnost nosiče.

Popsané reakční produkty jsou z chemického hlediska velmi stálé, poněvadž chlorid titaničitý a chlorid přechodného kovu jsou isostrukturní: navíc obsahují titan v optimálním valenčním stupni pro dosažení nejlepší katalytické účinnosti.

Tyto reakční produkty se připravují postupem, který je předmětem čs. patentu č. 195 283, a který spočívá v nanesení sloučeniny přechodného kovu v nejnižším valenčním stupni na nosič, zahřívání na teplotu zpětného toku v chloridu titaničitém a odstranění přebytečného chloridu titaničitého.

Materiál, používaný jako nosič je volen ze skupiny materiálů, vykazujících velký specifický povrch, jako jsou například kysličníky prvků, náležejících do II. až IV. skupiny periodického systému prvků. Výhodně je materiál, použitý jako nosič, volen mezi kysličníkem křemičitým, kysličníkem křemičito-hlinitým, ZnO , MnO , TiO_2 , CaO .

Jak bylo dříve uvedeno, u katalytických systémů podle vynálezu není zapotřebí provádět předběžné zpracování, neboť účinnost katalytických systémů podle vynálezu je vysoká a homogenní, i když chemická povaha nosiče je vystavena změnám; uvedené nosiče však mohou být rovněž předběžně upraveny účinkem Grignardových činidel nebo aluminium alkyl-halogenidů, čímž se dostává k dalšímu zlepšení vlastností těchto látek.

V každém případě je účinnost uvedených katalytických systémů podle vynálezu při polymerizačních reakcích vyšší ve srovnání s postupy, využívajícími nosiče, zpracované pouze s $TiCl_4$, přičemž ostatní podmínky zůstávají stejné. Katalyzátory podle vynálezu vykazují dobré vlastnosti v přítomnosti vody a v případě polymerizace ethylenu způsobují úzkou distribuci molekulových hmotností.

Polymerizační reakce je prováděna o sobě známým způsobem při teplotách, pohybujících se v rozmezí od 0 do 200 °C a za tlaku 0,01 až 5 MPa.

V následujících příkladech praktického provedení způsobu podle vynálezu jsou rozpuštědlo, organokovová sloučenina $[Al(-C_4H_9)_3]$ v koncentraci 0,2 obj. % a reakční produkty přechodných kovů, připravené popsáním postupem, přiváděny do autoklávu, termostatovaného na 85 °C. Tlak ethylenu byl udržován v konstantní hodnotě po celou dobu pokusu, který trval šest hodin. Tyto standardní podmínky platí pro všechny postupy, uvedené v následujících

příkladech, (standardní polymerizace). Získané polymery byly před vyhodnocením ve formě výtěžku vysušeny ve vakuu do konstantní hmotnosti.

Následující příklady slouží pouze orientačním účelům a v žádném případě neomezuji rozsah daný vynálezem.

Příklad 1

100 g „Low Alumina“ SiO_2/Al_2O_3 , SA = 400 m^2/g , bylo refluxováno ve vroucím xylenu za účelem azeotropického odstranění vody. K produktu, vysušenému, zfiltrovanému pod dusíkem a promytému hexanem, byly přidány 3 g tetrakarbonyl-vanadium cyklopentadienyly, $V(CO)_4 Cp$, ve 200 ml hexanu. Toto rozpouštědlo bylo odstraněno v otáčivém odpařováku a žlutá látka, citlivá na vzduch, byla vařena pod zpětným chladičem po dobu šesti hodin, poté co byla suspendována ve 200 ml $TiCl_4$. Během této doby se tato látka zabarvila do tmavěfialova. Následně byla zfiltrována, několikrát promyta hexanem a vysušena ve vakuu.

Analýza ukázala následující složení:

Ti	7,30 %
V	0,40 %
Cl	12,54 %

Při polymerizaci ethylenu za parciálního tlaku $H_2=1,3$ MPa; a $C_2H_4=0,8$ MPa., bylo použito 240 mg tohoto katalyzátoru.

Uvedeným postupem bylo získáno 500 g polyethylenu
 $MF_{21,6}=1$,

$[\eta]_{135^\circ C}^{dekalin} = 4,6$ dl/g,

a obsahujícího 36 ppm Ti+V, kde obsah Ti činil asi 33 ppm.

Příklad 2

Stejný $SiO_2-Al_2O_3$, použitý v příkladu 1, byl vařen pod zpětným chladičem za stejných podmínek, pouze s chloridem titaničitém. Po stejném zpracování vykazoval bílý materiál, citlivý na vzduch, následující analytické výsledky

Ti	4,10 %
Cl	7,98 %

224 mg tohoto katalyzátoru poskytlo při stejných polymerizačních podmínkách jako v předchozím příkladě, 60 g polymeru, vykazujícího

$MF_{21,6}=0,2$,

$[\eta]_{135^\circ C}^{dekalin} = 6,6$ dl/g a obsah Ti rovný 150 ppm.

