

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

79699

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22. 11. 1972 (P. 158 988)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30. 09. 1973

Opis patentowy opublikowano: 15. 03. 1976

MKP B01j 11/84
C08f 1/42

Int. Cl.² C08F 4/62
B01J 31/26

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Institut Khimii Nefti i Prirodnikh Solei Akademii Nauk Kazakhskoi SSR, Guriev (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Katalizator polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin. Katalizatory te znajdują zastosowanie w procesach wytwarzania polietylenu, polipropylenu kopolimerów etylu z propylenem i ze znanymi olefinami.

Znane są katalizatory polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, stanowiące układy dwuskładnikowe, zawierające związek metalu o wzorze ogólnym MX_n , w którym M oznacza atom metalu z grupy 5a—6a lub 8 układu okresowego pierwiastków, X oznacza atom chlorowca, wodoru, grupę alkoksylową, grupę aryloksylową, lub grupę amidową, n oznacza liczbę, wyrażającą wartościowość metalu M oraz związek glinoorganiczny o ogólnym wzorze AlR_pY_{3-p} , w którym R oznacza rodnik węglowodorowy, Y — oznacza atom chlorowca lub wodoru, a p — oznacza liczbę co najwyżej 3.

W praktyce polimeryzacyjnej najczęściej stosuje się katalizatory na podstawie halogenków metali przejściowych o większej wartościowości ($TiCl_4$, VCl_4 , $VOCl_3$, $ZrCl_3$, $ZrCl_4$ i inne), połączonych ze składnikami glinoorganicznymi typu $Al(C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3AlCl$, $Al(izo - C_4H_9)_3$, $(izo - C_4H_9)_2AlCl$, $(izo - C_4H_9)_2AlH$.

W celu zwiększenia efektywności katalizatorów dwuskładnikowych podczas polimeryzacji i kopolimeryzacji, jak również w celu nadania otrzymywanym polimerom żadanego kompletu właściwości (ciężar cząsteczkowy, krystaliczność, stereoregularność, a w przypadku kopolimeryzacji, również skład

2

kopolimerów) stosuje się dodatki modyfikujące katalizatory (trzeci składnik), stanowiące najczęściej związki typu nukleofilowe: aminy trzeciorzędowe, etery, fosforiaki, siarczki i podobne, zwykle nazywane zasadami Lewis'a.

W związku z tym, że natura składników katalizatora ma istotne znaczenie dla charakteru procesu polimeryzacyjnego, wprowadzenie trzeciego składnika, ułatwia kierowanie parametrami kinematycznymi polimeryzacji i właściwościami tworzących się polimerów.

Wadą znanych sposobów modyfikowania dwuskładnikowych katalizatorów polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin jest stosunkowo znaczna skłonność związków glinoorganicznych (a również związków organicznych innych metali, na przykład litu, boru i innych) do tworzenia z trzecim składnikiem kompleksów typu donorowoakceptorowego wskutek wolnej pary elektronowej donorowego atomu zasady Lewis'a i niezapełnionych p-orbit atomu glinu.

W przypadku stosowania jako trzeciego składnika stosunkowo mocnych zasad Lewis'a (amoniak, aminy alifatyczne itp.) związki glinoorganiczne tworzą z nim trwałe, nieaktywne związki kompleksowe, a proces ten z punktu widzenia aktywności katalizacyjnej układu jest niedogodny. Tak więc w całym szeregu prac wskazuje się na obniżenie aktywności układu $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ podczas polimeryzacji propylenu po wprowadzeniu modyfikują-

cych substancji, stanowiących mocne zasady Lewis'a (ze względu na ubytek wolnego związku glikolowego w wyniku tworzenia się nieaktywnych polimeryzacyjnie kompleksów glikoalkilowych).

Równocześnie kompleksy związków glikoalkilowych ze słabymi zasadami Lewis'a, na przykład z prostymi eterami, wykazują stosunkowo wysoką aktywność w polimeryzacji etylenu. Oprócz tego, bezpośrednio wprowadzenie trzeciego składnika do całości reakcyjnej może prowadzić również do jego reakcji z kompleksem katalitycznym, już utworzonym ze składników katalizatora, powodując jego rozkład. Tym niemniej niekiedy wprowadzenie niektórych dodatków na przykład 0,1–10,0 % wagowych produktu kondensacji alkilofenolu z 5–10 molami tlenu etylenu, do zawiesiny utworzonej przez $TiCl_4$ i $Al(i-C_4H_9)_3$, prowadzi do pewnego zwiększenia jej aktywności. Jednak ogólnie tego rodzaju sposoby modyfikowania nie są wystarczająco skuteczne, ponieważ prowadzą do niewydajnego zużycia trzeciego składnika i związku glikoorganicznego.

W celu zapobiegania temu, niekiedy jako składniki układów katalitycznych stosuje się donorowo-akceptorowe związki kompleksowe halogenków metali przejściowych z trzecim składnikiem. Na przykład proponowano stosować związki kompleksowe $TiCl_4$, VCl_4 , $VOCl_3$ z prostymi lub złożonymi eterami w mieszaninie z związkami glikoorganicznymi jako katalizatory polimeryzacji α -olefin.

Katalizatory tego typu wykazują aktywność porównywalną z aktywnością lepszych katalizatorów Ziegler'a-Natta. W chwili obecnej znana jest stosunkowo znaczna ilość podobnych układów. Jednakże nieustające badania w tym kierunku, świadczą o niezadowalającej skuteczności proponowanych rozwiązań.

Należy dodatkowo podkreślić, że jednym z istotnych problemów produkcji przemysłowej polimerów przy pomocy znanych katalitycznych układów jest wymywanie z otrzymywanych polimerów resztek katalizatora, obniżających stabilność polimerów.

