



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu

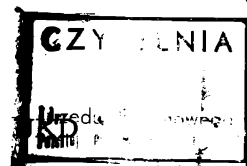
Zgłoszono: 24.VII.1964 (P 105 301)

Pierwszeństwo: 09.VIII.1963 Włochy

Opublikowano: 18.III.1968

64, 1/58
Kl. 39

MKP C 08 f 1/58



Właściciel patentu: Montecatini Edison S. p. A., Mediolan (Włochy)

Sposób polimeryzowania alfa-olefin

1

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzowania alfa-olefin, w obecności rozpuszczalnika, za pomocą katalizatorów zawierających tlenki chromu.

Znane są sposoby polimeryzowania alfa-olefin, w których polimeryzację prowadzi się w zakresie temperatur 40—200°C i pod ciśnieniem około 40 atm w obecności katalizatorów składających się z nośnika w postaci krzemionki, tlenku glinu lub krzemionki i tlenku glinu, na którym jest osadzony bezwodnik kwasu chromowego. Przy wytwarzaniu tych katalizatorów bezwodnik chromowy osadza się na nośniku przez nasycanie nośnika roztworem bezwodnika chromowego lub soli chromu zdolnych do przechodzenia w tlenek, wysuszenie nasyconej masy i następnie jej prażenie.

Inne znane sposoby polimeryzowania alfa-olefin polegają na stosowaniu katalizatorów złożonych z tlenku glinu, krzemionki lub krzemionki i tlenku glinu jako nośnika i bezwodnika chromowego, otrzymanych przez zmielenie na sucho składników lub przez wytrącenie ich razem.

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzowania alfa-olefin z bardzo dużą wydajnością polimeru, wyższą od wydajności otrzymywanych w dotychczas znanych procesach.

Według wynalazku alfa-olefiny polimeryzuje się w obecności rozpuszczalników lub rozcieńczalników w temperaturze poniżej 210° i ciśnieniu poniżej 200 atm w obecności katalizatora złożonego z nośnika zawierającego związki krzemu i z tlenków

2

chromu osadzonych na tym nośniku w wyniku reakcji fluorku chromyłu z nośnikami zawierającymi krzemionkę lub krzemionkę i tlenek glinu. Takie katalizatory wykazują specjalnie wysoką aktywność katalityczną i są wskutek tego najbardziej odpowiednie do stosowania w procesach polimeryzacji alfa-olefin. Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku należy aktywować przed użyciem, przez ogrzewanie go do temperatury 300—900°C, korzystnie między 400 i 600°C, w strumieniu tlenu, gazów zawierających tlen lub gazów obojętnych. Czas aktywowania może wahać się w szerokich granicach. Dobrą wydajność osiąga się przy okresach aktywowania mniejszych od 24 godzin, a najlepszą przy aktywowaniu w ciągu 1—5 godzin. Sposób według wynalazku stosuje się do olefin i dwuolefin, mających podwójne wiązanie w położeniu alfa. Przykładami takich związków są: etylen, propylen, buten-1, izobuten, penten-1, butadien, izopren, heksen itp. Proces według wynalazku prowadzi się w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, obojętnych wobec monomeru i tworzącego się polimeru, a jednocześnie mających właściwość rozpuszczania tych polimerów. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są alifatyczne i cykloalifatyczne węglowodory, takie jak np. propan, butan, izobutan, n-pentan, n-heptan, izooktan, cykloheksan itp. Temperatura, w której prowadzi się proces według wynalazku może być różna w szerokich granicach w zależności od rodzaju alfa-ole-

finy, która ma być polimeryzowana. Dobre wyniki w polimeryzacji etylenu w zakresie wydajności i jakości otrzymanego polimeru otrzymuje się w temperaturach poniżej 210°C, najlepsze rezultaty osiąga się jednak w temperaturze 80–160°C.

Proces według wynalazku prowadzi się pod ciśnieniem poniżej 200 atm, korzystnie między 20 i 80 atm, zapewniającym utrzymanie stosowanego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika w stanie ciekłym w temperaturze ustalonej dla polimeryzacji oraz rozpuszczenie się alfa-olefin w rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku w ilościach wystarczających dla zadawalającego biegu polimeryzacji.

Po zakończeniu polimeryzacji katalizator oddziela się od polimeru i na nowo aktywuje się przez ogrzewanie w obecności tlenu lub powietrza, a polimer uwalnia się od rozpuszczalnika.

