



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 023

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 78
(21) PV 1938-78

(51) Int. Cl.³ G 08 F 4/64
G 08 F 10/02

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 01 4 82

(75)

Autor vynálezu CIHLÁŘ JAROSLAV RNDr., MEJZLÍK JIŘÍ ing., CSc.,
HAMŘÍK OLDŘICH, KUNZ MILAN ing., Brno

(54) Katalyzátor pro polymeraci etylenu a způsob jeho přípravy

Vynález se týká katalyzátorů pro polymeraci etylenu na bazi (I), kde Cp je cyklopentadien, R je alkyl nebo aryl, X je chlorek nebo brom a organických sloučenin hliníku (II). Jestliže je alespoň 5 hmotnostních % hliníkové sloučeniny nahrazeno aloxanem, zvýší se podstatně aktivita katalyzátoru a ovlivňuje se rozdělení molekulové hmotnosti polyetyleny.

Katalyzátor se připraví řízenou hydrolyzou 1 sloučeniny hliníku II před nebo po smíchání se sloučeninou titanu I.

(I) Cp_2TiRX

(II) $\text{RnAlX}_{(3-n)}$

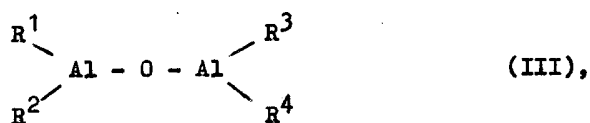
Vynález se týká katalyzátorů pro polymeraci etylenu na bázi Cp_2TiRX a organických sloučenin hliníku. Tyto katalytické systémy jsou známy již delší dobu.

Je rovněž známo, že voda aktivuje katalytický systém $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2/\text{AlMe}_3$, jak je popsáno v DT 26 08 863.

Nyní byl prostudován účinek vody na katalytické systémy $\text{Cp}_2\text{TiRX}/\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ a bylo zjištěno, že voda aktivuje rovněž tyto komplexy.

Bylo zjištěno, že účinkem vody vznikají během přípravy katalytického komplexu z organohlinitých sloučenin aloxany, obsahující vazbu $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, jejichž přítomnost má podstatný vliv na rychlost polymerační reakce. Při nekontrolovaném působení vody nebo vodních par na katalyzátor nebo suroviny pro jeho přípravu může být tento účinek nežádoucí, protože použité množství katalyzátoru neodpovídá vyšší polymerační rychlosti a je narušena regulace procesu a zvýšení polymerační rychlosti ovlivňuje fyzikální vlastnosti vznikajícího polymeru, takže se dostávají jiné typy polyetyleny než se předpokládalo.

Předmětem vynálezu je katalyzátor pro polymeraci etylenu na bázi Cp_2TiRX (I), kde Cp je cyklopentadien, R je alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo aryl, X je chlor nebo brom a sloučeniny hliníku $\text{R}_n\text{AlX}_{(3-n)}$ (II), kde R je alkyl s 1 až 10 uhlíkovými atomy, alkoxy s 2 až 5 uhlíkovými atomy, X je chlor nebo brom a n je 0 až 3 v molárním poměru Al/Ti 1 až 50, ve kterém alespoň 5 hmotnostních % sloučeniny hliníku II je nahrazeno aloxanem obecného vzorce



kde $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ jsou chlor, brom, alkyl s 1 až 10 uhlíkovými atomy, alkoxy s 2 až 5 uhlíkovými atomy nebo skupina $\text{O} - \text{AlR}^1\text{R}^2$.

Katalyzátor podle vynálezu se připraví tak, že sloučenina hliníku (II) se hydrolyzuje před nebo po smíchání se sloučeninou titanu (I) vodou v molárním poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 0,1 až 1,0 s výhodou 0,2 až 0,7.

Aby se zabránilo lokálnímu přebytku vody při hydrolyze sloučeniny hliníku, který vede ke vzniku neaktivních hlinitých solí nerozpustných v uhlovodíkovém rozpouštědle, provádí se hydrolyza organohlinité sloučeniny s výhodou vodními párami za teploty místnosti nebo nižší. Při vhodném uspořádání zajišťujícím dekonalé promíchávání reakční směsi lze však pracovat i za vyšších teplot, což přípravu katalyzátoru urychluje.