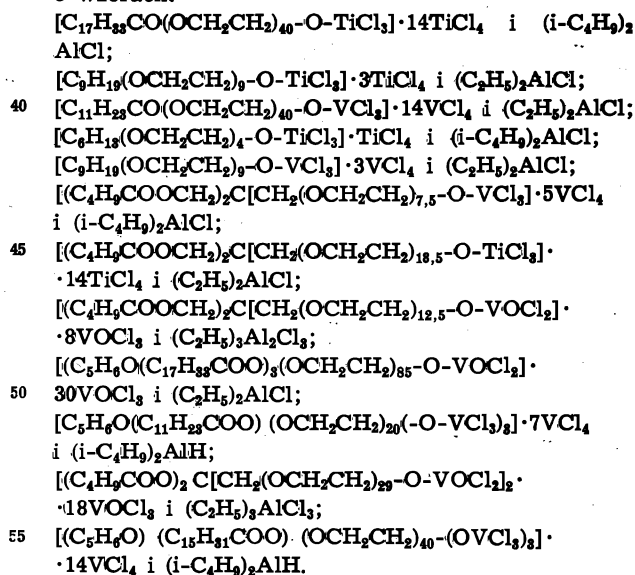
W celu rozwiązania tego problemu stosuje się także rozmaite substancje dodatkowe, tworzące z produktami dezaktywacji katalizatora, związki dające się łatwo usuwać, i tak na przykład do polimeru po zakończeniu polimeryzacji wprowadza się emulsję, sporządzoną na podstawie niejonotwórczych substancji powierzchniowo czynnych. W związku z tym istotny problem stanowi uzyskanie takich dodatków, które łączą w sobie po pierwsze funkcję trzeciego składnika modyfikującego katalizator, a po drugie funkcję dodatku ułatwiającego wymywanie z polimeru resztek katalizatora po polimeryzacji.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie podanych wyżej niedogodności.

Zgodnie z celem wynalazku zagadnienie polega na uzyskaniu modyfikujących ligandów, tworzących ze związkiem metalu o zmiennej wartościowości związki kompleksowe o wysokiej aktywności w procesie polimeryzacji i kopolimeryzacji.

Postawione zagadnienie rozwiązuje katalizator polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, stanowiący układ dwuskładnikowy, składający się z kompleksowego związku metalu o zmiennej wartościowości oraz ze związku glikoorganicznego. Katalizator według wynalazku składa się ze związku kompleksowego, o ogólnym wzorze $(D-O-M-X_{n-1}) \cdot mMX_n$, w którym M oznacza atom metalu o zmiennej wartościowości z grupy 4a lub 5a grupy układu okresowego, X oznacza atom chlorowca lub grupę tlenochlorowcową, n oznacza liczbę odpowiadającą wartościowości metalu M, m oznacza całkowitą liczbę od 1 do 50, D oznacza modyfikujący ligand typu elektronorowego, taki jak eter glikolu polietylenowego z alkoholem jednowodorotlenowym o ogólnym wzorze $R-(O-CH_2OH)_k-OH$, w którym R oznacza grupę $C_6H_{13}-C_6H_{19}$, a k oznacza liczbę 3–9, eter glikolu polietylenowego z alkoholem wielowodorotlenowym o ogólnym wzorze $(R-COOCH_2)_2C[CH_2(OCH_2CH_2)_k-OH]_2$, w którym R oznacza grupę $C_4H_9-C_6H_{13}$, a k oznacza liczbę 2,5–20, ester glikolu polietylenowego z kwasem karboksylowym o określonym wzorze $R-CO(OCH_2CH_2)_kOH$, w którym R oznacza grupę $C_{11}H_{23}-C_{17}H_{35}$, a k oznacza liczbę 10–160, lub ester kwasu karboksylowego z bezwodnikiem sorbitu o ogólnym wzorze 1 przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę $C_{11}H_{23}-C_{17}H_{35}$, a suma $k_1+k_2+k_3$ oznacza liczbę 20–85, oraz ze związku glikoorganicznego, przy czym stosunek molowy związku kompleksowego do związku glikoorganicznego wynosi od 1:1 do 1:50, korzystnie od 1:2 do 1:10.

Niżej podano kilkanaście korzystnych katalizatorów według wynalazku, do polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, stanowiących układ związków o wzorach:



Proponowane katalizatory polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin wykazują umiarkowane niżej zalety.

Zastosowanie jako ligandów eterów glikolu polietylenowego z alkoholem jednowodorotlenowym, a alkoholem wielowodorotlenowym, estrów glikolu polietylenowego z kwasem karboksylowym lub estrów kwasu karboksylowego z bezwodnikiem sorbitu, prowadzi do utworzenia heterogennych związków kompleksowych, których reakcje z alkilogli-

nem w procesie polimeryzacji są łatwe do skontrolowania, co sprzyja podwyższeniu długotrwałości pracy katalizatorów: $[D-O-MX_{n-1}] \cdot mMX_n - AlR_pY_{q-p}$ w porównaniu ze znanymi katalizatorami i w następstwie tego, sprzyja zwiększeniu wydajności polimeru o 1,5–2 razy.

Modyfikujące ligandy D, w katalizatorze według wynalazku są stosunkowo słabymi zasadami Lewisa, dlatego też nie przeszkadzają one alkiłowaniu metalu o przejściowej wartościowości związkami glinoorganicznymi, sprzyjając tworzeniu stosunkowo wysokiej liczby aktywnych ośrodków polimeryzacji i dużej szybkości jej przebiegu.

Katalizatory polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin znanego typu wykazują zwiększoną aktywność w środowisku rozpuszczalników aromatycznych. Jednakże już we wczesnych stadiach procesu polimeryzacyjnego, w tym przypadku, równolegle z polimeryzacją zachodzi również alkiłowanie rozpuszczalników aromatycznych polimeryzujących olefin. Tak więc, podczas polimeryzacji etyleny w benzenie w obecności układu $TiCl_4-(C_2H_5)_4AlCl$ stosunek produktów polimeryzacji do produktów alkiłowania wynosi 0,8 : 1,1.