Proces według wynalazku wykazuje w porównaniu ze znanymi procesami tę korzyść, że otrzymuje się polimer ze znacznie wyższą wydajnością, przy czym otrzymany polimer odznacza się wysokim stopniem krystaliczności i doskonałymi właściwościami fizyko-chemicznymi i technologicznymi. Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Katalizator wytworzono w następujący sposób: 10 g dobrze wysuszonego bezwodnika chromowego wprowadzono do reaktora z nierdzewnej stali, zaopatrzonego w dwie rury, wlotową — dla wprowadzania gazów i wylotową — dla odprowadzania. Przez rurę wlotową wprowadzano mieszaninę azotu i fluorowodoru. Fluorek chromyłu utworzony przez reakcję fluorowodoru z bezwodnikiem chromowym usuwano z reaktora i przepuszczano przez kolumnę oczyszczającą, w której zostawał on uwolniony od wilgoci, po czym wprowadzono go do drugiego reaktora dostosowanego do prowadzenia procesu metodą złoża fluidalnego, zawierającego 30 g otrzymanego przez jednoczesne wytrącenie hydrożelu krzemionki i tlenku glinu z roztworu ich soli; o zawartości 87% krzemionki i 13% tlenku glinu. Po 1 godzinie doprowadzanie HF przerwano, azot zastąpiono tlenem i reaktor zawierający mieszaninę krzemionki i tlenku glinu z osadzonym na nich fluorkiem chromyłu ogrzewano w temperaturze 200°C w ciągu 18 godzin.

2,40 g utworzonego tak katalizatora aktywowano w ciągu 2 godzin w temperaturze 540°C w obecności suchego powietrza, po czym oziębiono i wprowadzono do autoklawu o pojemności 500 cm³ zawierającego 250 cm³ cykloheksanu. Następnie wprowadzono do autoklawu część etylenu i temperaturę wewnętrzną obniżono do 140°C. Gdy ciśnienie w autoklawie spadło, wprowadzono dalszą część etylenu. Po 2 i 1/2 godzinach reakcji przerwano doprowadzanie etylenu i autoklaw oziębiono. Otrzymano 148 g białego, stałego polietylenu.

Przykład II. 2,40 g katalizatora, otrzymanego jak w przykładzie I aktywowano 2 godziny w temperaturze 510°C w obecności suchego powietrza, następnie oziębiono i wprowadzono do 250 cm³ cykloheksanu. Otrzymaną zawiesinę katalizatora w cykloheksanie wprowadzono do autoklawu o pojemności 500 cm³, do którego wprowadzono część etylenu. Następnie autoklaw ogrzewano w temperaturze 143°C pod ciśnieniem 36 atm w ciągu 3 go-

dzin, po czym zatrzymano doprowadzanie etylenu, autoklaw oziębiono i otworzono.

Po usunięciu rozpuszczalnika i katalizatora otrzymano 115 g białego, stałego polietylenu o wysokim stopniu krystaliczności.

Przykład III. 1,46 g katalizatora otrzymanego jak w przykładzie I ogrzewano w temperaturze 520°C w ciągu 2 godzin w obecności suchego powietrza, po czym oziębiono i wprowadzono do autoklawu, zawierającego 250 ml cykloheksanu. Polimeryzację etylenu prowadzono w ciągu 2 1/2 godziny w temperaturze 143°C pod ciśnieniem 37 atm. Otrzymano 53 g białego, stałego polietylenu.

Przykład IV. 3,20 g katalizatora otrzymanego jak w przykładzie I, ogrzewano w obecności suchego powietrza w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu wprowadzono go do autoklawu o pojemności 1 litra, zawierającego 500 ml cykloheksanu. Następnie autoklaw ogrzano do temperatury 145°C i wprowadzono etylen przy ciśnieniu 40 atm. Po 2 godzinach wprowadzanie etylenu zatrzymano i autoklaw oziębiono. Otrzymano 80 g białego, stałego polietylenu o wysokim stopniu krystaliczności.

Przykład V. Katalizator zawierający związek chromu otrzymany jak w przykładzie I zawierał 1,50% chromu. Katalizator ten zawieszono w cykloheksanie, przy czym stężenie jego wynosiło 0,7 g na 100 ml cykloheksanu i zawiesinę tę wprowadzono do autoklawu o pojemności 500 ml zaopatrzonego w centralnie wmontowane mieszkadło. Etylen polimeryzowano w obecności tej zawiesiny pod ciśnieniem 36 atm, w temperaturze 140°C w ciągu 2 1/2 godziny. Otrzymano 52 g białego, stałego polietylenu.

