



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.12.74 (P. 176161)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978

MKP B01j 11/84
C08f 1/56
C08f 3/10

Int. Cl.² C08F 4/42
C08F 4/02
C08F 10/06

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Maria Nowakowska, Hanna Maciejewska, Maria
Uhniat, Kazimierz Nikiel, Sylwester Chybowski,
Władysław Wawak, Czesław Dolasiński, Roman
John, Tadeusz Zawada, Małgorzata Kasprzak,
Jolanta Pacha, Maria Rubaj

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób polimeryzacji propylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji propylenu prowadzony w obecności metaloorganicznego kompleksu katalitycznego utworzonego ze związków glikoorganicznych i chlorków metali grupy I lub II układu okresowego pierwiastków oraz związku tytanu.

Znane są różne katalizatory metaloorganiczne do niskociśnieniowej polimeryzacji olefin; zawierają one zazwyczaj chlorowcowy związek tytanu lub wanadu oraz związki glikoorganiczne. Tak na przykład dla otrzymania polipropylenu stosuje się kompleks katalityczny składający się z fioletowego trójkloru tytanu i związku glikoorganicznego.

W zależności od rodzaju i ilości grup alkilowych związku glikoorganicznego użytego w kompleksie otrzymuje się polipropylen o różnym stopniu uporządkowania budowy przestrzennej. Zastosowanie Al Et_3 wraz z TiCl_3 powoduje powstanie z dużą szybkością polipropylenu o niskim stopniu krystaliczności, określanym jako % udział polimeru nierozpuszczalnego we wrzącym heptanie. Chlorek dwutyloglinowy jest mniej aktywny w kompleksie z TiCl_3 od trójetiloglinu, ale prowadzi do uzyskania produktu o stosunkowo wysokim stopniu krystaliczności 90—92%.

Dwuchlorki alkiloglinowe wraz z TiCl_3 są nieaktywne w procesie polimeryzacji propylenu. Aktywność ich można zwiększyć przez stosowanie związków typu zasad Levisa jak na przykład aminy, etery, fosfiny, sole oniove.

2

Seskwihalogenki alkiloglinowe w połączeniu z TiCl_3 są mało efektywnymi katalizatorami w procesie polimeryzacji propylenu.

Z belgijskiego opisu patentowego 594407 wiadome jest, że aktywność i stereospecyficzność katalizatora składającego się z trójkloru tytanu i seskwihalogenku alkiloglinowego można zwiększyć przez dodatek takich związków organicznych jak aminy, etery lub tioetery, które to związki mogą wiązać kompleksowo składową dwuchlorowcową seskwihalogenku. Prawdopodobnie w ten sposób zostaje zniesione wymienione inhibitujące działanie dwuchlorowcowego, przez co monohalogenek może bez przeszkód działać jako składnik katalizatora.

Według opisu patentowego PRL Nr 52686 prowadzi się stereospecyficzną polimeryzację propylenu w obecności katalizatora, który zawiera związek metaloorganiczny metalu drugiej podgrupy lub trzeciej grupy i chlorowcowy związek metalu czwartej, piątej lub szóstej podgrupy układu okresowego pierwiastków oraz związki tworzące kompleksy. W procesie tym stosuje się katalizator zawierający dwuchlorowcowy monoalkiloglinowy, fioletowy trójklorek tytanu i eter o wzorze $\text{R}_1\text{—OR}_2$, w którym R_1 oznacza alkil lub aryl a R_2 alkil, aryl, aryloalkil lub alaryl, przy czym eter i dwuchlorowcowy monoalkiloglinu stosuje się w stosunku molowym 0,65—2,5.

Reakcję polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 0—250 °C pod ciśnieniem 1—100 atmosfer, ko-

rzystnie w temperaturze 30—100 °C i ciśnieniu 1—20 atmosfer w obojętnym rozcieńczalniku korzystnie węglowodorowym, jak w heksanie, heptanie, cykloheksanie, benzynie lub benzenie.

W skład układu katalitycznego wchodzi α , γ lub δ — fioletowy trójdychlorek tytanu ewentualnie w obecności innego halogenku metalu.

Trójdychlorek tytanu otrzymuje się przez reakcję czterochloru tytanu z nadmiarem dwuhalogenku monoalkiloglinowego w temperaturze 20—120 °C i może być stosowany w formie mieszaniny bez wydzielenia.

Jako dwuhalogenek monoalkiloglinowy stosuje się chlorek, bromek lub jodek z rodnikiem alkilowym, zawierającym 1—12 atomów węgla.

Stężenie fioletowego trójdychloru tytanu w procesie polimeryzacji wynosi 2—20 moli na 1 litr rozcieńczalnika, podczas gdy stosunek molowy dwuhalogenku monoalkiloglinowego do fioletowego trójdychloru tytanu wynosi 5—0,5, a stosunek molowy eteru do dwuhalogenku monoalkiloglinowego wynosi 0,95—1,5.