Zastosowane w katalizatorze według wynalazku modyfikujące ligandy, współdziałają z produktami przejściowymi postaci w katalizatorze, które prowadzą do jego dezaktywacji i przekształcenia w katalizator alkiłowania tłumiąc w ten sposób kationowe kierunki procesu i prowadząc do jego selektywności.

Katalizatory polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, według wynalazku prowadzą do tworzenia się polimerów o dużo wyższym ciężarze cząsteczkowym, ponieważ ligandy omówionego typu koordynując z czynnikami powodującymi przerwanie lub ograniczenie łańcuchów polimerów, zwiększają ich trwałość.

Modyfikujące ligandy, stosowane w katalizatorze według wynalazku, sprzyjają bardziej pełnemu usunięciu resztek katalizatora z polimeru, po zakończeniu polimeryzacji, obniżając dwukrotnie zawartość w porównaniu z zawartością soli w polimerach, otrzymywanych przy stosowaniu zwykłych katalizatorów Zieglera — Natta.

Katalizator według wynalazku jest trwały podczas przechowywania i bardziej stabilny podczas prowadzenia procesu polimeryzacji, natomiast znane składniki katalizatorów polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, a mianowicie halogenki przejściowych metali o wyższej wartościowości (zwłaszcza VCl_4) są nietrwałe podczas przechowywania, a szczególnie na świetle zachodzi ich samorzutny rozpad do halogenków o niższej wartościowości, co znacznie obniża aktywność katalizatora. Wyszczególnione wyżej ulepszenia prowadzą do zwiększenia fizykochemicznych właściwości polimerów, otrzymywanych przy użyciu katalizatorów polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin według wynalazku, a mianowicie gęstości, temperatury topnienia, zakresu płynności przy rozciąganiu, wytrzymałości na rozrywanie, względnego wydłużenia przy zerwaniu.

Osiągnięcie wyżej wyliczonych korzystnych właści-

wości jest niemożliwe przy zastosowaniu znanych katalizatorów polimeryzacji. Nowe katalizatory przygotowuje się, wytwarzając omówione związki kompleksowe metali przejściowych sposobem polegającym na tym, że roztwór związku metalu o wzorze ogólnym MX_n , w którym M oznacza atom metalu o przejściowej wartościowości z grupy 4a i 5a układu okresowego pierwiastków, X oznacza atom chlorowca lub grupę tlenochlorowcową, n oznacza liczbę odpowiadającą wartościowości metalu M, poddaje się reakcji z roztworem substancji D typu elektrodonorowego, takiej jak eter glikolu polietylenowego i alkoholu jednowodorotlenowego o ogólnym wzorze $R-(OCH_2CH_2)_k-OH$, w którym R oznacza grupę C_3H_7- — $C_8H_{19}-$, a k oznacza liczbę 3–9, eter glikolu polietylenowego z alkoholem wielowodorotlenowym o wzorze ogólnym $(R-COOCH_2)_k$, $C[CH_2(OCH_2CH_2)_k-OH]$, w którym R oznacza grupę C_3H_7- — $C_8H_{19}-$, a k oznacza liczbę 2,5–29, ester glikolu polietylenowego z kwasem karboksylowym o ogólnym wzorze $R-CO(OCH_2CH_2)_k-CH_3$, w którym R oznacza grupę $C_{11}H_{23}-$ — $C_{17}H_{35}-$, a k oznacza liczbę 10–160, lub ester kwasu karboksylowego z bezwodnikiem sorbitu, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę $C_{11}H_{23}-$ — $C_{17}H_{35}-$, a suma $k_1+k_2+k_3$ oznacza liczbę 20–85, reakcję prowadzi się w aromatycznym lub zawierającym chlor rozpuszczalniku w atmosferze obojętnej, następnie oddziela się i suszy osad związku kompleksowego. Optymalnym stężeniem MX_n i D w rozpuszczalnikach aromatycznych i zawierających chlor są stężenia 1–5%, a najodpowiedniejszym rozpuszczalnikiem czterochlorek węgla.

Wymieszanie wymienionych składników prowadzi się podczas intensywnego mieszania. Po upływie 1–5 godzin od zmieszania reagujących związków, odsąca się wytrącone stałe osady w strumieniu suchego azotu lub argonu, przemywa rozpuszczalnikiem, aż do usunięcia z nich, niezwiązanych chemicznie składników, suszy się na filtrze próżniowym, po czym rozprowadza się w atmosferze obojętnej w kulistych, szklanych ampułkach i je zatapia.

Całokształt danych analizy elementarnej i spektroskopii w podczerwieni wydzielonych produktów pozwala sądzić, że reakcja modyfikatorów tego typu, będących potencjalnie ligandami, w reakcjach tworzenia kompleksu z halogenkami przejściowych metali, zachodzi w kilku stadiach. Pierwszym etapem przekształceń w tego typu złożonych układach jest tworzenie eterów metali ze względu na obecność krańcowych grup hydroksylowych ligandów, na przykład według schematu 1.

W następnym etapie, wchodzi w reakcję centra reakcyjne zawierające grupę karboksylową (dla oksyetylowanych pochodnych kwasów), na przykład według schematu 2.

I dopiero przy znacznym nadmiarze halogenku przejściowego metalu, przyłącza się on do członów oksyetylenowych, na przykład według schematu 3, przy czym każda cząsteczka MX_n przyłącza się do łańcucha w środkowym z trzech fragmentów oksyetylenowych.

Cel wynalazku można osiągnąć, stosując produk-

ty reakcji eterów glikolu polietylenowego z halogenkami metali przejściowych, utworzone w dowolnym z etapów według schematu 1—3, lecz największy efekt osiąga się w przypadku produktów

zakończonych reakcji według schematu 3. Podstawowe charakterystyki związków kompleksowych tego typu omówiono w podanych niżej tablicach 1—4.