Příklad 3

25 g SiO_2 (> 99 %), $\text{SA}=400 \text{ m}^2/\text{g}$, bylo dehydratováno, vystaveno azeotropní destilaci s xylenem postupem, uvedeným v předchozím příkladu, zpracováno s 0,65 g $\text{V}(\text{CO})_4$ Cp v hexanu (50 ml) a následně vařeno pod zpětným chladičem, po odstranění uhlovodíkového rozpouštědla v kapalném TiCl_4 (50 ml), po dobu a způsobem, popsáným v příkladu 1. Barva takto získaného katalyzátoru byla tmavě fialová. Analýza směsi ukázala následující hodnoty:

Ti	4,65 %
V	0,40 %
Cl	8,24 %

105 mg takto získaného katalyzátoru bylo použito při standardní polymerizaci za relativního tlaku $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4=1/1$ MPa. 102 g polyethylenu byly získány uvedeným postupem; hodnota $\text{MF}_{21,6}=0,3$ a obsah $\text{Ti}+\text{V}$ odpovídal 52 ppm, kde obsah Ti činil 46 ppm.

Příklad 4

85 g $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ stejného typu jako v příkladech 1 a 2 bylo sušeno v muflovací peci při 400 °C po dobu 24 hodin a následně impregnováno 4,0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ve 200 ml hexanu.

V otáčivém odpařováku bylo odejmuto rozpouštědlo a oranžově — žlutá pevná látka vařena pod zpětným chladičem ve vroucím TiCl_4 po dobu 6 hodin.

Zfiltrovaný fialový materiál, promytý hexanem a vysušený ve vakuu, vykazoval následující analýzu:

Ti	5,72 %
Mn	1,35 %
Cl	12,60 %

169 mg tohoto produktu, použitého ve standardních polymerizačních testech při 1,3 MPa H_2 a 0,8 MPa C_2H_4 , poskytlo 151 g polyethylenu, vykazujícího hodnotu

$\text{MF}_{2,16}=0,350$,
 $\text{MF}_{21,6}=15,684$,
 $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16}=44$,
 $[\eta]=3,3 \text{ dl/g}$ a
 79 ppm $\text{Mn}+\text{Ti}$, kde
 $\text{Ti}=64 \text{ ppm}$.

Příklad 5

25 g jemně rozmělněného MgO , vysušeného v muflovací peci při 400 °C přes noc, bylo ponecháno reagovat s 1,5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ve 100 mililitrech hexanu. Rozpouštědlo bylo následně odstraněno v rotačním odpařováku a zbytek byl vařen pod zpětným chladičem v atmosféře dusíku ve 100 ml TiCl_4 po dobu 8 hodin.

Fialový prášek byl za honka zfiltrován, ně-

kolikrát promyt hexanem a vysušen ve vakuu. Produkt vykazoval následující složení:

Ti	3,70 %
Co	1,55 %
Cl	31,15 %

31 mg takto získaného produktu bylo použito při standardní polymerizaci za tlaku vodíku 1 MPa a tlaku C_2H_4 1 MPa. Uvedeným postupem bylo získáno 250 g polyethylenu,

$\text{MF}_{2,16}=0,869$,
 $\text{MF}_{21,6}=34,97$,
 $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16}=40,2$,
 $[\eta]_{\text{dekalin}}^{135^\circ\text{C}}=1,92 \text{ dl/g}$ a obsah
 $\text{Ti}+\text{Co}=6,5 \text{ ppm}$, kde
 $\text{Ti}=4,6 \text{ ppm}$.

Příklad 6

Vzorek obchodního MgO byl hydratován ve vodě při 80 °C po dobu 4 hodin a následně vysušen v muflovací peci při 400 °C na vzduchu po dobu 24 hodin.

25 mg takto zpracovaného MgO bylo impregnováno $\text{V}(\text{CO})_4$ Cp (1,2 g) v hexanu (100 ml), načež bylo rozpouštědlo odstraněno v rotačním odpařováku. Suchý odpařek byl následně refluxován ve vroucím TiCl_4 (100 mililitrů) po dobu 4 hodin.

Fialový produkt byl zfiltrován, promyt a vysušen ve vakuu. Jeho složení bylo následující.

