



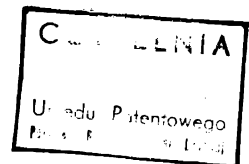
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.01.75 (P. 177528)

Pierwszeństwo: 24.01.74 dla zastrz. 4—8, 10
Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980



Int. Cl.² C08F 4/22
C08F 4/02
C08F 10/00
C08F 4/78

Twórcy wynalazku: Louis Joseph Rekers, Stanley Julius Katzen

Uprawniony z patentu: National Petro Chemicals Corporation, Nowy
Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania katalizatora do polimeryzacji olefin-1

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do polimeryzacji olefin-1.

Wyroby formowane, a zwłaszcza wyroby wdmuchiwane w formach, na przykład butelki, formuje się zwykle z polimerów olefin-1, takich jak polietylen. Dla przemysłowego wykorzystania określonych polimerów ważne jest aby wyrób, na przykład butelka, wykazywał optymalną równowagę takich właściwości jak odporność na pęknięcie pod wpływem naprężenia i sztywność przy zginaniu. Ponadto konieczne jest, aby polimer był łatwy do obróbki, to znaczy żeby miał zadowalające właściwości reologiczne podczas płynięcia i deformacji. Chociaż lepkosprężystość stopów polimerów była przedmiotem obszernych badań, nie udowodniono możliwości przenoszenia właściwości na wyrób końcowy w taki sposób, aby określić selektywnie warunki polimeryzacji, a zwłaszcza wymagania stawiane katalizatorom. Co więcej, jak w każdym przypadku, zachowanie się katalizatora należy oceniać według skuteczności lub wydajności i stabilności w czasie używania katalizatora.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 474 080 opisano związki przydatne do polimeryzacji olefin-1 otrzymane w wyniku reakcji fosforanów organicznych z trójtlenkiem chromu.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 493 554 opisano sposób polimeryzacji olefin-1 w obecności środka redukującego i zwią-

2

ku bis/dwuorganiczno/chromowego jako katalizatora.

W innych poszukiwaniach zbadano także pewne inne związki chromu i fosforu i ich zastosowanie jako katalizatorów polimeryzacji olefin. Na przykład, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 825 721 opisano sposób polimeryzacji olefin przy użyciu jako katalizatora tlenku chromu i co najmniej jednej substancji, takiej jak krzemionka, tlenek glinu, tlenek cyrkonu i tlenek toru, przy czym co najmniej część chromu zawartego w katalizatorze początkowo kontaktowanym z węglowodorem znajduje się na szóstym stopniu utleniania. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 951 816 opisano sposób wytwarzania katalizatora przez osadzenie tlenku chromu na jednym z wymienionych poprzednio nośników i ogrzewanie tego katalizatora w podwyższonej temperaturze, w warunkach bezwodnych, w celu nadania mu zwiększonej aktywności katalitycznej.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 945 015 opisano sposób polimeryzacji olefin-1 przy użyciu katalizatora zawierającego tlenek chromu i tlenek fosforu osadzony na nośniku, przy czym co najmniej część chromu w katalizatorze znajduje się na szóstym stopniu utleniania. Katalizatory chromowe osadzone na nośniku, posiadające ograniczoną wydajność, opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr

3 349 067. Substancją katalizującą są estry chloroku chromylu, na przykład z ortofosforanem trójkretylu.

W innych pracach badawczych stwierdzono, że jako katalizatory do polimeryzacji olefin można stosować różne estry sililochromianowe i chromiany polialicykliczne. Katalizatory takie opisano między innymi w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 324 095, 3 324 101, 3 642 749 i 3 704 287. Ostatni z wymienionych opisów patentowych dotyczy sposobu osadzenia estrów fosforochromianowych na nośniku i redukcję katalizatora przed zetknięciem z olefiną przez ogrzanie w podwyższonej temperaturze w obecności metaloorganicznego związku glinu, magnezu lub galu.

Wytwarzanie i stosowanie kserożelu krzemionkowego o zwiększonej objętości porów, nadającego się jako nośnik katalizatorów, opisano w belgijskim opisie patentowym nr 741 437 i w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 652 214, 3 652 215 i 3 652 216.

Chociaż katalizatory chromowe, nośniki i otrzymane z nich katalizatory są znane i dostępne, a więc mogą być stosowane w odpowiedni sposób do wytwarzania polimerów nadających się przetwarzania w artykuły formowane, takie jak butelki, to żaden z nich nie zapewnia otrzymania wyrobów o odpowiednich cechach, które uzyskuje się stosując katalizator otrzymany sposobem według wynalazku.

Podczas dalszych badań stwierdzono obecnie, że wymienione związki nadają się do wytwarzania katalizatora polimeryzacji olefin-1, osadzonego na nośniku, którego aktywność katalityczna wzrasta podczas ogrzewania katalizatora w atmosferze wolnej od wilgoci, a zawierającej tlen. Ponadto stwierdzono również, że w procesie prowadzonym w obecności aktywowanego katalizatora, czyli stosowanego łącznie z pewnymi środkami redukującymi, otrzymuje się polimery olefin-1 i ich kopolimery lub polimery mieszane o bardzo korzystnych właściwościach. Użycie wraz z katalizatorem, który ogrzewa się w powietrzu, metaloorganicznych i/lub niemetaloorganicznych środków redukujących oprócz podwyższenia aktywności katalizatora, zapewnia także uzyskanie polimerów o bardziej różnorodnych i zrównoważonych właściwościach.

Sposób wytwarzania katalizatora do polimeryzacji olefin-1 polega na osadzeniu na stałym nośniku substancji katalitycznej stanowiącej produkt reakcji związku fosforoorganicznego z trójtlenkiem chromu i ogrzaniu nośnika z osadzonym na nim produktem reakcji do temperatury wyższej od 204,4°C, a niższej od temperatury, w której następuje pogorszenie struktury nośnika.

Fosforylochromowoorganiczny produkt reakcji otrzymuje się ze związku fosforoorganicznego zawierającego co najmniej jedną grupę węglowodorową połączoną bezpośrednio przez atom tlenu lub węgla z atomem fosforu.

Korzystnym nośnikiem katalizatora jest żel krzemionkowy, zwłaszcza kserożel krzemionkowy o znacznej objętości porów, na przykład powyżej 1,96 cm³/g.

Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku stosuje się jako taki lub łącznie z innymi substancjami katalizującymi, takimi jak metaloorganiczne i niemetaloorganiczne środki redukujące, jak trójalkiloglin, dwualkilocynek, dwualkilomagnez, chlorek dwualkiloglinu, alkoholany dwualkiloglinowe i trójetylobor.

Do korzystnych związków fosforoorganicznych stosowanych do wytwarzania produktu fosforylochromowoorganicznego stanowiącego substancję katalityczną katalizatora wytwarzanego sposobem według wynalazku należą trójfosforany i dwufosforany organiczne, takie jak fosforan fenylu, fosforan butylu, fosforan etylu, fosforan oktylu, fosforan metylu itd., jak również pochodne dwuwodorofosforanowe lub dwuwodorofosforynowe i pochodne wodorofosforanowe, na przykład fosforan jednobutyłowy, fosforan dwubutyłowy i fosforyn jednobutyłowy oraz ich mieszaniny. Fosforylochromoorganiczne produkty reakcji można otrzymać również z takich podstawowych związków jak kwas fenylfosforowy, fosforan dwuetyloetylowy i trójoktylooksyfosfina. Korzystne związki fosforoorganiczne określa wzór 1, w którym X oznacza grupę o wzorze P/OR₂ lub grupę o wzorze PH/OR₂, w których to wzorach R oznacza rodnik alkilowy, aralkilowy, aryłowy, cykloalkilowy lub atom wodoru, przy czym co najmniej jeden z podstawników R ma inne znaczenie niż atom wodoru. Szczególnie korzystne są pochodne alkilowe, zwłaszcza fosforany trójalkilowe, a szczególnie fosforan trójetylu.