Tablica 1
Charakterystyka związków kompleksowych oksyetylowanego alkoholu nonylowego

Kompleksy	Zabarwienie	Temperatura topnienia °C	Analiza elementarna %							
			znaleziono				obliczono			
			M	C	H	Cl	M	C	H	Cl
$[C_9H_{19}(CH_2CH_2O)_{4,5}-O-TiCl_3] \cdot TiCl_4$	blado- żółte	74—76	14,25	31,25	5,76	—	14,01	31,51	5,40	36,20
$[C_9H_{19}(CH_2-CH_2O)_{5,25}-O-TiCl_3] \cdot TiCl_4$	żółte	82—83	13,02	33,11	6,04	—	13,37	32,58	5,57	34,54
$[C_9H_{19}(CH_2-CH_2O)_{7,2}-O-TiCl_3] \cdot 2TiCl_4$	żółte	86—87	14,89	27,97	4,65	40,48	14,27	28,27	4,83	39,34
$[C_9H_{19}(CH_2-CH_2O)_9-O-TiCl_3] \cdot 3TiCl_4$	żółte	117—118	15,48	25,82	4,65	42,88	15,19	25,64	4,34	42,17
$[C_9H_{19}(CH_2-CH_2O)_{4,5}-O-VCl_3] \cdot VCl_4$	brunatne	65,67	14,33	31,42	5,89	—	14,76	31,26	5,35	35,96
$[C_9H_{19}(CH_2CH_2O)_9-O-VCl_3] \cdot 3VCl_4$	brunatne	74—76	16,31	28,89	4,79	35,45	15,99	28,17	4,39	36,34

Tablica 2
Charakterystyka kompleksów MX_n z eterami glikolu polietylenowego i pentaerytrytu

Kompleksy	Zabarwienie	Temperatura topnienia °C	Analiza elementarna %							
			znaleziono				obliczono			
			M	C	H	Cl	M	C	H	Cl
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{7,5}-O-TiCl_3]_2 \cdot 5TiCl_4$	żółte	93—94	—	25,31	3,84	42,16	15,92	24,25	3,99	41,62
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{10}-O-TiCl_3]_2 \cdot 7TiCl_4$	blado- żółte	96—97	15,80	25,88	4,26	—	16,25	25,29	3,95	45,39
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{12,5}-O-TiCl_3]_2 \cdot 8TiCl_4$	jasno- żółte	92—94	12,15	28,70	5,14	34,98	12,54	29,09	4,49	35,87
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{18,5}-O-TiCl_3]_2 \cdot 14TiCl_4$	oran- żowe	97—98	14,87	22,31	3,88	44,11	15,69	21,83	3,55	45,11
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{29}-O-TiCl] \cdot 18TiCl_4$	jaskrawo- żółte	101—102	14,36	24,17	4,73	42,53	14,58	23,72	3,91	42,21
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{7,5}-O-VCl_3] \cdot 5VCl_4$	brunatne	67—68	14,83	26,04	5,01	—	13,92	25,48	4,59	42,19
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{10}-O-VCl_3]_2 \cdot 7VCl_4$	brunatne	66—67	6,88	30,07	5,43	33,48	7,18	29,18	4,62	34,12
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{12,5}-O-VCl_3]_2 \cdot 8VCl_4$	brunatne	57—58	4,72	30,37	5,58	35,46	5,32	29,18	4,92	35,62
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{18,5}-O-VCl_3] \cdot 14VCl_4$	ciemno- brunatne	67—69	16,46	30,23	5,53	30,28	6,67	29,43	4,96	29,46
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{29}-O-VCl_3] \cdot 19VCl_4$	brunatne	75—76	13,88	—	4,08	—	14,81	22,69	3,74	3,78
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{12,5}-O-VOCl_2]_2 \cdot 8VOCl_2$	czerwono- brunatne	—	18,01	27,48	—	36,20	18,25	27,86	—	36,50
$(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(CH_2CH_2O)_{29}-O-VOCl_2]_2 \cdot 18VOCl_2$	czerwono- brunatne	—	16,27	23,84	—	—	16,78	24,24	—	—

Tablica 3

Charakterystyka kompleksów MX_n z estrami glikolu polietylenowego i kwasu laurynowego, palmitywowego i oleinowego

Kompleksy	Zabarwienie	Temperatura topnienia °C	Analiza elementarna %							
			znaleziono				obliczono			
			M	C	H	Cl	M	C	H	Cl
$[C_{11}H_{23}CO(CH_2CH_2O)_{40}-O-TiCl_3] \cdot 14TiCl_4$	żółte	120—123	14,64	25,00	4,78	—	13,79	24,10	3,98	39,45
$[C_{15}H_{31}CO(CH_2CH_2O)_{40}-O-TiCl_3] \cdot 14TiCl_4$	blado-żółte	145—146	15,28	25,51	5,08	—	14,54	24,77	4,12	42,39
$[C_{17}H_{33}CO(CH_2CH_2O)_{40}-O-TiCl_3] \cdot 14TiCl_4$	żółte	141—143	15,24	24,56	4,78	39,45	14,76	24,10	3,98	40,68
$[C_{11}H_{23}CO(CH_2CH_2O)_{40}-O-VCl_3] \cdot 14VCl_4$	brunatnawe	94—97	15,37	24,06	4,78	36,26	15,20	23,61	3,76	37,12
$[C_{15}H_{31}CO(CH_2CH_2O)_{40}-O-VCl_3] \cdot 14VCl_4$	brunatnawe	102—104	7,21	25,26	4,45	44,41	7,44	25,56	5,20	45,16
$[C_{17}H_{33}CO(CH_2CH_2O)_{40}-O-VCl_3] \cdot 14VCl_4$	brunatnawe	84,86	—	23,71	5,56	42,38	10,76	23,34	5,99	42,35

Tablica 4

Charakterystyka związków kompleksowych MX_n z estrami oksyetylowanego bezwodnika sorbitu
Elementarny skład w %

Kompleksy	Wydajność % w przeliczeniu na MX	Zabarwienie	Analiza elementarna %					
			znaleziono			obliczono		
			M	C	Cl	M	C	Cl
$[(C_5H_9O)(C_{17}H_{33}COO)_3(CH_2CH_2O)_{65}-O-VOCl_2] \cdot 30VOCl_3$	73	czerwono-brunatne	17,61	31,04	38,12	18,20	31,22	38,64
$[(C_5H_9O)(C_{11}H_{25}COO)(CH_2CH_2O)_{20}(OVCl_2)_3] \cdot 7VCl_4$	79	brunatnawe	16,29	22,88	44,04	16,75	23,29	44,21
$[(C_5H_9O)(C_{15}H_{31}COO)(CH_2CH_2O)_{40}(OVCl_2)_3] \cdot 14VCl_4$	68	brunatnawe	15,79	22,60	43,01	16,26	22,74	43,29

Należy zaznaczyć, że związki kompleksowe omawianego rodzaju nie były uprzednio znane.