Ti	3,31 %
V	0,58 %
Cl	35,23 %

25 mg tohoto katalyzátoru bylo použito při standardní polymerizaci za relativního tlaku vodíku/ $\text{C}_2\text{H}_4=1/1$ MPa. Bylo získáno 235 g polyethylenu o hodnotách

$\text{MF}_{2,16}=1,203$,
 $\text{MF}_{21,6}=49,03$,
 $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16}=40,8$,
 $[\eta]_{\text{dekalin}}^{135^\circ\text{C}}=1,90 \text{ dl/g}$ a obsahujícího 3,3 ppm
 $\text{Ti}+\text{V}$, kde Ti činil 2,8 ppm.

Příklad 7

20 g MgO , zpracovaného postupem podle příkladu 6 bylo refluxováno ve vroucím TiCl_4 (100 ml) po dobu 4 hodin. Bílá pevná látka byla následně zfiltrována, promyta a vysušena ve vakuu. Její složení bylo následující:

Ti	1,43 %
Cl	31,62 %

42 mg katalyzátoru bylo použito pro srovnání ve standardní polymerizaci, prováděné postupem podle příkladu 6. Bylo získáno 81 g polyethylenu, vykazujícího hodnoty

$MF_{2,16} = 1,81,$
 $MF_{21,6} = 44,$
 $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 36,3,$
 $[\eta]_{135^\circ C}^{dekalin} = 2,73 \text{ dl/g}$ a obsah Ti = 7,4 ppm.

Příklad 8

25 g SiO_2 typu, použitého v příkladu 3 bylo dehydratováno azeotropickou destilací s xylenem a ponecháno reagovat se 2 ml $AlEtCl_2$ ve 100 ml hexanu. K suspenzi bylo následně přidáno 1,0 g $V(CO)_4$ Cp a rozpouštědlo bylo následně odebráno v rotačním odpařováku. Takto získaný materiál byl refluxován po dobu 6 hodin a vroucím $TiCl_4$. Po filtraci, promytí hexanem a vysušením ve vakuu byl získán fialový produkt o následujícím složení:

Ti	2,97 %
V	0,86 %
Al	1,90 %
Cl	8,59 %

192 mg takto získaného katalyzátoru bylo použito ve standardní polymerizaci při relativní tlaku $H_2/C_2H_4 = 1/1$ MPa. Bylo získáno 96 g polyethylenu, vykazujícího

$MF_{2,16} = 0,335,$
 $MF_{21,6} = 14,1,$
 $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 42,1,$
 $[\eta] = 2,63 \text{ dl/g}$ a obsah Ti + V = 80 ppm, kde obsah Ti činil 60 ppm.

Příklad 9

25 g $SiO_2 - Al_2O_3$ stejného typu jako v příkladu 1, vysušených přes noc v peci při $200^\circ C$, bylo ponecháno reagovat s etherovým roztokem chlorbutyl-Grignardova činidla (10 ml, roztok 1/1) v 10 ml hexanu. Rozpouštědlo bylo následně odpařeno v rotačním odpařováku, načež byly přidány 1,2 g $V(CO)_4$ Cp ve 100 ml hexanu. Po odstranění rozpouštědla v odpařováku byl suchý produkt refluxován ve vroucím $TiCl_4$ po dobu 6 hodin, následně zfiltrován, promyt a vysušen, přičemž fialová pevná látka vykazovala následující složení:

Ti	9,20 %
V	0,74 %
Mg	1,07 %
Cl	21,85 %

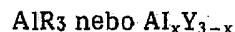
212 mg tohoto produktu, použitého při standardní polymerizaci za tlaku 0,85 MPa ethylenu a 1,5 MPa vodíku, poskytlo 325 g polyethylenu, vykazujícího

$MF_{2,16} = 1,014,$
 $MF_{21,6} = 45,44,$
 $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 45,44,$
 $[\eta] = 2,0 \text{ dl/g}$ a obsahujícího 65 ppm Ti + V, přičemž obsah Ti činil 61 ppm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro polymeraci α -olefinů, vyznačující se tím, že sestává z

a) sloučeniny hliníku obecného vzorce



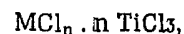
kde

R je alkyl, aryl nebo cykloalkyl,

Y je halogen nebo vodík a

x je číslo 1 až 2 a

b) reakčního produktu chloridu přechodného kovu a chloridu titanitého obecného vzorce



kde

M znamená vanad, mangan, kobalt nebo železo a

n je číslo rovnající se valenci M, jemně rozptýleného na nosiči s velkým specifickým povrchem, přičemž přechodný kov je přítomen v množství 0,1 až 10, výhodně 1 až 3 procenta hmotnostní, vztaženo na hmotnost nosiče.

2. Katalyzátor podle bodu 1, vyznačující se tím, že nosič s velkým specifickým povrchem je vybrán z kyslíčků prvků II. až IV. skupiny periodického systému,