Ilość związku fosforylochromowoorganicznego osadzona na nośniku waha się w szerokich granicach, w zależności od rodzaju związku i pożądanej zawartości chromu i fosforu. Podobnie, zmieniła jest ilość środków redukujących, stosowanych łącznie z katalizatorem fosforyloorganicznym.

Stwierdzono, że najkorzystniejsze są katalizatory zawierające związek fosforylochromowoorganiczny w takiej ilości, że ilość chromu osadzonego na nośniku stanowi 0,25—2,5% wagowych katalizatora, korzystnie 0,5—1,25% wagowych, chociaż katalizatory zawierające chrom w ilości wykraczającej poza ten zakres również działają katalitycznie. Związek fosforylochromowoorganiczny wytwarza się zwykle z równomolowych ilości reagentów, chociaż niekiedy stosuje się też nadmiar związku fosforoorganicznego. Stosunki Cr:P obliczone na podstawie ciężarów atomowych pierwiastków zawartych w katalizatorze osadzonym na nośniku wynoszą zwykle 1:0,6.

Przy ustalaniu ilości środka redukującego w stosunku do określonej ilości związku fosforylochromowoorganicznego używanego jako substancja katalizująca dopuszczalna jest znaczna swoboda, ustalono jednak pewien sposób postępowania, aby uzyskać dobrą wydajność, korzystne właściwości polimeru i ekonomiczne zużycie materiałów. Na przykład przy użyciu metaloorganicznych i niemetaloorganicznych środków redukujących wraz z ilością związku fosforylochromowoorganicznego wystarczającą do osadzenia na nośniku około 1% Cr, reprezentatywne są parametry podane dalej. Stosunki atomowe oblicza się na podstawie zawartości me-

tal w metaloorganicznym środku redukującym i niemetalu w niemetaloorganicznym środku redukującym wobec zawartości chromu w związku fosforylochromowoorganicznym.

W przeliczeniu na ilość związku fosforylochromowoorganicznego zawierającego 1% wagowy Cr przy uwzględnieniu ciężaru nośnika, korzystna ilość stosowanego z nim metaloorganicznego środka redukującego, takiego jak trójizobutyloglin (TIBAL) wynosi 11,4% wagowych, przy czym stosunek atomowy Al:Cr wynosi 3:1. Korzystny zakres stosunków atomowych Al:Cr wynosi 3:1—5:1 lub 3,8—19,8% TIBAL. Graniczne ilości TIBAL wyrażone jako stosunek atomowy Al:Cr wynoszą 0,1:1—20:1, co odpowiada 0,4—75% wagowych.

Innym przykładem metaloorganicznego środka redukcyjnego stosowanego łącznie ze związkiem fosforylochromowoorganicznym jest trójetyloglin. Ponownie, w odniesieniu do ilości związku fosforylochromowoorganicznego, zawierającego około 1% wagowy Cr w przeliczeniu na ciężar nośnika, korzystna ilość trójetyloglinu (TEA) wynosi 6,6% wagowych, dając stosunek atomowy Al:Cr około 3:1. Korzystny zakres stosunków atomowych Al:Cr wynosi 1:1—5:1 lub 2,2—11% wagowych. Całkowity graniczny zakres stosowania TEA, wyrażony stosunkiem Al:Cr wynosi 0,1:1—20:1, co odpowiada 0,22—44% wagowych.

Korzystnym przykładem do określenia proporcji niemetalicznego środka redukującego, stosowanego łącznie ze związkiem fosforylochromowoorganicznym jest trójetylobor (TEB). I znowu, w odniesieniu do ilości związku fosforylochromowoorganicznego zawierającego około 1% wagowy Cr w przeliczeniu na ciężar nośnika, korzystna ilość TEB wynosi 5% wagowych, przy czym stosunek atomowy B:Cr wynosi 2,7:1. Korzystny zakres stosunków atomowych B:Cr wynosi 0,1:1—10:1 lub 0,19—19% TEB. Całkowity graniczny zakres stosowania TEB, wyrażony stosunkiem B:Cr wynosi 0,1:1—20:1, czyli 0,02—33% wagowych.

Do obróbki katalizatora stosuje się różne warunki. Na ogół katalizator ogrzewa się w powietrzu nie zawierającym wilgoci lub innym suchym gazie zawierającym tlen, w temperaturze powyżej 204,4°C, a korzystnie powyżej 343,3°C w ciągu 2 lub więcej godzin. Jeżeli stosuje się korzystny nośnik żel krzemionkowy o znacznej objętości porów, to pożądane jest ogrzewanie w temperaturze 787,8—899,9°C w ciągu 6 godzin. Dla innych nośników skuteczne jest ogrzewanie w temperaturze powyżej 204,4°C, korzystnie powyżej 537,7°C w ciągu 6 godzin.

W celu osiągnięcia maksymalnej wydajności katalizatora, suche powietrze lub inny gaz zawierający tlen powinno być pozbawione wilgoci, tak aby zawartość wody nie przekraczała kilku ppm. Zwykle stosowane powietrze suszy się do zawartości wody poniżej 2—3 ppm.

Jak stwierdzono poprzednio, katalizator otrzymany sposobem według wynalazku nadaje się do zastosowania w konwencjonalnych sposobach polimeryzacji i do prowadzenia polimeryzacji w warunkach temperatury i ciśnienia stosowanych zwykle w technice, tzn. w temperaturze 37,8—204,4°C,

korzystnie w temperaturze 71—110°C i pod ciśnieniem 15,06—70,31 kg/cm², korzystnie pod ciśnieniem 22,01—56,25 kg/cm², czyli w takich samych warunkach jakie stosuje się zwykle przy polimeryzacji z katalizatorem w postaci szlamu.

„Fosforylochromowoorganiczne” produkty reakcji stanowiące zasadniczy składnik nowego katalizatora wytwarzanego sposobem według wynalazku, otrzymuje się w reakcji związków fosforoorganicznych z trójtlenkiem w obojętnym rozpuszczalniku. Przebieg reakcji można ocenić obserwując rozpuszczanie się charakterystycznego trójtlenku chromu. Typowymi związkami nadającymi się do tego celu są związki zawierające jak wspomniano co najmniej jedną resztę organiczną związaną bezpośrednio przez atom węgla lub tlenu z atomem fosforu na +3 lub +5 stopniu utleniania i co najmniej jedną wartościowość wysyconą przez tlen lub grupę hydroksylową. Korzystne związki przedstawiono schematycznie wzorami 2 i 3, w których to wzorach R₁ oznacza rodnik alkilowy, aralkilowy, aryłowy, cykloalkilowy lub atom wodoru, przy czym co najmniej jeden podstawnik R₁ ma inne znaczenie niż atom wodoru. Jednak dla uproszczenia tekstu związki te określono w opisie i zastrzeżeniach zwięźle jako „fosforylochromowoorganiczne” produkty reakcji.

Przyspieszana katalitycznie polimeryzacja olefin-1 przebiega z dużą wydajnością, przy czym otrzymuje się produkt specjalnie przystosowany do formowania, a zwłaszcza do wytwarzania wyrobów wydmuchiwanym w formach.

Proces polimeryzacji olefin-1, zwłaszcza etylenu, z wytwarzaniem polietylenu albo kopolimerów etylenu i innych olefin-1, szczególnie przystosowanych do przetwórstwa metodą formowania, korzystnie przebiega w obecności katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku. W procesie polimeryzacji prowadzonej w obecności tego katalizatora otrzymuje się polimery olefin-1 o regularnych właściwościach.

Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku stosowany wraz z pewnymi metaloorganicznymi i/lub niemetaloorganicznymi środkami redukującymi, na przykład trójetyloglinem, trójizobutyloglinem, trójetyloborem itd. pozwala na otrzymanie polimerów olefin-1 o znacznie większej różnorodności właściwości, zwłaszcza polimerów o korzystnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego MWD (określonego metodą ścinania). W ten sposób wykorzystanie oryginalnego lub podstawowego katalizatora jest szersze i bardziej wszechstronne.

Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku, stosowany w znanych sposobach polimeryzacji, na przykład polimeryzacji perełkowej, polimeryzacji w roztworze, polimeryzacji w fazie parowej itd., powoduje, że otrzymuje się polimery o różnych ciężarach cząsteczkowych i o różnym rozkładzie ciężarów cząsteczkowych, co pozwala na używanie ich w większości zastosowań polietylenu o wysokiej i średniej gęstości, zwłaszcza w zastosowaniach wymagających wytłaczania, jak na przykład wydmuchiwanie w formach, wytwarzanie płyt, folii itd.

Dalsze informacje dotyczące wytwarzania związków wchodzących w skład katalizatora znajdują się we wspomnianym poprzednio opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 474 080.

Praktyczna realizacja sposobu według wynalazku polega na wprowadzeniu związku fosforoorganicznego i trójtlenku chromu do odpowiedniego obojętnego rozpuszczalnika, na przykład cykloheksanu, n-heksanu, chlorku metylenu, czterochlorku węgla itd. Zwykle stały CrO_3 najpierw rozszlamowuje się w rozpuszczalniku i dodaje się związek fosforoorganiczny. W ciągu pewnego okresu czasu, na przykład jednej godziny, następuje reakcja pomiędzy związkiem fosforoorganicznym i tlenkiem chromu. W tym czasie roztwór staje się czerwono-brązowy. Zwykle roztwór sączy się, aby usunąć nieprzereagowany stały CrO_3 , następnie przesączony roztwór osadza się na nośniku w sposób zapewniający zwilżenie nośnika, na przykład przez natryskiwanie. Jako nośnik stosuje się na przykład krzemionkę, tlenek glinu itd. Roztwór dodaje się zwykle do rozdrobnionego, korzystnego nośnika takiego jak żel krzemionkowy, a korzystnie kserożel krzemionkowy o znacznej, powyżej $1,96 \text{ cm}^3/\text{g}$, objętości porów. Rozpuszczalnik usuwa się przez suszenie w podwyższonej temperaturze, przepłukanie gazem obojętnym przy zmniejszonym ciśnieniu, ewentualnie stosując dowolnie kilka z poprzednio podanych sposobów. Tą drogą osadza się produkt reakcji na nośniku, przy czym ważne jest, aby produkt reakcji związku fosforoorganicznego z tlenkiem chromu powstał przed wprowadzeniem go na nośnik, to znaczy, aby reakcja zakończyła się wcześniej.

Katalizator osadzony na nośniku ogrzewa się następnie w atmosferze nie zawierającej wilgoci, a zawierającej tlen, na przykład w suchym powietrzu, co powoduje znaczne zwiększenie aktywności polimeryzacyjnej katalizatora. Ogrzewanie prowadzi się w temperaturze $204,4\text{--}1079,1^\circ\text{C}$, korzystnie w temperaturze $537,7\text{--}978^\circ\text{C}$. Czas ogrzewania zależy od temperatury, przy czym zwykle ogrzewanie prowadzi się jednak w ciągu 2—18, korzystnie 6—12 godzin.

Jak wspomniano katalizator po obróbce cieplnej stosuje się następnie do polimeryzacji olefin-1 sam lub łącznie z metaloorganicznymi i/lub niemetaloorganicznymi środkami redukującymi. Użycie tych środków redukujących wraz z katalizatorem zapewnia uzyskanie polimeru o odpowiednich właściwościach, zwłaszcza polimeru o odpowiednim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego.

W dalszym opisie i w przykładach wykonania miarą lepkościowego zachowania się stopu polimeru jest wartość liczby stopowej (MI, oznaczonej zgodnie z ASTM-D-1238, przy obciążeniu 2 kg w temperaturze 190°C) i liczby stopowej przy wysokim obciążeniu (HLMI, 10X) oraz obciążenie i wrażliwość na ścinanie (lepkość stopu przy różnych prędkościach ścinania), które odzwierciedlają stosunek HLMI/MI. Zwykle im szerszy jest rozkład ciężaru cząsteczkowego, tym lepkość jest bardziej wrażliwa na prędkość ścinania, to znaczy tym wyższy jest stosunek HLMI/MI. Najmniejsza wartość liczby stopowej, zmierzona z dającą się przyjmą

dokładnością wynosi około 0,1. Jednak w wielu przypadkach znacznie niższe wartości oznaczone na podstawie obserwacji jakościowych określono w opisie jako „niskie”, wtedy kiedy rzeczywista ich wartość wynosi 0,05 lub mniej. Badania wskazują zgodność stosunku HLMI/MI z wynikami uzyskanymi w inny sposób.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach I—III przedstawiających sposób wytwarzania katalizatora. Przykłady IV—X dotyczą zastosowania otrzymanego katalizatora do polimeryzacji olefin-1, takich jak etylen.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml wyposażonej we wlot azotu tworzącego warstwę ochronną, rurkę odprowadzającą gaz, mieszało magnetyczne i wkraplacz o pojemności 100 ml umieszcza się 125 ml dwuchlorometanu. Do rozpuszczalnika znajdującego się w kolbie pod warstwą azotu dodaje się mieszając 9,70 g CrO_3 (0,097 mola). Z wkraplacza dodaje się w ciągu 20 minut 17,5 g fosforanu etylu (0,097 mola), rozpuszczonego w 75 ml dwuchlorometanu. W ciągu pięciu minut od rozpoczęcia dodawania fosforanu etylu roztwór w kolbie nabiera czerwono-brązowego zabarwienia. Po godzinie mieszania cały CrO_3 przereagowuje, a roztwór staje się ciemno czerwono-brązowy. Otrzymany roztwór waży 217,6 g.

W celu osadzenia związku na nośniku, w kolbie okrągłodennej o pojemności 2000 ml wyposażonej w mieszało i zawierającej ochronną warstwę azotu, umieszcza się 210 g żelu krzemionkowego w postaci mikrokuleczek (Davison MS 952). Następnie, aby zapewnić jednolite zwilżenie żelu, do kolby dodaje się mieszając 800 ml dwuchlorometanu, a następnie 90 g przesączonego ciemnoczerwono-brązowego roztworu. Zawartość miesza się w ciągu 15 minut, po czym mieszało wyłącza się i pozwala się na osadzenie żelu na dnie kolby. Widać wówczas, że żel ma barwę brązową, a rozpuszczalnik, dwuchlorometan jest prawie bezbarwny. Wskazuje to, że związek katalizujący został bardzo mocno i preferencyjnie zaadsorbowany na żelu. Ciecz nad osadu usuwa się przez odsączenie, a żel suszy się w wyparce obrotowej w temperaturze 55°C pod ciśnieniem 726,6 mm Hg. Wysuszony i pokryty katalizatorem żel, zawierający 0,99% wagowych chromu i 0,60% wagowych fosforu poddaje się następnie obróbce w ciągu 6 godzin w podwyższonej temperaturze, tzn. w temperaturze $598,8^\circ\text{C}$, z jednoczesnym przepuszczaniem przez katalizator suchego powietrza.

Stwierdzono, że w takich samych warunkach dwutlenek chromu nie ulega reakcji z fosforanem etylu.