Przykład VI. 1,90 g katalizatora otrzymanego jak w przykładzie I aktywowano w ciągu 2 godzin w temperaturze 510°C w obecności suchego powietrza, po czym oziębiono i zawieszono w 250 ml cykloheksanu. Zawiesinę wprowadzono do autoklawu o pojemności 500 ml, do którego następnie wprowadzono etylen. Autoklaw ogrzewano w temperaturze 137°C, przy ciśnieniu około 36 atm, w ciągu 2 godzin, po czym zatrzymano wprowadzanie etylenu i autoklaw oziębiono.

Po usunięciu rozpuszczalnika i katalizatora otrzymano jako produkt reakcji 54 g białego, stałego polietylenu o wysokim stopniu krystaliczności.

Przykład VII. Katalizator otrzymano przez nasycenie około 50 g nośnika utworzonego z mieszaniny krzemionki i tlenku glinu, o zawartości 87% krzemionki i 13% tlenku glinu roztworem 2,35 g fluorku chromyłu w 100 ml 1,1,2-trójfliuorotrójchloroetanu i następnie usunięcie przez odparowanie nieprzereagowanego fluorku chromyłu i 1,1,2-trójfliuorotrójchloroetanu. Otrzymany katalizator zawierał 1,11% chromu.

7 g tego katalizatora aktywowano 2 godziny ogrzewając do temperatury 500°C w strumieniu suchego powietrza, po czym zawieszono w 150 ml n-heptanu i wprowadzono do autoklawu z nierdzewnej stali o pojemności 1000 ml, zaopatrzonego w centralne mieszkadło. Następnie autoklaw ogrzewano do temperatury 140°C i wprowadzono etylen pod ciśnieniem 40 atm. Po upływie 1 godzi-

ny wprowadzanie etylenu zatrzymano i autoklaw oziębiono.

Otrzymano 115 g białego, stałego polietylenu o wysokiej krystaliczności.

Przykład VIII. Katalizator wytworzono przez przeprowadzenie strumienia gazu zawierającego fluorek chromylu przez nośnik z krzemionki BASF, w sposób podobny do opisanego w przykładzie I. Otrzymany katalizator zawierał 1,2% chromu.

7 g tego katalizatora, aktywowanego w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin w strumieniu suchego powietrza, zawieszono w 150 ml n-heptanu. Następnie zawieszinę katalizatora w n-heptanie wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszało, po czym do autoklawu doprowadzono etylen. Autoklaw ogrzewano w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 40 atm w ciągu 1 godziny. Otrzymano 5 g polietylenu o wysokim stopniu krystaliczności.

Przykład IX. Katalizator wytworzono podobnie jak w przykładzie I przez przeprowadzanie strumienia gazu zawierającego fluorek chromylu przez nośnik składający się z 87% krzemionki i 13% tlenku glinu (firmy Davison Co).

10 g tego katalizatora, zawierającego 2,53% chromu aktywowano w strumieniu suchego azotu w temperaturze 350°C w ciągu 2½ godziny, po czym oziębiono (również w strumieniu azotu) i zawieszono w 150 ml n-heptanu. Zawieszinę katalizatora w n-heptanie wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, zaopatrzonego w mieszało i przedmuchanego azotem.

Autoklaw ogrzano do temperatury 150°C i wprowadzano etylen pod ciśnieniem 40 atm. Autoklaw utrzymywano w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 40 atm w ciągu 1 godziny, po czym odpowietrzono go i oziębiono. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymano 120 g białego, stałego polimeru, którym jest liniowy polietylen.

Przykład X. Przez krzemionki 30 g nośnika zawierającego 87% i 13% tlenku glinu (firmy Davison Co.) przeprowadzono strumień azotu zawierający parę fluorku chromylu w ciągu 1 godziny. Otrzymany katalizator zawierał 1,98% chromu.

11 g tego katalizatora aktywowano w ciągu 2½ godziny w strumieniu suchego powietrza w temperaturze 500°C, oziębiono i wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, zaopatrzonego w mieszało i zawierającego 200 ml n-heptanu.

W autoklawie tym polimeryzowano propylen w ciągu 2 godziny w temperaturze 95°C pod ciśnieniem 35 atm. Otrzymano 9,8 g polimeru, którego 9,1 g rozpuszczało się w n-heptanie, 0,3 g nie rozpuszczało się w pentanie, lecz było rozpuszczalne we wrzącym n-heptanie, a 0,4 g nie rozpuszczało się we wrzącym n-heptanie.

Przykład XI. 11,2 g katalizatora wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I i zawierającego 1,34% wagowych chromu ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 560°C w postaci złoża fluidalnego w strumieniu tlenu. Po oziębieniu w strumieniu azotu, katalizator zawieszono w 150 ml izo-oktanu i wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, do którego wprowadzono również 150 ml heksanu-1. Następnie po podniesieniu tem-

peratury do 120°C, utrzymywano ją na tym poziomie w ciągu 4 godzin. Po tym okresie czasu autoklaw odpowietrzono i po oddestylowaniu rozpuszczalnika i nieprzereagowanego heksenu-1 otrzymano 21 g poliheksenu w postaci oleistej.