197 023

Katalyzátor podle vynálezu lze připravit tak, že se nejprve hydrolyzuje organochlinitá sloučenina (II) a produkt hydrolyzy rozpustný v uhlovodíkovém médiu se smíchá s titačnou složkou katalyzátoru nebo se působí na konvenční katalyzátor $\text{Cp}_2\text{TiRX/R}_n\text{AlX}_{(3-n)}$ vypočteným množstvím vody.

Bylo dokázáno, že aktivující vliv na polymeraci mají alexany a to bez ohledu na to, připraví-li se předem nebo vzniknou "in situ" přidavkem vody ke katalytickému systému $\text{Cp}_2\text{TiRX/R}_n\text{AlX}_{(3-n)}$. Takový důkaz byl proveden infračervenou spektroskopií tak, že byla nalezena dobrá korelace mezi intenzitou absorpčního pásu Al-O-Al (750 až 800 cm^{-1}) po hydrolyze organochlinitých sloučenin (např. AlEtCl_2) a kokatalytickou aktivitou při polymeraci etylenu systémem Cp_2TiRX jako katalyzátorem. Obdobný závěr vyplývá i z elementární analýzy hydrolytických produktů $\text{AlR}_n\text{X}_{(3-n)}$ a kryoskopického stanovení molekulové hmotnosti produktů hydrolyzy.

Katalyzátor podle vynálezu má vysokou katalytickou aktivitu a je možno jeho pomocí ovlivňovat i rozdělení molekulové hmotnosti polyetyleny.

Vynález objasní následující příklady, které však vynález nijak nevymezují ani neomezuji. % v příkladech uváděna jsou hmotnostní, není-li výslovně uvedeno jinak. Poměry reagujících látek jsou molární, Cp je cyklopentadien, Me je metyl, Et je etyl, Ph je fenyl, ppm jsou hmotnostní díly na 10^6 dílů základní látky.

Příklad 1

AlEtCl_2 v benzenovém roztoku (koncentrace 10 %) se pomalu hydrolyzoval ve skleněné ampuli vypočteným množstvím vody (viz tab. 1) tak, že voda byla umístěna v bočním rameni ampule a difuzí přecházela do roztoku organokovu.

Hydrolyza probíhala 10 hodin při laboratorní teplotě.

Při poměrech $\text{H}_2\text{O/AlEtCl}_2$ větším než 0,2 byla menší část hydrolyzátu v benzenu nerozpustná. Pro následující polymerace byla použita vždy pouze čirá fáze hydrolyzátu po odfiltrování nerozpustných látek.

Do skleněného polymeračního reaktoru o užitečném objemu 0,1 l bylo naváženo 25 mg Cp_2TiEtCl a reaktor byl evakuován po dobu 2 hodin na 10^{-2} Pa. Potom bylo do reaktoru navedeno 0,1 l toluenu s obsahem vody pod 0,5 ppm a kyslíku pod 2 ppm. Vakuum pak bylo zrušeno etylenem vysoké čistoty a také toluen byl nasycen etylenem tak, aby celkový tlak v reaktoru byl 0,1 MPa a při 0 °C. Polymerace byla zahájena přidavkem hlinité sloučeniny, vzniklé parciální hydrolyzou AlEtCl_2 (viz tab. 1). Zpolymerovaný etylen byl automaticky doplňován tak, aby tlak v reaktoru zůstal konstantní. Po 30 minutách byla polymerace zastavena 1 ml metanolu a reakční směs přelita do 0,5 l okyselené směsi metanol-izopropanol (1 : 1 objemově). Polyetylen byl izolován filtrací, promyt metanolem a vysušen při 70 °C.

Výtěžky polymerací jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka 1

Molární poměr $H_2O/AlEtCl_2$ při hydrolyze	Molární poměr Al/Ti při polymeraci	Výtěžek polyetylenu g
0	2,0	0,44
0,1	2,0	0,80
0,2	2,0	1,40
0,4	2,0	3,40
0,5	2,0	5,50
0,67	2,0	0,90

Výtěžek polyetyleny se tedy zvýšil hydrolyzou organohlinité sloučeniny při poměru ($H_2O/AlEtCl_2$) = 0,5 více než o řád ve srovnání se slepým pokusem bez vody.

Kryoskopickým stanovením molekulové hmotnosti produktu hydrolyzy $AlEtCl_2$ při molárním poměru 0,5 bylo zjištěno, že produkt má molekulovou hmotnost asi 500, elementární analýzou byl zjištěn poměr $Al : Cl : Et$ 1,0 : 1,4 : 0,05, takže se jedná o oligomerní allexan.

