



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221804

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 15 01 79
(21) (PV 313-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 01 03 78
(22042/78) Japonsko
(40) Zveřejněno 15 09 82
(45) Vydáno 15 07 85

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/76
C 08 F 10/04

(72) Autor vynálezu

TANAKA TAKAO, IZUMI-SHI, OSAKA-FU, ASANUMA TADASHI, IZUMI-SHI,
OSAKA-FU, SHIOMURA TETSUNOSUKE, TAKAISHI-SHI, OSAKA-FU a ITO AKIRA,
YOKOHAMA-SHI, KANAGAWA-KEN (Japonsko)

(73) Majitel patentu

MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC., CHIYODA-KU, TOKIO, JAPONSKO

(54) Způsob stereospecifické polymerace α -olefinů

Stereospecifické polymerace alfa-olefinů se provádějí za použití katalyzátoru sestávajícího z aktivované titanové sloučeniny získané uvedením rozmělněného produktu halogenidu hořečnatého a aromatické orthokarboxylové kyseliny do styku s halogenidem titanu, organohlinitou sloučeninou a sloučeninou odevzdávající elektron. Tímto způsobem se získají alfa-olefinové polymery vysoké stereospecificity s vysokou polymerační aktivitou.

Vynález se týká způsobu stereospecifické polymerace alfa-olefinů.

Je známo, a nyní se provádí v obchodním měřítku, že alfa-olefiny, jako propylen a buten, se polymerují za přítomnosti tak zvaného Ziegler-Natta katalyzátoru obsahujícího chlorid titanitý a organohlinitou sloučeninu, aby se vytvořil stereospecifický poly-alfa-olefin.

Dosud byly vyvíjeny metody používající titanovou složku Ziegler-Natta katalyzátoru na nosiči ke zlepšení katalytické účinnosti a obecně se používají pro polymeraci etylenu. V případě polymerace alfa-olefinů, jako propylen a butenu, se nemůže získat použitelný, krystalický polymer dokud nemá polymerní řetěz isotaktickou strukturu, ve které se alkylové skupiny, jako metyl nebo etyl, stereospecificky regulují. Proto se nemohou katalyzátory zlepšené pouze v polymerační aktivitě v případě polymerace etylenu považovat za použitelný katalyzátor pro polymeraci alfa-olefinů a proto je regulace stereospecificity polymeru důležitým úkolem.

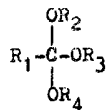
Proto byl zajištěn způsob, ve kterém se přidává sloučenina odevzdávající elektron jako třetí složka ke směsi titanové složky nosičového typu mající titanovou sloučeninu uloženou na halogenidu hořečnatém a organohlinitou sloučenině, čímž se zlepší stereospecifita polymeru.

Například uveřejňuje britský patent č. 1 387 890 katalyzátory obsahující směs halogenidu titanu, organohlinitou sloučeninu a sloučeninu odevzdávající elektron, směs halogenidu titanu se připraví rozmělněním halogenidu hořečnatého s halogenidem titanu nebo rozmělněním komplexu halogenidu titanu a sloučeniny odevzdávající elektron společně s halogenidem hořečnatým.

Tyto katalyzátory jsou však stále nedostatečné, pokud se týká polymerační aktivity a krystalinity získaných polymerů.

Předmětem vynálezu je zajistit způsob stereospecifické polymerace alfa-olefinů, získání polymerů vysoké stereospecificity s vysokou polymerační aktivitou. Dalším předmětem vynálezu je zajistit titanovou složku nosičového typu jako katalyzátor, zajištění poly-alfa-olefinů se zlepšenou polymerační aktivitou a stereospecificitou.

Způsob stereospecifické polymerace alfa-olefinů za použití katalyzátoru sestávajícího z titanové sloučeniny uložené na nosiči, 1 až 500 molů organohlinitou sloučeniny a 0,5 až 200 molů sloučeniny odevzdávající elektron, vztaheno k jednomu atomu Ti titanové sloučeniny se vyznačuje tím, že jako titanová sloučenina na nosiči se použije aktivovaná titanová sloučenina získaná rozmělněním halogenidu hořečnatého a esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny vzorce



kde R_1 je aromatický uhlovodíkový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku a R_2 , R_3 a R_4 , které mohou být stejné nebo rozdílné, značí alifatický uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku,

a uvedením rozmělněného produktu do styku s halogenidem titanu.