Modyfikujące ligandy, a mianowicie etery glikolu polietylenowego z alkoholem jednowodorotlenowym, z alkoholem wielowodorotlenowym, a również estry glikolu polietylenowego z kwasem karboksylowym lub estry tego kwasu z bezwodnikami sorbitu są substancjami tanimi i łatwo dostępnymi, a sposób ich przygotowania jest nieskomplikowany i polega na bezpośredniej kondensacji odpowiednich związków z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu, według schematów 4 lub 5, w których m oznacza liczbę grup oksyetylenowych (lub oksypropylenowych) równą 2,5—160. Niektóre charakterystyki wyjściowych ligandów, a mianowicie estrów glikolu polietylenowego z kwasem karboksylowym są przytoczone w podanej niżej tablicy 5, a oksyetylowanych estrów bezwodnika sorbitu w podanej niżej tablicy 6.

Oksyetylowane estry bezwodnika sorbitu otrzymuje się na drodze oksyetylowania estru bezwodnika sorbitu z kwasem karboksylowym według schematu 6.

Katalizator polimeryzacji i kopolimeryzacji według wynalazku; może być przygotowywany zarówno w sposób ciągły jak i nieciągły. Podany niżej przykład I objaśnia bliżej wytwarzanie związku kompleksowego stanowiącego składnik katalizatora dwuskładnikowego według wynalazku.

Przykład I. W kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło w hydraulicznym zamknięciu rtęciowym, rozdzielacz oraz w kran do wprowadzania argonu, w atmosferze obojętnej umieszcza się 7,6 g $TiCl_4$ (0,04 mola) w 150 ml czterochlorku węgla. W temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny dodaje się z rozdzielacza intensywnie mieszając 5,4 g (0,01 mola) oksyetylowanego alkoholu nonylowego $C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_9-OH$ w 120 ml cztero-

Tablica 5

Wybrane charakterystyki estrów glikolu polietylenowego i kwasów tłuszczowych

Nazwa	Wzór chemiczny	Obliczony ciężar czą- steczkowy	Znaleziono %		Obliczono %		Konsystencja, barwa, zapach
			C	H	C	H	
1	2	3	4	5	6	7	8
Polioksy-10-stearynian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$	722	62,81	9,94	63,16	10,25	Woskopodobny, zapach ostry
Polioksy-20-stearynian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	1162	60,00	9,32	59,94	9,81	Substancja stała, zapach słaby, jasnobrunatna
Polioksy-30-stearynian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{OH}$	1602	59,93	9,52	58,43	9,61	Substancja stała, jasnobrunatna, zapach stały
Polioksy-30-walerianian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{OH}$	1422	54,90	9,02	54,85	9,14	Substancja woskopodobna, jasno-beżowa, zapach walerianowy
Polioksy-30-kapronian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{OH}$	1436	54,67	3,92	55,15	9,19	Substancja stała, ciemnoszara, zapach słaby
Polioksy-30-kapronian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{OH}$	1492	56,09	9,20	56,30	9,38	Substancja woskopodobna, jasno-szara, ostry specyficzny zapach
Polioksy-30-laurynian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{OH}$	1520	56,70	9,41	56,77	9,48	Substancja woskopodobna, biała, zapach słaby
Polioksy-30-palmitynian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{OH}$	1576	57,12	9,82	57,86	9,64	Substancja stała, szara, zapach słaby
Polioksy-30-oleinian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{OH}$	1602	58,11	9,49	58,44	9,61	Substancja stała, ciemnobrunatna, zapach bardzo słaby
Polioksy-30-stearynian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{OH}$	2044	56,89	9,14	57,53	9,59	Substancja stała, biała
Polioksy-160-stearynian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{160}\text{OH}$	7324	55,21	8,99	55,38	9,23	Substancja stała, biała

chlorku węgla. Wydzielający się HCl usuwa się, przepuszczając argon i intensywnie mieszając nadal w ciągu 1 godziny.

Tworzący się osad w atmosferze obojętnej umieszcza się w filtrze próżniowym, po odfiltrowaniu osad przemywa się dwukrotnie świeżymi porcjami czterochlorku węgla, po czym suszy się w próżni pod końcowym ciśnieniem 1 mm Hg w temperaturze 20°, a następnie rozprowadza (w strumieniu argonu) do kulistych ampulek szklanych, które się zatapia. Otrzymuje się 11 g (85% wydajności teoretycznej) produktu.

W analogiczny sposób otrzymuje się pozostałe związki kompleksowe, których charakterystyki przytoczono w podanych wyżej tablicach 1–4.

Otrzymane związki kompleksowe w połączeniu z glikoorganicznymi związkami stosuje się jako katalizatory polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin.

Katalizator polimeryzacji i kopolimeryzacji ujawnia swe właściwości podczas badań przeprowadzonych w sposób, szczegółowo objaśniony w podanych niżej przykładach II–XIII.

Przykład II. Do szklanego, próżniowego reaktora o pojemności 0,25 l, zaopatrzonego w mieszadło i w urządzenie, pozwalające na wprowadzenie składników katalizatora, monomeru i rozpuszczalnika, wprowadza się w temperaturze 40°C 100 ml n-heptanu, 0,0936 g $[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{40}-\text{O}-\text{TiCl}_3]$, 14TiCl₄ i 0,3112 g (izo-C₄H₉)₂AlCl, podwyższa się ciśnienie etylenu do 218 mm Hg, co odpowiada jego stężeniu w strefie reakcyjnej 0,026 mola/l.