Przykład XII. 2,3 g katalizatora wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I, zawierającego 1,16% wagowych chromu ogrzewano w próżni w ciągu 24 godzin, po czym ogrzewano w ciągu 2 godzin w temperaturze 540°C w postaci złoża fluidalnego w strumieniu suchego powietrza. Otrzymany katalizator zawierał 1,55% wagowych fluoru. Po oziębieniu w strumieniu azotu, katalizator zawieszono w 150 ml n-heptanu i wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml. Do tegoż autoklawu wprowadzono etylen pod ciśnieniem około 15 atm i temperaturę podniesiono do 140°C. Przez dodawanie dalszych ilości etylenu wzrosło ciśnienie do 40 atm i na tym poziomie utrzymywano je w ciągu całej reakcji, podczas gdy temperatura osiągnęła maksymalną wartość 176°C. Po 1 godzinie autoklaw odpowietrzono i uzyskano 215 g polietylenu.

Przykład XIII. 2,7 g katalizatora wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I i zawierającego 0,78% wagowych chromu i 1,59% wagowych fluoru ogrzewano w temperaturze 540°C w ciągu 2 godzin w postaci złoża fluidalnego w strumieniu suchego powietrza. Po oziębieniu w strumieniu azotu katalizator zawieszono w 300 ml n-heptanu i wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, do którego wprowadzono również część etylenu pod ciśnieniem około 15 atm, przy czym temperatura wzrosła do 140°C. Przez dodanie dalszej części etylenu ciśnienie wzrosło do 40 atm i na tym poziomie utrzymywano je w ciągu całej reakcji, podczas gdy temperatura osiągnęła maksymalną wartość 176°C. Po 1 godzinie autoklaw otworzono i uzyskano 215 g polietylenu.

Przykład XIV. 2,7 g katalizatora wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I, zawierającego 0,78% wagowych chromu i 1,59% wagowych fluoru, ogrzewano w temperaturze 540°C w ciągu 2 godzin w postaci złoża fluidalnego w strumieniu suchego powietrza. Po oziębieniu w strumieniu azotu katalizator zawieszono w 300 ml n-heptanu i wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, do którego wprowadzono część etylenu pod ciśnieniem około 15 atm, podczas gdy temperatura wzrosła do 160°C. Przez dodanie dalszej części etylenu ciśnienie wzrosło do 40 atm i na tym poziomie było utrzymywane w ciągu reakcji. Po 1 godzinie autoklaw otworzono i uzyskano 124 g polietylenu.

Przykład XV. 0,2 g katalizatora wytworzonego jak w przykładzie I, zawierającego 1,10% wagowych chromu i 1,09% wagowych fluoru ogrzewano w ciągu 2 godzin w temperaturze 520°C, w postaci złoża fluidalnego w strumieniu suchego powietrza. Po oziębieniu w strumieniu azotu katalizator zawieszono w 150 ml n-heptanu i wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, do którego wprowadzono część etylenu pod ciśnieniem około 15 atm, podczas gdy temperatura wzrosła do 140°C. Przez dodanie dalszej części etylenu ciśnienie wzrosło do 38 atm i na tym poziomie było utrzymywane w ciągu 1 godziny trwania reakcji.

Następnie autoklaw otworzono i uzyskano 251 g polietylenu.

Badanie otrzymanego polietylenu promieniami X wykazało 78% krystaliczności.

Lepkość właściwa polimeru mierzona w roztworze dekaliny w temperaturze 135°C wynosiła 1,65. Badanie polietylenu w podczerwieni wykazało, że polimer jest liniowy nie rozgałęziony.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania alfa-olefin w obecności katalizatora i organicznych rozpuszczalników, w temperaturze poniżej 210°C i pod ciśnieniem poniżej 200 atm, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany przez reakcję fluoru chromylu z nośnikiem zawierającym krzemionkę lub krzemionkę i tlenek glinu i następnie aktywowany przez ogrzewanie w strumie-

niu tlenu lub strumieniu gazu zawierającego tlen lub gazów obojętnych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator aktywowany przez ogrzewanie w temperaturze 300—900°C, korzystnie 400—600°C w strumieniu tlenu lub strumieniu gazów zawierających tlen lub gazów obojętnych.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze 80—160°C.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem 20—80 atm.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności rozpuszczalnika organicznego, wybranego z grupy węglowodorów alifatycznych lub cykloalifatycznych.