Halogenid hořečnatý, který se může použít při přípravě titanové složky nosičového typu, je s výhodou v podstatě bezvodý halogenid hořečnatý a zejména je výhodný chlorid hořečnatý.

Jako estery aromatické orthokarboxylové kyseliny, se mohou použít deriváty esterů orthobenzoové kyseliny nebo orthonaftové kyseliny. Příkladem těchto sloučenin je metyl-orthobenzoát, etylorthobenzoát, metylorthotolulylát, etylorthotolulylát, etylorthoanisát a propylorthoanisát.

Ve způsobu podle vynálezu se použijí estery aromatické orthokarboxylové kyseliny, za použití esterů alifatické orthokarboxylové kyseliny se nemůže dosáhnout žádných účinků, jak ukázáno ve srovnávacím příkladu 3. Množství esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny není omezeno, je však výhodné množství 0,05 až 0,3 molu na 1,0 molu halogenidu hořečnatého.

Pro přípravu aktivované titanové složky katalyzátoru se nejprve vytvoří práškovitý produkt kombinací halogenidu hořečnatého a esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny.

V tomto případě se může použít místo odděleného přidávání každé složky předem připravený reakční produkt halogenidu hořečnatého s esterem aromatické orthokarboxylové kyseliny.

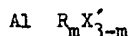
Rozmělnění na prášek se může provádět ve vakuu nebo v atmosféře inertního plynu a mělo by se provádět v podstatě za nepřístupu kyslíku a vlhkosti. Podmínky nejsou nijak omezené, avšak obecně je teplota v rozmezí 0 až 80 °C. Doba rozmělnění závisí na typu rozmělnění, ale normálně se pohybuje v rozmezí 2 až 100 hod.

Dále se uvede takto získaný práškovitý produkt do styku s halogenidem titanu. Příkladem halogenidu titanu, který se může použít, je chlorid titaničitý, bromid titanitý a podobně. Zejména je výhodný chlorid titaničitý.

Tento kontakt se provádí vhodně suspenzí výše uvedeného práškovitého produktu v halogenidu titanu nebo jako roztoku v inertním rozpouštědle, při teplotě v rozmezí 0 až 135 °C a potom oddělením pevné látky, dále sušením nebo odstraněním volného halogenidu titanu promýváním inertním rozpouštědlem, aby se získala aktivovaná titanová složka katalyzátoru. Inertním rozpouštědlem se rozumí alifatické, alicyklické nebo aromatické uhlovodíky nebo jejich směsi.

Podle vynálezu se smíchá výše získaná aktivovaná titanová složka s organohlinitou sloučeninou a sloučeninou odevzdávající elektron, aby se vytvořil katalyzátor vysoké účinnosti pro polymeraci alfa-olefinů.

Organohlinitá sloučenina, která se může použít, má obecný vzorec



kde R je uhlovodíkový zbytek, X' je alkoxylová skupina, vodík nebo atom halogenu a m je 1,5 až 3,0.

Typické příklady zahrnují trietylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-iso-butylaluminium, tri-n-hexylaluminium, dietylaluminium-monochlorid, dietylaluminiumhydrid, dietylaluminiummetoxid a další. Mohou se použít samotné nebo ve směsi. Molární poměr organohlinité sloučeniny k titanu aktivované titanové složky není omezen, avšak výhodné rozmezí je 1 až 500.

Sloučeniny odevzdávající elektron, které se mohou použít, zahrnují sloučeniny obsahující fosfor, kyslík nebo dusík. Sloučenina obsahující fosfor se může vyjádřit obecným vzorcem



kde Z_1 je vodík, uhlovodíkový zbytek, aminoskupina nebo alkylaminoskupina, Y_1 je kyslík nebo síra a m je 0 až 3.

Sloučenina obsahující kyslík se může vyjádřit vzorcem

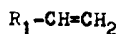


kde Z_2 a Z_3 je uhlovodíkový zbytek nebo společně mohou tvořit kruh a k je 1 až 3.

Příkladem sloučeniny obsahující dusík jsou aminy nebo jejich deriváty. S výhodou se použijí jako sloučeniny odevzdávající elektron estery organické kyseliny a estery aromatické orthokarboxylové kyseliny mající výše uvedený vzorec. Typickým příkladem esteru organické kyseliny je metylmravenčan, etylacetát, amylacetát, metylakrylát, metylmetakrylát, metylbenzoát, etylbenzoát, metyltoluylát, metylanisát a další.