Przykład II. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml, wyposażonej we wlot azotu tworzącego warstwę ochronną, rurkę odprowadzającą gaz, mieszało magnetyczne i wkraplacz o pojemności 100 ml umieszcza się 250 ml dwuchlorometanu. Do rozpuszczalnika znajdującego się w kolbie pod warstwą azotu dodaje się mieszając 2,9 g CrO_3 (0,029 mola). Z wkraplacza dodaje się w ciągu 20 minut 5,6 g fosforynu dwubutyli (0,029 mola), rozpuszczonego w 25 ml dwuchlorometanu. W ciągu

pięciu minut od chwili rozpoczęcia dodawania fosforynu dwubutyliu roztwór w kolbie nabiera czerwono-brązowego zabarwienia. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 2 godzin, podczas których znika CrO_3 , a roztwór przybiera barwę ciemnoczerwoną. Otrzymany roztwór waży 353 g.

W celu osadzenia związku na nośniku 42 g żelu krzemionkowego o nazwie Polypor Silica Gel (o objętości porów 2,5 g/cm³) umieszcza się w kolbie okrągłodennej o pojemności 2000 ml, wyposażonej w mieszadło i zawierającej ochronną warstwę azotu. Następnie do kolby dodaje się 100 g czerwono-brązowego przesączu (roztwór sączy się, aby mieć pewność, że nie znajduje się w nim nieprzereagowany CrO_3). Po upływie około 15 minut żel zabarwia się na kolor brązowy, a rozpuszczalnik, dwuchlorometan, jest niemal bezbarwny. Wskazuje to, że związek katalizujący został bardzo mocno i preferencyjnie zaadsorbowany na żelu. Ciecz z nadżelu usuwa się przez odsączenie, a żel suszy się w wyparce rotacyjnej w temperaturze 55°C pod ciśnieniem 726,6 mm Hg. Wyszuszony żel pokryty związkiem katalizującym, zawierającym 1,02% wagowych chromu i 0,60% wagowych fosforu poddaje się w ciągu 6 godzin obróbce w podwyższonej temperaturze 899,9°C, przepuszczając jednocześnie przez katalizator suche powietrze.

Przykład III. W sposób opisany w przykładzie II sporządza się roztwór związku fosforynu dwubutyliu z trójtlenkiem chromu z tą różnicą, że używa się 3,66 g CrO_3 (0,0366 mola) i 7,23 g fosforynu dwubutyliu (0,0373 mola) oraz, jako środka reakcji i jednocześnie rozpuszczalnika, 373 g dwuchlorometanu. Otrzymanym roztworem pokrywa się 195 g żelu krzemionkowego o nazwie Polypor do zawartości 0,97% wagowych chromu i 0,6% wagowych fosforu. Żel krzemionkowy z powłoką otrzymaną po usunięciu dwuchlorometanu poddaje się w ciągu 6 godzin obróbce w temperaturze 899,9°C, przepuszczając przez próbkę suche powietrze.

Przykład IV. Do autoklawu wyposażonego w mieszadło wprowadza się 0,9 kg izobutanu i etylen do czasu osiągnięcia ciśnienia 9,19 kg/cm², co daje jego zawartość w fazie ciekłej wynoszącą 10% molowych, a następnie 0,33 g wodoru/kg rozpuszczalnika, 0,82 g katalizatora osadzonego na nośniku, to znaczy związku trójetylofosforylochromowego osadzonego na żelu Davison MS 952, w ilości zapewniającej zawartość chromu wynoszącą 0,99% wagowych i fosforu 0,6% wagowych i następnie ogrzewanego na powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 598,8°C, oraz trójizobutyloglin w ilości zapewniającej stosunek atomowy Al:Cr=1,4:1. Zawartość autoklawu ogrzewa się mieszając do temperatury 93,3°C. Wówczas całkowite ciśnienie w autoklawie wynosi 30,59 kg/cm². Polimeryzacja rozpoczyna się niemal natychmiast, co stwierdzono na podstawie zużycia etylenu w urządzeniu zasilającym autoklaw w etylen. Po upływie godziny reakcję polimeryzacji przerywa się, wkraplając zawartość reaktora do układu redukującego ciśnienie. Ogółem odzyskuje się przez homogenizację 319 g polietylenu o liczbie stopowej MI=0,21, liczbie stopowej pod wysokim obciążeniem HLMI=16 i sto-

sunku KLMI:MI=76 (ASTM D-1238). W przeliczeniu na ilość 0,82 g katalizatora wydajność wynosi 390 g polietylenu/g katalizatora/godzinę.

Przykład V. Do autoklawu z mieszadłem wprowadza się 0,9 kg izobutanu, etylen do osiągnięcia ciśnienia 9,19 kg/cm², co daje jego zawartość w fazie ciekłej wynoszącą 10% molowych, 0,33 g wodoru/kg rozpuszczalnika, 1,39 g katalizatora osadzonego na nośniku, takiego jak w przykładzie I i trójetylobor w ilości wystarczającej aby zapewnić stosunek atomowy B:Cr=3,8:1. Autoklaw z mieszaną zawartością ogrzewa się do temperatury 93,3°C, przy czym całkowite ciśnienie w autoklawie wynosi 30,59 kg/cm². Polimeryzacja rozpoczyna się niemal natychmiast, jak stwierdzono na podstawie obserwacji układu zasilającego reaktor w etylen. Po upływie godziny reakcję polimeryzacji przerywa się przez wkroplenie zawartości reaktora do układu redukującego ciśnienie. Ogółem otrzymuje się 429 g polietylenu o następujących właściwościach przed homogenizacją: liczba stopowa MI=0,036, liczba stopowa pod wysokim obciążeniem HLMI=10 i stosunek HLMI:MI=278. Wydajność w przeliczeniu na katalizator wynosi 275 g polietylenu/g katalizatora/godzinę.

Przykład VI. Do autoklawu z mieszadłem wprowadza się 0,9 kg izobutanu, etylen do osiągnięcia ciśnienia 0,19 kg/cm², co daje jego zawartość w fazie ciekłej 10% molowych, 0,33 g wodoru/kg rozpuszczalnika i 2,08 g katalizatora osadzonego na nośniku jak w przykładzie I. Zawartość autoklawu miesza się i ogrzewa do temperatury 93,3°C. Całkowite ciśnienie osiąga wówczas wartość 30,59 kg/cm². Po okresie indukcyjnym, trwającym około 30 minut rozpoczyna się polimeryzacja, co stwierdza się na podstawie obserwacji układu zasilającego reaktor w etylen. Po upływie jednej godziny reakcję polimeryzacji przerywa się wkraplając zawartość reaktora do układu redukującego ciśnienie. Ogółem otrzymuje się 443 g polietylenu o następujących właściwościach przed homogenizacją: liczba stopowa MI=0,05, liczba stopowa pod wysokim obciążeniem HLMI=7,0, stosunek HLMI:MI=140. Wydajność w przeliczeniu na katalizator wynosi 212 g polietylenu/g katalizatora/godzinę.