Příklad 2

Organokovy podle tabulky 2 byly hydrolyzovány v toluenovém roztoku (cca 10 %) při poměru (H_2O/Al) = 0,5 obdobným způsobem jako $AlEtCl_2$ v příkladu 1. Čiré hydrolyzáty byly použity jako kokatalyzátory s $Cp_2TiMeCl$ jako katalyzátorem při polymeraci etylenu v toluenu při 0 °C, obdobně jako v příkladu 1 (Al/Ti = 2). Výtěžky polyetyleny za 30 minut polymerace jsou uvedeny v tabulce 2 současně s výsledky srovnávacích pokusů za stejných podmínek, ale s použitím nehydrolyzovaných organokovů.

Tabulka 2: Výtěžek polyetyleny, g

Organokov	s hydrolyzovaným organokovem	s nehydrolyzovaným organokovem
$AlCH_3Cl_2$	1,60	0,0
$AlC_8H_{17}Cl_2$	0,95	0,02

187 023

$\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Br}_2$	4,20	0,03
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	0,22	0,0
$\text{Al}(\text{OC}_4\text{C}_9)\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1,20	0,0

Příklad 3

AlEtCl_2 byl hydrolyzován jako v příkladu 1 při molárním poměru $(\text{H}_2\text{O}/\text{Al}) = 0,5$ a pak byl použit v různém poměru k Cp_2TiEtCl (viz tab. 3) jako kokatalyzátor při polymeraci etylenu, ostatní podmínky polymerace byly stejné jako v příkladu 1, bylo však použito jen 5 mg Cp_2TiEtCl . Výtěžky polyethylenu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

molární poměr Al/Ti při polymeraci	výtěžek polyethylenu, g
1,5	0,62
6,0	2,60
15,3	5,00
48,8	7,85
194,0	8,4

Příklad 4

AlMe_2Cl v benzenovém roztoku (cca 10 %) byl hydrolyzován při poměru $(\text{H}_2\text{O}/\text{Al}) = 0,5$ obdobným způsobem jako AlEtCl_2 v příkladu 1. Čirý hydrolyzátní roztok byl použit jako kokatalyzátor v polymeraci etylenu uspořádané obdobně jako v příkladu 1 (35 mg Cp_2TiPhBr , 0,1 l toluenu, $\text{Al}/\text{Ti} = 6,30$ °C, atmosférický tlak etylenu). Po 30 minutách polymerace vzniklo 2,8 g polyethylenu. Ve srovnávacím pokuse s nehydrolyzovaným AlMe_2Cl vzniklo nepatrné množství polyethylenu.

Příklad 5

Polymerace etylenu byla prováděna způsobem popsaným v příkladu 1 bez působení vodních par na AlEtCl_2 . Polymerace byla vedena 20 minut při 0°C . Ze spotřeby etylenu bylo zřejmé, že vzniklo 0,3 g polyetyleny. Potom bylo do reakční směsi přidáno 5 ml toluenu, obsahujícího 1,8 mg vody, takže poměr vody k AlMe_3 v reakční směsi byl potom asi 0,5. Během dalších 30 minut polymerace při 0°C vzniklo 1,2 g polyetyleny.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Katalyzátor pro polymeraci etylenu na bázi Cp_2TiRX (I), kde Cp je cyklopentadien, R je alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo aryl, X je chlor nebo brom a sloučeniny hliníku $\text{R}_n\text{AlX}_{(3-n)}$ II, kde R je alkyl s 1 až 10 uhlíkovými atomy, alkoxy s 2 až 5 uhlíkovými atomy a n je 0 až 3, v molárním poměru Al/Ti 1 až 50, vyznačený tím, že alespoň 5 hmotnostních % sloučeniny hliníku II je nahrazeno aloxanem obecného vzorce.



kde $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ jsou chlor, brom, alkyl s 1 až 10 uhlíkovými atomy, alkoxy s 2 až 5 uhlíkovými atomy nebo skupina $\text{O} - \text{AlR}^1\text{R}^2$.

2. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučenina hliníku(II) se hydrolyzuje před nebo po smíchání se sloučeninou titanu (I) vodou v molárním poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 0,1 až 1,0 s výhodou 0,2 až 0,7.