Sloučenina odevzdávající elektron se může uvést do styku s dalšími složkami v jakoukoliv dobu během přípravy katalyzátoru. Sloučenina odevzdávající elektron se může také přidat při provádění polymerace alfa-olefinů. Obecně se sloučenina odevzdávající elektron přidá po styku aktivované titanové složky s organohlinitou sloučeninou, aktivovaná titanová složka se přidá po styku organohlinité sloučeniny se sloučeninou odevzdávající elektron, organohlinité sloučenina se přidá po styku aktivované titanové složky se sloučeninou odevzdávající elektron nebo se všechny tři složky přidají současně. Je zejména výhodné, když se část nebo všechna sloučenina odevzdávající elektron přidá při kontaktu aktivované titanové složky s organohlinitou sloučeninou při polymeraci polymerizovatelných monomerů. Množství sloučeniny odevzdávající elektron je s výhodou v rozmezí 0,1 až 0,5 molu na 1,0 mol organohlinité sloučeniny. Když množství přesáhne 0,5 molu, sníží se náhle polymerační aktivita bez dalšího zvýšení stereospecificity.

Vynález se může aplikovat na homopolymeraci nebo kopolymeraci alfa-olefinů obecného vzorce



kde R_1 je alkylová skupina s 1 až 10 atomy uhlíku, nebo kopolymeraci výše uvedeného alfa-olefinu s etylenem.

Příkladem alfa-olefinu je propylen, buten-1, hexen-1, 4-metylpenten-1 a podobně.

Polymerace podle vynálezu se může provádět běžným způsobem za použití obvyklých podmínek. Polymerační teplota je obecně v rozmezí 0 až 100 °C, s výhodou 20 až 90 °C a tlak je v rozmezí normálního tlaku až 4,90 MPa, s výhodou v rozmezí normálního tlaku až 3,92 MPa.

Při polymerační reakci se může použít rozpouštědlo jako alifatický, alicyklický nebo aromatický uhlovodík nebo jejich směs, například propan, butan, pentan, hexan, heptan, cyklohexan, benzen, toluen nebo jejich směsi.

Také se může použít bloková polymerace za použití kapalných monomerů jako rozpouštědla.

Nebo se může provádět polymerační reakce v plynné fázi, kde se plynné monomery přímo uvádějí do styku s katalyzátorem bez použití rozpouštědla.

Molekulová hmotnost polymerů vyrobených způsobem podle vynálezu se mění v závislosti na způsobu reakce, druhu katalyzátoru a podmínkách polymerace. Molekulová hmotnost se však může případně regulovat přidáním, například vodíku, alkylhalogenidu a dialkylzinku do reakčního systému.

Vynález bude dále objasněn v následujících příkladech a srovnávacích příkladech.

Příklad 1

a) 20,0 g chloridu hořečnatého a 6 ml metylorthobenzoátu se naplní pod dusíkovou atmosférou do vibračního mlýna vybaveného hrncem o vnitřním objemu 600 ml, ve kterém je umístěno 80 ocelových kuliček o průměru 12 mm a provádí se rozmělnění po dobu 20 hodin.

10 g takto získaného práškovitého produktu a 200 ml chloridu titaničitého se naplní do 300 ml baňky s kulatým dnem a míchá se 2 hodiny při 80 °C a potom se dekantuje.

Poté se po sedminásobném promývání, které spočívá v 30minutovém míchání s 200 ml n-heptanu při teplotě místnosti a potom dekantaci, přidá dalších 200 ml n-heptanu, aby se získala kaše aktivované titanové složky. Část kaše se odebere na vzorek a analyzuje po odpaření n-heptanu. Obsah titanu aktivované titanové složky byl 1,50 % hmot.

b) 1,01 n-heptanu, 0,1 g výše uvedené aktivované titanové složky, 0,375 ml triisobutylaluminia, 0,18 ml dietylaluminiumchloridu a 0,08 ml metylorthobenzoátu se naplní v dusíkové atmosféře do autoklávu z nerezavějící oceli o kapacitě 3,0 l. Po odsátí plynného dusíku z autoklávu pomocí vakuové vývěvy se uvádí plynný vodík, až je parciální tlak 0,0098 MPa a potom se uvádí propylen, až je tlak par 0,196 MPa. Autokláv se zahřeje a po 5 minutách se zvýší vnitřní teplota na 70 °C.