Przykład VII. Do autoklawu z mieszadłem wprowadza się 0,9 kg izobutanu, etylen do osiągnięcia ciśnienia 9,19 kg/cm², co daje jego zawartość w fazie ciekłej wynoszącą 10% molowych, 1,0 g wodoru/kg rozpuszczalnika, 0,46 g korzystnego katalizatora osadzonego na nośniku, sporządzonego jak w przykładzie II, to znaczy związku dwubutylofosforylochromowego umieszczonego na żelu krzemionkowym Polypor do zawartości 1,02% wagowych chromu i 0,6% wagowych fosforu, poddawanego następnie w ciągu 6 godzin obróbce cieplnej w temperaturze 899,9°C oraz trójizobutyloglin w ilości zapewniającej stosunek atomowy Al:Cr=1,4:1. Zawartość autoklawu ogrzewa się mieszając do temperatury 93,3°C. Całkowite ciśnienie wynosi wówczas 29,19 kg/cm². Polimeryzacja rozpoczyna się niemal natychmiast, jak stwierdzono na podstawie obserwacji układu dostarczającego etylen do reaktora. Po upływie jednej godziny reakcję polimeryzacji przerywa się, wkraplając za-

wartość reaktora do układu redukującego ciśnienie. Ogółem otrzymuje się 298 g polietylenu o następujących właściwościach przed homogenizacją: liczba stopowa MI=1,45, liczba stopowa pod wysokim obciążeniem HLMI=75, stosunek HLMI:MI=

52. Wydajność w przeliczeniu na katalizator wynosi 650 g polietylenu/g katalizatora/godzinę. Przykład VIII. Prowadzi się polimeryzację etylenu w temperaturze 104,4°C i pod ciśnieniem 34,46 kg/cm² jak w przykładzie VII z tą różnicą, że używa się 0,60 g katalizatora sporządzonego jak w przykładzie II i nie stosuje się trójizobutyloglinu. Polimeryzacja rozpoczyna się natychmiast i po upływie jednej godziny reakcję przerywa się, otrzymując 510 g polietylenu o następujących właściwościach przed homogenizacją: liczba stopowa MI=1,5, liczba stopowa pod wysokim obciążeniem HLMI=71. Wydajność w przeliczeniu na katalizator wynosi 850 g polietylenu/g katalizatora/godzinę.

Przykład IX. Do autoklawu z mieszałem wprowadza się 0,9 kg izobutanu, etylen do osiągnięcia ciśnienia 9,19 kg/cm², co daje jego zawartość w fazie ciekłej wynoszącą 10% molowych, 0,57 g katalizatora osadzonego na nośniku, sporządzonego jak w przykładzie III i trójetylobor w ilości zapewniającej stosunek atomowy B:Cr=2,7:1. Zawartość autoklawu ogrzewa się mieszając do temperatury 93,3°C. Całkowite ciśnienie osiąga wówczas wartość 30,59 kg/cm². Polimeryzacja rozpoczyna się niemal natychmiast jak stwierdza się na podstawie obserwacji układu doprowadzającego etylen do reaktora. Po upływie jednej godziny reakcję polimeryzacji przerywa się wkraplając zawartość reaktora do układu redukującego ciśnienie.

nie. Ogółem odzyskuje się 648 g polietylenu o następujących właściwościach przed homogenizacją: liczba stopowa MI — poniżej 0,1 i liczba stopowa pod wysokim obciążeniem HLMI=16,7 (ASTM D-1238). W przeliczeniu na katalizator wydajność wynosi 1137 g polietylenu/g katalizatora/godzinę.

Przykład X. Do autoklawu z mieszałem wprowadza się 0,9 kg izobutanu, etylen do osiągnięcia ciśnienia 9,19 kg/cm², co daje jego zawartość w fazie ciekłej wynoszącą 10% molowych i 0,53 g katalizatora osadzonego na nośniku, sporządzonego jak w przykładzie III oraz trójizobutyloglin w ilości zapewniającej stosunek atomowy Al:Cr=1,5. Autoklaw z zawartością ogrzewa się mieszając do temperatury 93,3°C. Całkowite ciśnienie wynosi wówczas 27,43 kg/cm². Polimeryzacja rozpoczyna się po okresie indukcji wynoszącym około 30 minut, co stwierdza się na podstawie obserwacji układu doprowadzającego etylen do reaktora. Po upływie jednej godziny reakcję przerywa się, wkraplając zawartość reaktora do układu redukującego ciśnienie. Ogółem otrzymuje się 652 g polietylenu o następujących właściwościach przed homogenizacją: liczba stopowa MI=0,07, liczba stopowa pod wysokim obciążeniem HLMI=10,5 (ASTM D-1238). W przeliczeniu na katalizator, wydajność wynosi 1230 g polietylenu/g katalizatora/godzinę.

Użycie do polimeryzacji olefin-1 różnych związków fosforylochromoorganicznych w układach katalitycznych osadzanych na nośniku i poddanych obróbce cieplnej zilustrowano w tablicy 1.

Dane przedstawione w tablicy 1 wskazują, że funkcję katalizatora spełniają różne produkty reakcji związków fosforoorganicznych z trójtlenkiem chromu, w tym również produkty reakcji CrO₃ z

Tablica 1

Różne związki fosforylochromoorganiczne jako katalizatory polimeryzacji								
Związek fosforylochromoorganiczny (1)	Obróbka nośnika (2)	% Cr na nośniku	Obróbka katalizatora (3)	Al:Cr (4)	Wydajność (5) g polimeru/g katalizatora/godzinę	MI	HLMI	HLMI : MI
fosforan trójetylu	537,7°C/6 godzin (2)	1,0	600°C/2 godziny	5 : 1	950	0,15	17,6	117
fosforan trójoktylu	bez obróbki (2)	0,88	600°C/2 godziny	2,6 : 1	735	0,07	10,0	143
fosforan trójfenu	537,7°C/6 godzin (2)	1,0	600°C/2 godziny	2,6 : 1	400	0,18	28,5	160
fosforyn dwubutyłu	bez obróbki (3)	1,02	399,9°C/6 godzin	2,7 : 1	1076	2,1	103,0	49
fosforyn dwuetyłu	bez obróbki (3)	1,08	399,9°C/6 godzin	1,50 : 1	1313	0,70	49,6	71

- (1) Poddawany reakcji z równomolową ilością CrO₃ w celu otrzymania pożądanego produktu reakcji.
- (2) Nośnik krzemionkowy Davison MS 952. Obróbkę prowadzi się przed osadzeniem związku fosforylochromoorganicznego na nośniku.
- (3) Nośnik stanowi żel krzemionkowy Polypor o objętości porów około 2,5 cm³/g i powierzchni właściwej około 350 m²/g.
- (4) Al wprowadza się w postaci środka redukującego — trójizobutyloglinu.
- (5) Temperatura polimeryzacji 93,3°C. Stężenie wodoru zmienia się od 0,35—1,0 g/mg rozpuszczalnika.
- (6) Katalizator stanowi związek fosforylochromoorganiczny osadzony na nośniku.

związkami fosforowymi o podstawnikach od alkilu do arylu.

Przydatność katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku przedstawiono także w tablicy 2, obrazującej rezultaty otrzymane podczas polimeryzacji prowadzonej przy użyciu trójizobutyloglinu jako środka redukującego, ale przy zmiennym stosunku Al:Cr. Z tablicy 2 widać ponadto, że lepszą wydajność katalizatora osiąga się przy średnim stężeniu trójizobutyloglinu. Ponadto skłonność polimeru do płynięcia, wskazywana wartością HLMI wzrasta ze wzrostem stosunków atomowych Al:Cr.

Tablica 2

Wpływ stężenia trójizobutyloglinu			
Al:Cr	Wydajność (g polimeru/g katalizatora/godzinę)	MI	HLMI
Związek trójetylofosforylochromowy (1)			
0,67	700	niska	4,8
1,33	1030	niska	5,8
2,63	342	niska	12,8
5,35	96	0,90	23,8
Związek dwubutylofosforylochromowy (2)			
1,35	644	1,45	75,9
2,70	1076	2,1	103

- (1) Katalizator osadzony na żelu krzemionkowym Polypor o objętości porów 2,3 cm³/g, poddany obróbce cieplnej w powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 598,8°C, zawierający około 1% chromu i 0,6% fosforu.
- (2) Katalizator osadzony na żelu krzemionkowym Polyper o objętości porów 2,5 cm³/g, poddany obróbce cieplnej w powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 809,9°C, zawierający około 1% chromu i 0,6% fosforu.