Polimeryzację prowadzi się w ciągu 1 godziny, po czym proces przerywa się, dodając 25 ml 5% HCl w etanolu i miesza się w ciągu 30 minut.

Polimer wymywa się z pozostałości katalizatora kolejno etanolem i wodą destylowaną i suszy w

Tablica 6

Wybrane charakterystyki estrów oksyetylenowego bezwodnika sorbitu z kwasami tłuszczowymi

Nazwa i oznaczenie skrótowe	Temperatura mętnienia	Graniczne stężenie przy powstawaniu miceli	Równowaga hydrofilowo-lipofilowa
Oksyetylowany anhydrosorbitomonolaurynian-20 (twin-20)	95°	$3 \cdot 10^{-4}$ mol w temp. 30°C	16,7
Oksyetylowany anhydrosorbitomonopalmitynian-40 (twin-40)			15,6
Oksyetylowany anhydrosorbitomonostearynian-60 (twin-60)	76°		14,9
Oksyetylowany anhydrosorbitotrójstearynian-65 (twin-65)			10,5
Oksyetylowany anhydrosorbitomonoleinian-80 (twin-80)	93		15,0
Oksyetylowany anhydrosorbitotrójoleinian-85 (twin-85)			11,0

suszarki próżniowej w temperaturze 40°C. Wydajność polietylenu wynosi 2,5 g, charakterystyczna lepkość w tetraminie w 130° wynosi 1,8, a zawartość soli 0,011%. W tych samych warunkach za pomocą układu $\text{TiCl}_4-(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ otrzymuje się 2,7 g polietylenu, którego graniczna liczba lepkościowa wynosi 1,3, a zawartość soli 0,028%.

Przykład III. W warunkach takich, jak w przykładzie II wprowadza się 0,0337 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9-\text{O-TiCl}_3] \cdot 3\text{TiCl}_4$ i 0,2030 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, 100 ml benzenu i etylen do osiągnięcia ciśnienia 296 mm Hg, co odpowiada jego stężeniu w strefie reakcyjnej 0,03 mola/l. Wydajność polietylenu wynosi 2,9 g, a zawartość soli 0,014%. W tych samych warunkach za pomocą znanego układu $\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ otrzymuje się 0,8 g polietylenu i 1,1 g etylobenzenu (produktu alkilowania benzenu etylenem).

Przykład IV. W warunkach takich, jak w przykładzie III wprowadza się 0,0435 g $[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{O-VCl}_3) \cdot 14\text{VCl}_4$ i 0,2827 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. Otrzymuje się 6,3 polietylenu o granicznej liczbie lepkościowej 8,7.

Przykład V. W warunkach takich, jak w przykładzie III, 0,3017 g $(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ dodaje się do 0,0746 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{O-TiCl}_3] \cdot \text{TiCl}_4$. Otrzymuje się 3,4 g polimeru.

Przykład VI. W warunkach takich, jak w przykładzie III 0,0905 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ dodaje się do 0,03010 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9-\text{O-VCl}_3] \cdot 3\text{VCl}_4$. Otrzymuje się 2,8 g polietylenu o współczynniku $[\eta]=7,9$.

Przykład VII. Do metalowego reaktora próżniowego, termostowanego w temperaturze 40°C, o pojemności 1,0 l wprowadza się 0,8 l świeżo przedestylowanej benzyny, 0,421 g $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_2)_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7,5}-\text{O-VCl}_3] \cdot 5\text{VCl}_4$ i 0,8011 g $(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ oraz etylen do całkowitego ciśnienia 2,5 atm., które utrzymuje się w ciągu całego czasu trwania procesu polimeryzacji. W ciągu 30 minut przerwa się polimeryzację przez wprowadzenie 50 ml etanolu. Polimer wymywa się kolejno alkoholem i wodą destylowaną i suszy w temperaturze 40°C w suszarce próżniowej. Otrzymuje się 128 g polietylenu. Polimer wykazuje następujące własności: graniczna liczba lepkościowa 8,1, gęstość 0,945 g/cm³, temperatura topnienia 130–132°C, zakres płynności przy rozciąganiu 230 kg/cm², wytrzymałość na rozrywanie 370 kg/cm², względnie wydłużenie przy zerwaniu 220%.

Przykład VIII. W warunkach takich, jak w przykładzie III wprowadza się 0,0021 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12,5}-\text{O-TiCl}_3] \cdot \text{TiCl}_4$ i 0,127 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, po wymyciu otrzymuje się 2,8 g wysokocząsteczkowego liniowego polietylenu (zawartość grup metalowych 0,15 na 1000 atomów węgla).

Przykład IX. W warunkach takich, jak w przykładzie III, wprowadza się 0,031 g $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_2)_2\text{C}[(\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12,5}-\text{O-VCl}_3) \cdot 8\text{VCl}_4]$ i 0,11 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Otrzymuje się 3,0 g wielkocząsteczkowego polietylenu o współczynniku $[\eta]=9,2$.

Przykład X. W warunkach takich, jak w przykładzie III, wprowadza się 0,1 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O-VCl}_3] \cdot 30\text{VCl}_4$ i 0,227 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. Otrzymuje się 6,5 g polietylenu o następujących własnościach: $[\eta]=8,7$, $d=0,954$ g/cm³, temperatura topnienia 130–134°C, zakres płynności przy rozciąganiu 220 kg/cm², względne wydłużenie przy rozrywaniu 240%. Polietylen, otrzymywany za pomocą znanego przemysłowego układu $\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (w benzynie) charakteryzuje się następującymi wskaźnikami (odpowiednio): 1,4; 0,940; 124–126; 225; 310.

Przykład XI. W warunkach takich, jak w przykładzie III, 0,674 g $(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ dodaje się do 0,027 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{O-VCl}_3)] \cdot 7\text{VCl}_4$ i otrzymuje się 3,3 g wielkocząsteczkowego liniowego (zawartość grup metylowych 0,2 na 1000 atomów węgla) polietylenu o współczynniku $[\eta]=9,0$.