Polymerace pokračuje jednu hodinu při 70 °C, zatímco se uvádí propylen, aby se tlak udržoval při 0,49 MPa.

Po ochlazení autoklávu se nezreagovaný propylen profoukne a obsah se odstraní, filtruje a suší při 60 °C za sníženého tlaku.

Získá se 85,4 g bílého práškovitého polypropylenu. Limitní viskozitní číslo (135 °C, tetralin): 1,98; sytná hmotnost: 0,33 g/ml; extrakční zbytek polymeru s vroucím n-heptanem (a dále označováno jako "prášek II"): 92,7 %.

Na druhé straně se získá 4,8 g polymeru rozpustného v n-heptanu. Poměr extrakčního zbytku polymeru s vroucím n-heptanem k celkovému polymeru (dále označováno jako "celek II") je 87,8 %.

Polymerační aktivita katalyzátoru v tomto příkladě byla 60 kg/g.Ti.h (rychlost tvorby polymeru na gram aktivovaného titanu za hodinu).

Srovnávací příklad 1 a 2

Za použití 26,4 g chloridu hořečnatého a 3,6 g chloridu titaničitého se připraví titanová složka rozmělněním stejným způsobem jako v příkladu 1a).

Polymerace se opakuje stejným způsobem jako v příkladu 1b) s rozdílem, že se použije 0,2 g výše získané titanové složky, 0,1 ml triethylaluminia a etylbenzoátu jako třetí složky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 3

Podle postupu popsaného v příkladu 1a) se získá titanová složka mající obsah titanu 2,5 hmot. % rozmělněním 20 g chloridu hořečnatého a 6 ml etylorthoacetátu a potom reakcí s chloridem titaničitým a následujícím promytím s n-heptanem.

Za použití výše uvedené titanové složky, 0,375 ml triisobutyluminia, 0,18 ml dietylaluminiumchloridu a 0,08 ml metylorthobenzoátu se provádí polymerace stejným způsobem jako v příkladu 1b) po dobu 2 hodin. Polypropylen se však vůbec nezískal.

Srovnávací příklad 4

Titanová složka o obsahu titanu 3,0 hmot. % se připraví rozmělněním 23,6 g chloridu hořečnatého a 6,4 g komplexu chlorid titaničitý-etyl-benzoát způsobem podle příkladu 1a).

Za použití výše uvedené titanové složky a 0,1 ml trietylaluminia se provádí polymerace stejným způsobem jako v příkladu 1b).

Po 2hodinové polymeraci se získá 110 g práškovitého polypropylenu.

Prášek II:	70,3 %
Limitní viskozitní číslo:	1,80
Sypná hmotnost:	0,22 g/ml

Na druhé straně se získá 30,5 g nekrystalického polypropylenu z filtrátu.

Celek II.	55,0 %
Polymerační aktivita:	11,7 kg/g Ti.h
Výtěžek polymeru:	23,4 kg/g Ti

Srovnávací příklad 5

Podle postupu z příkladu 1a) se získá titanová složka o obsahu 1,21 hmot. % titanu rozmělněním 24,7 g chloridu hořečnatého a 5,3 g etylbenzoátu a potom reakcí s chloridem titaničitým a následujícím promytím s n-heptanem.

Za použití 0,20 g výše uvedené získané titanové složky a 0,07 ml trietylaluminia se provádí polymerace stejným způsobem jako v příkladu 1b) po dobu 2 hodin. Získá se 218 g práškovitého polypropylenu a 25 g polypropylenu rozpustného v n-heptanu.