Warunki polimeryzacji:

temperatura	93,3°C
rozpuszczalnik	izobutan
etylen	10% molowych
ciśnienie (całkowite)	29,59 kg/cm ²
stężenie H ₂	0,33 g/kg rozpuszczalnika

Dla dalszego wykazania wszechstronności katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku w tablicy 3 pokazano wpływ podwyższenia temperatury polimeryzacji na wartość MI polimeru, wytwarzanego w obecności katalizatora. Ponadto należy zauważyć, że związek trójetylofosforylochromowy sporządzono używając nadmiaru fosforanu, na przykład przy stosunku molowym fosforanu do CrO₃ wynoszący 2:1, bez żadnego szkodliwego wpływu.

Tablica 3

Wpływ związku trójetylofosforylochromowego (1) na temperaturę polimeryzacji			
Temperatura polimeryzacji °C	Al:Cr (2)	Wydajność g polimeru/g katalizatora/godzinę	MI
87,8	3,2	520	0,04
104,4	2,8	411	0,19

- (1) Katalizator stanowi związek trójetylofosforylochromowy osadzony na nośniku Davison MS 952 w ilości zapewniającej zawartość 1% chromu i 1,2% fosforu, poddany obróbce cieplnej w ciągu 6 godzin w temperaturze 598,8°C.
- (2) Glin jako trójizobutyloglin.

Warunki polimeryzacji:

rozpuszczalnik	izobutan
etylen	10% molowych
ciśnienie (całkowite)	26,72 kg/cm ²
stężenie H ₂	0,33 g/kg rozpuszczalnika

Dalsze rozszerzenie działania katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku uzyskuje się w zależności od rodzaju używanego nośnika. Z tablicy 4 widać, że odpowiednim nośnikiem jest

Tablica 4

Związek trójetylofosforylochromowy na różnych nośnikach							
Nośnik	Obróbka cieplna w powietrzu Temperatura °C/ilość godzin	% Cr	% P	Al:Cr (1)	Wydajność (g polimeru/g katalizatora/godzinę)	Polimer MI HLMI	
Al ₂ O ₃	598,8/6 godzin	1,0	0,6	3:1	70	—	0,43
MgCO ₃ (3)	598,8/6 godzin	1,0	0,6	3:1	8	—	NA
SiO ₂ (MS 952)	598,8/2 godziny	1,0	0,6	2,8:1	367	0,12	16,9

- (1) Al jako trójizobutyloglin.
- (2) Warunki polimeryzacji:
- | | |
|---------------------------|--------------------------------|
| rozpuszczalnik | izobutan |
| temperatura polimeryzacji | 87,8—93,3°C |
| etylen | 10% molowych |
| ciśnienie H ₂ | 0,70—3,51 kg/cm ² |
| ciśnienie całkowite | 26,02—30,59 kg/cm ² |
- (3) Hydromagnezyt firmy Newall's Ltd, Anglia

Tablica 5

Zastosowanie różnych środków redukujących z katalizatorem trójetylofosforylochromowym					
Środek redukujący	Polimer				Wydajność (g polimeru/g katalizatora/godzinę)
	X:Cr	(7)	MI	HLMI	
1	2	3	4	5	6
trójizobutyloglin (1)	2,7	(2)	0,20	26,5	400
trójetyloglin (1)	2,7	(2)	0,18	27,6	400
dwuetyloetoksyglin (1)	5,0	(2)	0,96	77,5	150
trójetylobor (1)	4,0	(3)	0,11	19,9	280
trójetyloglin+trójetyloamina (mol/mol) (1)	2,8	(2)	0,32	70,2	55
trójetylobor+trójizobutyloglin (w stosunku molowym 10:1) (1)	3,7	(4)	—	7,0	320
trójetyloglin+dwubutylo magnez (w stosunku molowym 1:6) (6)	3,5	(4)	—	—	2500
dwuetylocynk (6)	2,0	(5)	0,21	26,6	610

(1) Związek trójetylofosforylochromowy osadzony na nośniku **MS 952 (1% Cr)** i poddany obróbce cieplnej na powietrzu w temperaturze 698,8°C w ciągu 6 godzin.

(2) Al:Cr (3) B:Cr (4) (B+Al):Cr lub (Al+Mg):Cr (5) Zn:Cr

(6) Katalizator na żelu krzemionkowym o dużej objętości porów (2,5 cm³/g) i poddawany obróbce na powietrzu w temperaturze 899,9°C

(7) X:Cr oznacza stosunek atomowy metalu lub niemetalu do Cr

Warunki polimeryzacji:

rozpuszczalnik

izobutan

etylen

10% molowych

1,65 g H₂/kg rozpuszczalnika

ciśnienie całkowite

30,59 kg/cm²

temperatura polimeryzacji

93,3°C

zarówno MgCO₃ lub Al₂O₃, jak i SiO₂. Obróbkę cieplną prowadzi się na powietrzu po osadzeniu związku trójetylofosforylochromowego na wskazanym nośniku. Korzystne nośniki mają zwykle dużą powierzchnię, w granicach 100—1000 m²/g lub większą.

Dalsze wyniki wskazują na szerokie możliwości katalizatora poddanego obróbce cieplnej w powietrzu osadzonego na nośniku, gdy stosuje się go łącznie z różnymi środkami redukującymi. Środki redukujące doprowadza się do zetknięcia z katalizatorem poddanym obróbce cieplnej w powietrzu w różny sposób, na przykład wprowadzając trójetylobor do reaktora w strumieniu rozpuszczalnika lub przez wstępne kontaktowanie katalizatora ze środkiem redukującym przed wprowadzeniem do reaktora, bądź wreszcie przez wprowadzenie środka w pewnym rozcieńczeniu bezpośrednio do reaktora niezależnie od strumienia rozpuszczalnika.

Stwierdzono, że najkorzystniejszą postacią katalizatora wytworzonego sposobem według wynalazku, z którego osiąga się najlepsze wyniki, stanowi katalizator, w którym związek fosforylochromowo-organiczny jest osadzony na żelu krzemionkowym, użytym jako nośnik, zwłaszcza na żelu o dużej objętości porów (powyżej 1,96 cm³/g) i następnie ogrzewany w suchym gazie zawierającym tlen, na przykład w powietrzu, w temperaturze powyżej

204,4°C, a korzystnie wyższej niż temperatura 343,3°C, w zakresie czasu odpowiednim dla zwiększenia wydajności katalizatora. Ponadto, gdy taki katalizator stosuje się wraz ze środkami redukującymi, zwłaszcza z trójetyloborem (TEB), uzyskuje się polimer o szczególnie pożądanym zestawie właściwości.

