



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 055

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 05 84
(21) PV 3898-84

(51) Int. Cl. 7

C 07 F 3/02,

C 01 F 5/30

(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 07 87

(75)

Autor vynálezu

HANDLÍŘ KAREL ing.CSc., PARDUBICE;
HOLEČEK JAROSLAV ing.CSc., RYBITVÍ;
BOČEK VLADIMÍR ing. dr.;
FIALA ZDENĚK RNDr.;
GHEORGHIU MIHNEA ing. CSc., BRNO

(54)

Způsob výroby solvatů chloridu hořečnatého
s tetrahydrofuranem

Vynález se týká způsobu výroby solvatů chloridu hořečnatého s tetrahydrofuranem obecného vzorce $MgCl_2 \cdot x C_4H_8O$, kde x je 0,07 až 1,99. Vyrábí se ze solvatů s vyšším obsahem tetrahydrofuranu zahříváním na teplotu 40 až 180 °C ve vakuu 100 až 500 Pa. Produkty mají uplatnění při polymeraci a kopolymeraci olefinů.

Vynález se týká přípravy reaktivní formy chloridu hořečnatého speciálně určeného pro přípravu katalyzátorů nízkotlaké polymerace a kopolymerace olefinů na bázi sloučenin titanu, hořčíku a elektrondonorových sloučenin.

K průmyslové výrobě různých typů polyolefinů polymerací a kopolymerací olefinů nebo jejich směsi se zvláště v poslední době jako složek katalytických systémů velmi často používá různých směsí obsahujících sloučeniny hořčíku a titanu spolu s elektrondonorovými sloučeninami. Prekursory vysoce aktivních katalytických systémů s vynikající stereospecifickou účinností byly získávány za použití směsi chloridu hořečnatého, chloridu titaničitého a různých donorů elektronového páru (Lewisovy zásady), jako jsou ethery, alkoholy a fenoly, estery organických i anorganických kyselin, aminy, heterocyklické sloučeniny a pod. Syntéza těchto prekursorů se obvykle provádí z heterogenních směsí všech tří komponent homogenizací v kulových mlýnech. Tento postup je zdoluhavý a nezřídka trvá i víc než 150 hodin. Poskytuje nedefinované produkty, jejichž analytické složení je dáno množstvím použitých výchozích komponent. Časově nenáročný postup poskytující definované produkty vhodné zvláště pro moderní nosičové katalyzátory spočívá v přípravě prekursoru z homogenní fáze, nejlépe z roztoků chloridu hořečnatého a chloridu titaničitého ve zvolené elektrondonorové sloučenině. Využití tohoto postupu poněkud brání okolnost, že bezvodý chlorid hořečnatý se obtížně rozpouští ve většině používaných elektrondonorových sloučenin. Tuto obtíž je možno obejít tím, že se na místě bezvodého chloridu hořečnatého použije jeho dobře rozpustných solvátů. Jako příklad lze uvést použití solvátu $\text{MgCl}_2 \cdot 1,5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ pro přípravu prekursoru ze systému $\text{MgCl}_2 - \text{TiCl}_4 - \text{tetrahydrofuran}$ jak uvádí japonský patent

JA 56 154490. Funkci bezvodého chloridu hořečnatého nejen v systému $\text{MgCl}_2 - \text{TiCl}_4 - \text{tetrahydrofuran}$, ale obecně v systémech MgCl_2 - sloučenina titanu-elektrodonorová sloučenina (rozpuštědlo) mohou plnit všechny solváty chloridu hořečnatého s tetrahydrofuranem obecného vzorce $\text{MgCl}_2 \cdot x \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, kde x je 0,07 až 1,99.

Předmětem vynálezu je způsob výroby solvátů chloridu hořečnatého s tetrahydrofuranem obecného vzorce $\text{MgCl}_2 \cdot x \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, kde x je 0,07 až 1,99, při kterém se solváty chloridu hořečnatého s tetrahydrofuranem výše uvedeného obecného vzorce, kde x je alespoň 2,00, zahřívají na teplotu 40 až 180 °C ve vakuu 100 až 500 Pa.

Složení solvátů závisí při vakuové desolvataci vedle tlaku ještě na teplotě a na reakční době. Závislost konečného složení solvátu na teplotě při vakuu 250 Pa uvádí tabulka 1.

Tabulka 1

Konečné složení solvátů $\text{MgCl}_2 \cdot x \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ v závislosti na teplotě desolvatace ve vakuu 250 Pa

Teplota °C	40	60	80	100	120	140	160	180
x	1,51	1,49	1,46	1,00	0,65	0,37	0,11	0,07

Vynález osvětluje následující příklad :

Příklad 1

38,4 g $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (0,1 mol) se ve Schlenkově nádobce objemu 100 ml umístí do lázně zahřáté na 60 °C a přes kohout připojí k olejové vývěvě. Mezi nádobkou a vývěvou jsou dva vymražovací prsty chlazené směsí tuhý oxid uhličitý-alkohol. Odsává se do konstantní hmotnosti, což trvá asi 4 h. Získá se jemný bílý prášek složení $\text{MgCl}_2 \cdot 1,5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Výtěžek je prakticky kvantitativní (asi 20 g).

Stejných výsledků bylo za jinak obdobných reakčních podmínek dosaženo i při použití solvátu $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ jako výchozí suroviny.

Produkty $\text{MgCl}_2 \cdot x \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($0,07 < x < 2,00$) jsou bílé jemné práškovité krystalické látky velmi silně hygroskopické.

Produkty desolvatace solvátů $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ resp. $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ se výtečně rozpouštějí v tetrahydrofuranu (0,2 až 0,7 mol. l^{-1} v teplotním intervalu - 30 + 55 °C).

Jejich krystalizací z tetrahydrofuranu lze získat solváty $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (za teplot pod 29°C) nebo $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (za teplot nad 29°C). Jsou dobře rozpustné i v dalších elektrodonorových rozpouštědlech, jako je octan a benzoan ethylnatý, diethylether a pyridin. Krystalizací těchto roztoků lze získat solváty chloridu hořečnatého s příslušnými elektrondonorovými molekulami (molekulami rozpouštědla), které neobsahují tetrahydrofuran. Preparáty jsou tudíž vhodné k přípravě všech katalytických prekursorů na bázi MgCl_2 - sloučenina titanu-eletrondonorová sloučenina z homogenních fází (roztoků).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 055

Způsob výroby solvátů chloridu hořečnatého s tetrahydrofuranem obecného vzorce $\text{MgCl}_2 \cdot x \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, kde x je 0,07 až 1,99 , vyznačený tím, že se solváty chloridu hořečnatého s tetrahydrofuranem výše uvedeného obecného vzorce, kde x je alespoň 2,00 , zahřívají na teplotu 40 až 180 °C ve vakuu 100 až 500 Pa.