Przykład XII. W warunkach takich, jak w przykładzie VII, wprowadza się 0,75 g świeżo destylowanej benzyny, 0,7916 g $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{C}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{O-VCl}_3] \cdot 18\text{VCl}_4]$, 1,12 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$ i mieszaninę monomerów etylenu z propylenem (50:50% objętościowych) do osiągnięcia ciśnienia 3 atm. Po zakończeniu polimeryzacji w ciągu 1 godziny i dodaniu 50 ml alkoholu etylowego, większą część rozpuszczalnika odpędza się, a polimer wymywa z pozostałości katalizatora w znany sposób. Otrzymuje się 112 g wysokoelastycznego kopolimeru etylenu z propylenem.

Przykład XIII. W warunkach takich, jak w przykładzie VII, w obecności 0,3860 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{O-VCl}_3] \cdot 14\text{VCl}_4$ i 0,6976 g $(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ doprowadza się mieszaninę monomerów (etylenu z propylenem o składzie 50:50%

objętościowych) do całkowitego ciśnienia 2,5 atm. Po upływie 1 godziny polimeryzację przerywa się, dodając 50 ml alkoholu etylowego z polimeru wymywa się pozostałości katalizatora wodą destylowaną. Otrzymuje się 14 g wysokoelastycznego kopolimeru etyleny z propylenem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, stanowiący układ dwuskładnikowy, składający się z kompleksowego związku metalu o zmiennej wartościowości w połączeniu ze związkiem glikoorganicznym, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o ogólnym wzorze $(D-O-MX_{n-1}) \cdot mMX_n$, w którym M oznacza atom metalu o zmiennej wartościowości z grupy 4a lub 5a układu okresowego pierwiastków, X oznacza atom chlorowa lub grupę tlenochlorowcową, n oznacza liczbę odpowiadającą wartościowości metalu M, m oznacza liczbę całkowitą 7–50, a D, oznacza modyfikujący ligand typu elektrodonorowego, taki jak eter glikolu polietylenowego z alkoholem jednowodorotlenowym o ogólnym wzorze $R-(OCH_2CH_2)_k-OH$, w którym R oznacza grupę $C_6H_{13}-C_9H_{19}$, a k oznacza liczbę 3–9, eter glikolu polietylenowego z alkoholem wielowodorotlenowym o ogólnym wzorze $(R-COOCH_2)_2C[CH_2(OCH_2CH_2)_k-OH]_2$, w którym R oznacza grupę $C_4H_9-C_6H_{13}$, a k oznacza liczbę 2,5–29, ester glikolu polietylenowego z kwasem karboksylowym o ogólnym wzorze $R-CO(OCH_2CH_2)_kOH$, w którym R oznacza grupę $C_{11}H_{23}-C_{17}H_{35}$ a k oznacza liczbę 10–160, lub ester kwasu karboksylowego z bezwodnikiem sorbitu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę $C_{11}H_{23}-C_{17}H_{35}$, a suma $k_1+k_2+k_3$ stanowi liczbę 20–85, oraz ze związku glikoorganicznego, przy czym stosunek molowy związku kompleksowego do związku glikoorganicznego wynosi od 1:1 do 1:50, korzystnie od 1:2 do 1:10.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[C_{17}H_{33}CO(CH_2CH_2O)_{40}-O-TiCl_3] \cdot 14TiCl$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(i-C_4H_9)_2AlH$.

3. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_9-O-TiCl_3] \cdot 3TiCl_4$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(C_2H_5)_2AlCl$.

4. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[C_{11}H_{23}CO(OCH_2CH_2)_{40}-O-VCl_3] \cdot 14VCl_4$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(C_2H_5)_2AlCl$.

5. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_9-O-TiCl_3] \cdot TiCl_4$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(i-C_4H_9)_2AlCl$.

6. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[C_9H_{19}(OCH_2CH_2)_9-O-VCl_3] \cdot 3VCl_4$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(C_2H_5)_2AlCl$.

7. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(OCH_2CH_2)_{7,5}-O-VCl_3] \cdot 5VCl_4$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(i-C_4H_9)_2AlCl$.

8. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH(OCH_2CH_2)_{10,5}-O-TiCl_3] \cdot 14TiCl_3$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(C_2H_5)_2AlCl$.

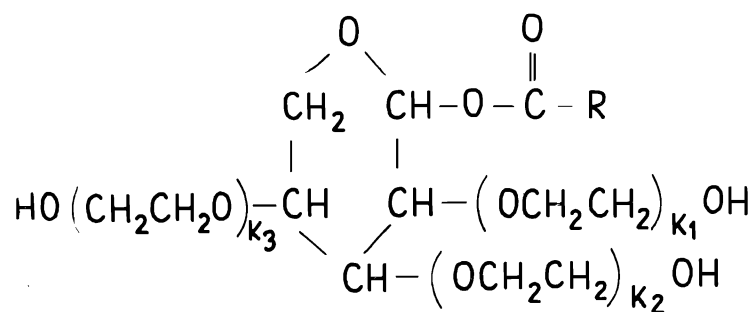
9. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[(C_4H_9COOCH_2)_2C[CH_2(OCH_2CH_2)_{12,5}-O-VCl_2] \cdot 8VOCl_3$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$.

10. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[(C_5H_9O(C_{17}H_{33}COO)_8(OCH_2CH_2)_{85}-O-VCl_2] \cdot 30VOCl_3$ i związku glikoorganicznego $(C_2H_5)_2AlCl$.