Prášek II:	95 %
Sypná hmotnost:	0,28 g/ml
Limitní viskozitní číslo:	1,98
Polymerační aktivita:	51 kg/g Ti.h
Celek II:	85,2 %

T a b u l k a 1

Srovnávací příklad číslo	Etylbenzoát g	Doba polymerace h	Práškovitý polypropylen g	Nekryštalický polypropylen výtěžek g	Aktivita kg/g Ti	Výtěžek kg/g Ti	Celek II %	Limitní viskozitní číslo	Sypná hmotnost g/ml
1	0,02	2	62	5	5,6	11,2	83,2	1,55	0,20
2	0,05	2	30	3	2,8	5,5	82,8	1,71	0,22

P ř í k l a d 2

Za použití složky katalyzátoru získané v příkladu 1a) se provádí polymerace stejným způsobem jako v příkladu 1b) s rozdílem, že se použije etylbenzoát místo metylorthobenzoátu jako třetí složka přidávaná při polymeraci.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

P ř í k l a d 3 až 6

Aktivovaná titanová složka se připraví za použití různých esterů aromatické orthokarboxylové kyseliny místo metylorthobenzoátu, který se použil pro přípravu aktivované titanové složky v příkladu 1a).

Za použití takto získané aktivované titanové složky se provádí polymerace propylenu stejným způsobem jako v příkladu 1b).

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

P ř í k l a d 7

Za použití 0,1 g aktivované titanové složky získané v příkladu 1a), 0,1 ml etylbenzoátu a 0,3 ml dietylaluminiummetoxidu se provádí polymerace stejným způsobem jako v příkladu 1b).

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Př. č.	Aktivovaná Ti složka	Ti obsah hmot. %	Organohlinité sloučeniny			Třetí složka		Doba polymerace h	Výtěžek g	Aktivita kg/g Ti h	Celek II %	Limitní viskozitní číslo	Sypná hmotnost g/ml
	ortho-1, estery)		typ	množství ml	typ	množství ml	typ	množství ml					
2	metyl-ortho-benzoát	1,50	triisobutyl-aluminium	0,375	dietyl-aluminium-chlorid	0,24	etyl-benzoát	0,14	1,0	63	89,7	1,73	0,31
3	etyl-ortho-benzoát	1,34	triisobutyl-aluminium	0,375	dietyl-aluminium-chlorid	0,18	metyl-ortho-benzoát	0,08	1,0	62	88,7	1,68	0,33
4	metyl-ortho-toluylát	1,33	triisobutyl-aluminium	0,375	dietyl-aluminium-chlorid	0,24	etyl-benzoát	0,14	1,0	59	89,1	1,87	0,29
5	etyl-ortho-toluylát	1,27	dietyl-aluminium-hydrid	0,5	dietyl-aluminium-chlorid	0,24	etyl-benzoát	0,14	1,0	55	89,3	1,75	0,28
6	etyl-ortho-anisát	1,56	triisobutyl-aluminium	0,8	-	-	etyl-benzoát	0,14	1,0	60	88,2	2,0	0,31
7	metyl-ortho-benzoát	1,50	dietyl-aluminium-etoxyd	0,30	-	-	etyl-benzoát	0,1	1,0	65	89,2	1,98	0,28

1) Estery aromatické orthokarboxylové kyseliny přidané pro přípravu aktivované Ti složky

Příklad 8 a 9

Za použití aktivované titanové složky získané v příkladu 1a) se polymerace provádí stejným způsobem jako v příkladu 1b) s výjimkou, že se mění poměry složek katalyzátoru.

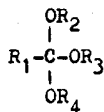
Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Př. č.	Aktivovaná Ti složka mg	Dietyl-aluminium-chlorid	Metyl-toluylát	Trietyl-aluminium	Aktivita kg/g Ti h	Celek II %	Sypná hmotnost g/ml	Limitní viskozitní číslo
8	30	0,24	0,12	0,20	130	86,1	0,36	2,01
9	300	0,03	0,01	0,02	21	89,9	0,36	1,86

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stereospecifické polymerace alfa-olefinů za použití katalyzátoru sestávajícího z titanové sloučeniny uložené na nosiči, 1 až 500 molů organoflinité sloučeniny a 0,5 až 200 molů sloučeniny odevzdávající elektron, vztaženo k jednomu atomu Ti titanové sloučeniny, vyznačený tím, že jako titanová sloučenina na nosiči se použije aktivovaná titanová sloučenina získaná rozmělněním halogenidu hořečnatého a esteru aromatické orthokarboxylové kyseliny vzorce



kde R_1 je aromatický uhlovodíkový zbytek se 6 až 12 atomy uhlíku a R_2 , R_3 a R_4 , které mohou být stejné nebo rozdílné, značí alifatický uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, a uvedením rozmělněného produktu do styku s halogenidem titanu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako halogenid hořečnatý se použije chlorid hořečnatý.