Wpływ TEB na katalizator stanowiący związek fosforylochromowoorganiczny osadzony na żelu krzemionkowym przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Wpływ trójetyloboru				
B:Cr (2)	Wydajność (g polimeru/g katalizatora/godzinę)	MI	HLMI	HLMI : MI
związek trójetylofosforylochromowy (1)				
bez TEB	1030	0,1	11,0	110
2,7	1210	0,08	11,5	144
związek dwuetylofosforylochromowy (3)				
2,7	418	niskie (4)	0,5(4)	—
5,4	400	niskie (4)	0,5(4)	—

- (1) Katalizator osadzony na żelu krzemionkowym 952 1% wagowy Cr+0,6% wagowych P i poddawany obróbce cieplnej na powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 800,2°C. Warunki polimeryzacji (A).
- (2) Stosunek atomowy B:Cr. Bor jako trójetylobor.
- (3) Katalizator osadzony na żelu krzemionkowym Polypor, poddawany obróbce cieplnej w powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 899,9°C. Warunki polimeryzacji (B).
- (4) Próbki sproszkowane
- | Warunki polimeryzacji: | A | B |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| temperatura reaktora | 98,9°C | 93,3°C |
| ciśnienie H ₂ | 0,70 | — |
| ciśnienie całkowite | 30,59 kg/cm ² | 26,02 kg/cm ² |
| rozpuszczalnik | izobutan | izobutan |
| etylen | 10,19 kg/cm ² | 10,19 kg/cm ² |

W tablicy 7 przedstawiono wpływ zastosowania jako materiału nośnikowego kserożelu krzemionkowego o dużej objętości porów. Korzystny jest kserożel krzemionkowy o objętości porów powyżej 1,96 cm³/g, dostępny pod nazwą handlową Polypor. Jak podano poprzednio, sporządzenie takich

- wietrzu mającą na celu podwyższenie aktywności prowadzi się w temperaturze 537,7—1079,11°C, w ciągu co najmniej 2 godzin, a korzystnie w temperaturze 811,2—899,9°C w ciągu 6—12 godzin.
- 5 Temperatura obróbki cieplnej może wzrastać aż do maksymalnej temperatury, w której osiąga się podwyższenie aktywności katalizatora względem reakcji polimeryzacji, bez pogorszenia struktury nośnika.
- 10 W tablicy 7 uwidocznił się również wpływ TEB, stosowanego jako środek redukujący, przy użyciu jako nośnika katalizatora żelu krzemionkowego o dużej objętości porów. Stwierdzono, że przy użyciu jako środka redukującego TEB, przy małej
- 15 tylko zmianie MI polimeru następuje znaczna zmiana jego gęstości, tzn. gęstość polimeru otrzymanego przy użyciu katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku, osadzonego na żelu krzemionkowym o dużej objętości porów, daje się regulować przy użyciu jako środka redukującego TEB.
- 20 Ponadto z danych przytoczonych w tablicy 7 widoczny jest wpływ użycia trójetyloboru na rozkład ciężaru cząsteczkowego wytworzonego polimeru.

Tablica 7

Katalizator trójetylofosforylochromowy na żelu krzemionkowym o różnej objętości porów						
Żel krzemionkowy	Objętość porów (cm ³ /g)	Środek redukujący	Wydajność (g polimeru/g katalizatora/godzinne)	MI	Właściwości polimeru	
					HLMI	Gęstość
MS 952 (1)	1,5	żaden	1030	0,1	11,0	0,9558
Polyper (1)	2,3	żaden	1245	0,26	23,6	0,9586
Polyper (1)	2,3	2,7:1 (2)	1798	0,23	18,6	0,9515
Polyper (1)	2,3	5,4:1 (2)	1360	0,12	18,2	nie oznaczono

- (1) Związek katalizujący osadzony na żelu w ilości, zapewniającej zawartość Cr 1% i P 0,6%, MS 952, poddany obróbce cieplnej w powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 798,1°C. Żel krzemionkowy Polyper poddany obróbce cieplnej w powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 899,9°C.
- (2) Stosunek atomowy B:Cr, Bor w postaci trójetyloboru.

Warunki polimeryzacji:

temperatura reaktora	98,9°C
ciśnienie H ₂	0,70 kg/cm ²
ciśnienie całkowite	30,59 kg/cm ²
rozpuszczalnik	izobutan
etylen	10,19 kg/cm ²

żeli krzemionkowych opisano w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 652 214, 3 652 215 i 3 652 216.

Oprócz objętości porów większej niż 1,96 cm³/g, materiał nośnikowy Polypor odznacza się tym, że większość porów ma średnicę 300—600 Å i powierzchnię rzędu 200—500 m²/g. Objętość porów oznacza się dobrze znaną metodą adsorpcji — desorpcji azotu, opisaną na przykład w publikacji P. H. Emonta Catalysis, t. 2, str. 111—116, Reinhold Publishing Corp. New York, N.Y. 1955 (P:Po=0,967, co odpowiada średnicy porów 600 Å) lub gdziekolwiek indziej.

W przypadku katalizatorów, w których nośnik stanowi Polypor, obróbkę cieplną w suchym po-

Rozkład ciężaru cząsteczkowego (ujęty jako stosunek HLMI:MI) wzrasta z 91 przy stosowaniu katalizatora trójetylofosforylochromowego osadzonego na nośniku Polypor do 151, gdy wprowadza się trójetylobor w ilości zapewniającej wartość stosunku B:Cr=5,4:1. To rozszerzenie rozkładu ciężaru cząsteczkowego przyczynia się znacznie do poprawienia reakcji polimeru na ścinanie.

Dalszą ilustracją wszechstronności katalizatora osadzonego na żelu krzemionkowym o dużej objętości porów (Polyper) jest jego reakcja na wodór, która uwidacznia się we wzroście wartości MI wytworzonego polimeru ze wzrostem ciśnienia wodoru podczas polimeryzacji. Wpływ ten przedstawiono w tablicy 8.

Tablica 8

Wpływ wodoru na katalizator fosforylochromo- organiczny osadzony na nośniku Polypor (1)				
Ciśnienie H ₂ kg/cm ²	Wydajność (g polime- ru/g katali- zatora/go- dzinę)	B:Cr (2)	MI	HLMI
Związek trójetylo- fosforylochromowy				
0,7	1363	5,4	0,12	18,2
1,41	992	5,4	0,21	20,4
3,51	1052	5,4	0,41	33,2
Związek dwuetylo- fosforylochromowy				
0	400	5,4	niska	5,5
2,11	510	5,4	niska	15,0
5,27	505	5,4	0,15	21,2

(1) Katalizator osadzony na żelu krzemionkowym Polypor w ilości zapewniającej zawartość 1% Cr i 0,6% P, a następnie poddawany obróbce cieplnej w powietrzu w ciągu 6 godzin w temperaturze 899,9°C. Warunki polimeryzacji (A).

(2) Stosunek atomowy B:Cr. Bor w postaci trójetyloboru.

Warunki polimeryzacji:	A	B
temperatura reaktora	98,2°C	93,3°C
rozpuszczalnik	izobutan	izobutan
etylen	9,63—10,19 kg/cm ²	9,63—10,19 kg/cm ²
ciśnienie całkowite	30,59—32,70 kg/cm ²	30,59—32,70 kg/cm ²

W porównaniu z polimerami otrzymanymi na znanych katalizatorach, polimery otrzymane przy użyciu katalizatora według wynalazku wykazują lepszą równowagę właściwości użytkowanych końcowego produktu, włącznie ze sztywnością, odpornością na pękanie przy naprężeniu i przerobowość potrzebną do formowania przez wydmuchiwanie.

Tablica 9

Rodzaj żywicy	A	B	C
Liczba stopowa MI	0,40	0,28	0,21
Gęstość	0,954	0,953	0,953
Lepkość (1)	3,67	3,92	3,75
Odporność na pękanie przy naprężeniu (2)	250	36	84
Sztywność zginania kg/cm ²	8084,5	7733	7803,3

(1) Poises $\times 10^{-8}$ przy prędkości ścinania 1000 sek⁻¹.

(2) Czas do chwili 50% pęknięcia w godzinach, ASTM D-1693 Condition B (zmodyfikowane).

Przykładowe porównanie właściwości trzech żywic, wytworzonych w optymalnych warunkach w reaktorze przemysłowym podano w tablicy 9. Zwłaszcza porównuje się żywicę A, wytworzoną przy użyciu katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku z zastosowaniem trójetyloboru z żywicami polietylenowymi otrzymanymi przy użyciu konwencjonalnych katalizatorów z CrO₃ osadzonych na SiO₂.