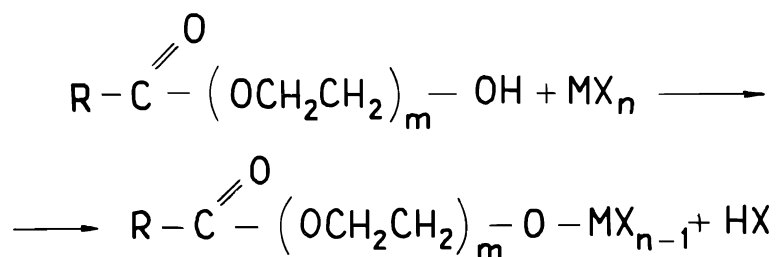
11. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[(C_5H_9O(C_{11}H_{23}COO)(OCH_2CH_2)_{20}-O-VCl_3] \cdot 7VCl_4$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(i-C_4H_9)_2AlH$.

12. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[(C_4H_9COO)_2C[CH_2(OCH_2CH_2)_{25}-O-VCl_2] \cdot 18VOCl_3$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(C_2H_5)_3AlCl_3$.

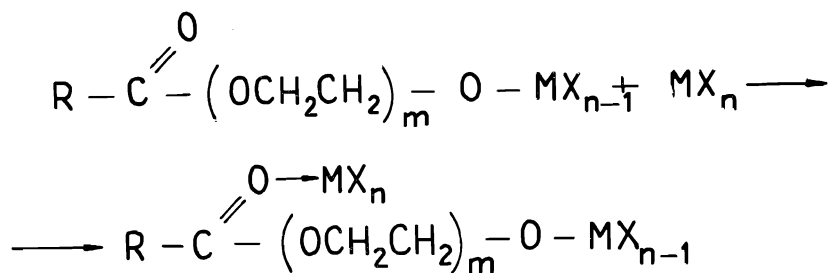
13. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się ze związku kompleksowego o wzorze $[(C_5H_9O)(C_{15}H_{31}COO)(OCH_2CH_2)_{40}-O(VCl_3)_3] \cdot 14VCl_4$ i związku glikoorganicznego o wzorze $(i-C_4H_9)_2AlH$.



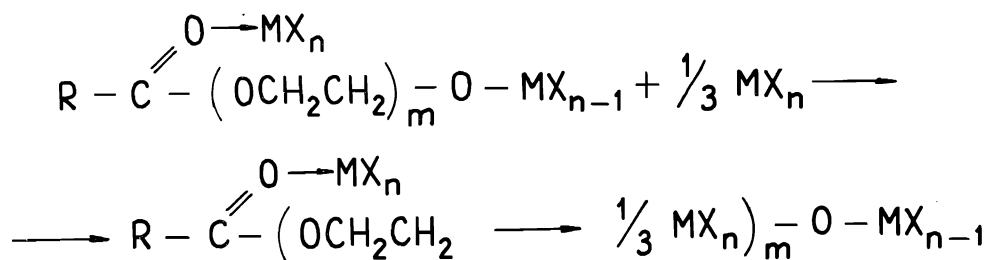
Wzór 1



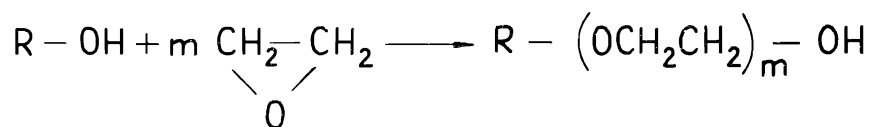
Schemat 1



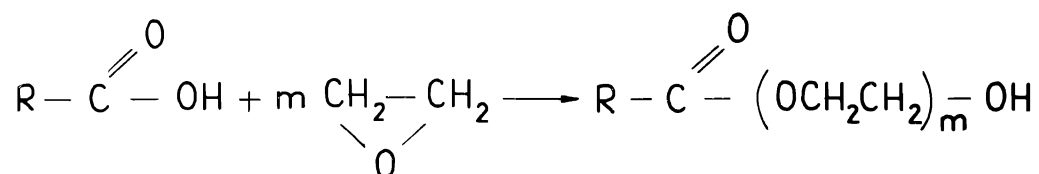
Schemat 2



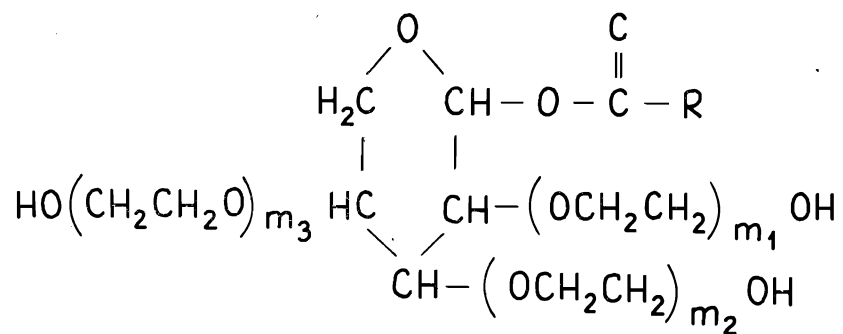
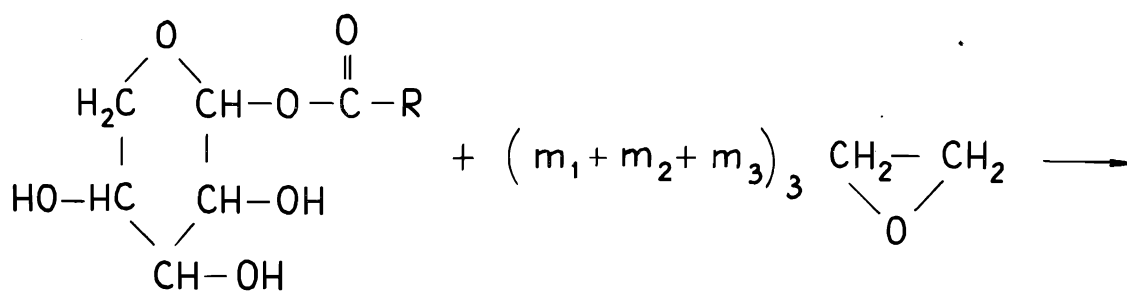
Schemat 3



Schemat 4



Schemat 5



Schemat 6