Żywicę A wytwarza się w ciągłej reakcji w fazie szlamu przy użyciu katalizatora, sporządzonego przez osadzenie na żelu krzemionkowym Polypor związku trójetylofosforylochromowego i obróbkę cieplną w suchym powietrzu, w ciągu 6 godzin, w temperaturze 899,9°C i stosowanego łącznie z trójetyloborem przy stosunku atomowym B:Cr = 2,4:1. Gęstość żywicy reguluje się tylko przez dodawanie TEB.

Żywicę B wytwarza się w ciągłej reakcji w fazie szlamu przy użyciu znanego katalizatora w postaci CrO₃ osadzonego na SiO₂, sporządzonego i stosowanego w optymalnych warunkach. Gęstość żywicy reguluje się przez osobne dodawanie do reaktora heksanu-1 dla kopolimeryzacji z etyle-
nem.

Żywicę C stanowi stopiona mieszanina dwóch żywic, obu wytworzonych w ciągłej reakcji prowadzonej w fazie szlamu. Przy wytwarzaniu obu składowych żywic stosuje się znane katalizatory typu CrO₃ na SiO₂ w warunkach zapewniających optymalne właściwości mieszaniny. Zasadniczo żywica C stanowi mieszaninę dwóch żywic o różnych ciężarach cząsteczkowych, dających produkt o większym rozrzucie ciężarów cząsteczkowych niż żywica B. Gęstość produktu reguluje się dodatkami butenu-1, w celu jego kopolimeryzacji ze składnikiem o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Z wyników przedstawionych w tablicy 9 widać wyraźnie, że żywica A ma lepszy zespół właściwości niż pojedynczy produkt z reaktora, żywica B, lub nawet produkt droższy i trudniejszy do wytworzenia, żywica C. Oznacza to, że przy co najmniej równej przerobowości (określonej na podstawie lepkości), żywica wytworzona przy użyciu katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku ma wyższą sztywność i odporność na pękanie pod naprężeniem. Tak więc, polimery otrzymane w opisany sposób nadają się do wytwarzania szczególnie wartościowych wyrobów wydmuchi-
wanych w formach.

Należy przypuszczać, nie wglębiając się w mechanizm zjawiska, że właściwości tych struktur można przynajmniej częściowo przypisywać reologicznym właściwościom polimerów wytworzonych przy użyciu katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku przy stosowaniu do wytwarzania gotowych wyrobów płynięcia i odkształcenia oraz dodając charakterystyczną dla produktu równowagę ciężaru cząsteczkowego. Właściwości polimeru reguluje się przez selektywne stosowanie katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku.

Optymalnie, wytwarza się polimer o znacznej wrażliwości na ścinanie, wyrażającej się stosunkiem HLMI:MI wynoszącym 40, 50 lub więcej, przy

ciężarze cząsteczkowym, tzn. liczbach stopowych wahających się w granicach od mniejszych niż dające się zmierzyć do 1 lub 2. Wartości HLMI korzystnie wahają się w granicach 5—75.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do polimeryzacji olefin-1 polegający na osadzeniu na stałym nośniku substancji katalitycznej stanowiącej produkt reakcji związku fosforoorganicznego z trójtlenkiem chromu i ogrzaniu nośnika z osadzonym produktem reakcji w atmosferze wolnej od wilgoci, **znamienny tym**, że na nośniku osadza się produkt fosforylochromowoorganiczny otrzymany ze związku fosforoorganicznego zawierającego co najmniej jedną grupę węglowodorową połączoną bezpośrednio przez atom tlenu lub węgla z atomem fosforu, a następnie nośnik z osadzonym na nim produktem fosforylochromowoorganicznym ogrzewa się w atmosferze zawierającej tlen, w temperaturze wyższej od 204,4°C, a niższej od temperatury, w której następuje pogorszenie struktury nośnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się produkt fosforylochromowoorganiczny o wzorze 1, w którym X oznacza grupę o wzorze P/OR₂ lub grupę o wzorze PH/OR₂, w których to wzorach R oznacza rodnik allilowy, aralkilowy, aryłowy, cykloalkilowy lub atom wodoru, przy czym co najmniej jeden z podstawników R ma inne znaczenie niż atom wodoru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się produkt fosforylochromowoorganiczny otrzymany z fosforanu lub fosforynu organicznego.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się produkt fosforylochromowoorganiczny otrzymany z fosforanu trójalkilu.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się produkt fosforylochromowoorganiczny otrzymany z fosforanu trójetylu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się żel krzemionkowy.

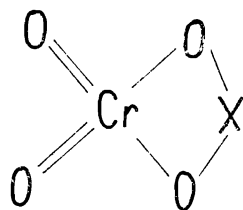
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na nośniku osadza się produkt fosforylochromowoorganiczny otrzymany w reakcji równomolowych ilości związku fosforoorganicznego i trójtlenku chromu.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że produkt fosforylochromowoorganiczny osadza się na nośniku w ilości odpowiadającej nasyceniu nośnika chromem w zakresie 0,25—2,5% wagowych chromu w przeliczeniu na ciężar nośnika.

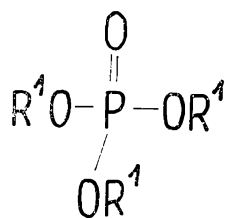
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na stałym nośniku nieorganicznym o dużej powierzchni osadza się fosforylochromowoorganiczny produkt reakcji przez zetknięcie nośnika z roztworem produktu otrzymanego w reakcji trójtlenku chromu ze związkiem fosforoorganicznym prowadzonej w środowisku obojętnego rozpuszczalnika i usunięcie rozpuszczalnika, przy czym fosforylochromowoorganiczny produkt reakcji osadza się na nośniku w ilości 0,25—2,5% wagowych chromu w przeliczeniu na ciężar nośnika.

10. Sposób według zastrz. 6 albo 9, **znamienny tym**, że stosuje się kserożel krzemionkowy o powierzchni 200—500 m²/g i objętości porów powyżej 1,96 cm³/g, w którym większość objętości porów stanowią pory o średnicy 300—800 Å, przy czym po osadzeniu produktu fosforylochromowoorganicznego nośnik ogrzewa się w ciągu 2—12 godzin w atmosferze wolnej od wilgoci a zawierającej tlen, w temperaturze 537,7—1079,1°C.

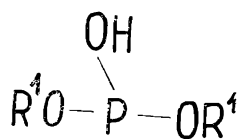
11. Sposób wytwarzania katalizatora polimeryzacji olefin-1 polegający na osadzeniu na stałym nośniku substancji katalitycznej stanowiącej produkt reakcji związku fosforoorganicznego z trójtlenkiem chromu i ogrzaniu nośnika z osadzonym produktem reakcji w atmosferze wolnej od wilgoci, **znamienny tym**, że na nośniku osadza się produkt fosforylochromowoorganiczny otrzymany ze związku fosforoorganicznego zawierającego co najmniej jedną grupę węglowodorową połączoną bezpośrednio przez atom tlenu lub węgla z atomem fosforu, następnie nośnik z osadzonym na nim produktem fosforylochromowoorganicznym ogrzewa się w atmosferze zawierającej tlen, w temperaturze wyższej od 204,4°C, a niższej od temperatury, w której następuje pogorszenie struktury nośnika, przy czym katalizator kontaktuje się z metaloorganicznym lub niemetaloorganicznym środkiem redukującym, takim jak trójalkilolita, dwualkilocynk, dwualkilomagnez, chlorek dwualkiloglinu, alkoholan dwualkiloglinowy i trójetylobor, przed lub po wprowadzeniu do środowiska reakcji.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3