Otrzymane według tego sposobu polimery zawierają w przeważającej części polimery izotaktyczne — to jest w ilości powyżej 95%.

Celem wynalazku było znalezienie odpowiedniego jakościowego i ilościowego składu kompleksu katalitycznego szczególnie aktywnego dla procesu polimeryzacji propylenu w kierunku otrzymania produktów o wysokim stopniu krystaliczności.

Stwierdzono, że prowadząc polimeryzację propylenu wobec kompleksu katalitycznego utworzonego z odpowiednio uaktywnionego seskwichloru alkiloglinowego i trójdychloru tytanu można otrzymywać z dużą wydajnością produkty o wysokim stopniu krystaliczności powyżej 94%.

Sposobem według wynalazku prowadzi się proces polimeryzacji propylenu w obecności układu katalitycznego utworzonego z trójdychloru tytanu i produktu reakcji seskwichloru etyloglinowego z halogenkami metali grupy I i II układu okresowego i/lub produktów polimeryzacji cyklicznego tlenku propylenu lub etylenu.

Stosunek molowy seskwichloru etyloglinowego do halogenków metali I, lub II grupy układu okresowego wynosi 1,25—2,5:1 a stosunek molowy związku glinoorganicznego do $TiCl_3$ wynosi 0,5—3:1.

Natomiast polimeryczne tlenki cykliczne wprowadza się wtedy, jeżeli chce się otrzymać polimer o szczególnie wysokim stopniu krystaliczności powyżej 96%, przy czym stosunek molowy polimeru cyklicznego tlenku etylenu lub tlenku propylenu w odniesieniu do związku glinoorganicznego wynosi 0,05—0,5:1.

Polimeryzację prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym korzystnie w węglowodorach nasyconych jak heksanie, heptanie lub cykloheksanie, względnie w benzynie w temperaturze 25—120 °C pod ciśnieniem 1—70 atmosfer.

Polimeryzację prowadzi się w znany sposób przez wprowadzenie propylenu w żądanych warunkach temperatury i ciśnienia do obojętnego ciekłego

go rozcieńczalnika, w którym obecny jest katalizator stosowany według wynalazku lub najpierw rozcieńczalnik nasycy się propylenem a następnie dodaje katalizator.

Sposobem według wynalazku prowadzi się polimeryzację propylenu metodą periodyczną lub ciągłą z dużą wydajnością 1800—2800 g polipropylenu/g Ti a otrzymany produkt charakteryzuje się wysokim stopniem krystaliczności powyżej 94%.

Przykład I. Do odtlenionego przy pomocy suchego azotu autoklawu o pojemności 0,5 l, zaopatrzonego w mieszkadło wprowadza się w atmosferze azotu 240 ml oczyszczonego i osuszonego heptanu. Zawartość autoklawu podgrzewa się do temperatury 50 °C i nasycy propylenem, poczym wprowadza się 6,2 mmola zawiesiny kompleksu katalitycznego wytworzonego w następujący sposób.

Do szklanej kolby trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszkadło, chłodnicę zwrotną i termometr, po dokładnym usunięciu śladów powietrza wprowadza się w strumieniu oczyszczonego azotu 260 ml oczyszczonego heptanu, 0,374 mola suchego drobnosprószkowanego fluorku sodu i następnie 0,15 mola seskwietylchloroglinu w postaci roztworu 0,45% w heptanie. Przy intensywnym mieszanu całość ogrzewa się do temperatury 60 °C, a następnie utrzymuje się tę temperaturę przez 12 godzin, po czym wyłącza się mieszkadło i ogrzewanie a mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez 12 godzin do odstania. Roztwór z nad osadu w ilości 15 ml miesza się z 6,2 mmola $TiCl_3$; otrzymując po 10 minutach mieszania strumieniem azotu zawiesinę kompleksu katalitycznego, którą wprowadza się do autoklawu.

Następnie autoklaw dopełnia się propylenem do ciśnienia 6 atmosfer. Reakcji polimeryzacji propylenu towarzyszy wydzielanie się ciepła reakcji, które odbiera się przeponowo chłodzeniem wodnym. W czasie polimeryzacji utrzymuje się stałą temperaturę 60 °C i ciśnienie 6 atmosfer. Po 1 godzinie polimeryzację przerywa się dodatkiem 50 ml metanolu. Wydzielony osad odsacza się i suszy w temperaturze 85 °C. Otrzymuje się 8 g produktu.

W celu określenia stopnia krystaliczności, otrzymany polipropylen ekstrahuje się wrzącym n-heptanem w ciągu 1 godziny. Procentowa zawartość polipropylenu nierozpuszczającego się we wrzącym heptanie określa stopień krystaliczności produktu, który wynosi 95% wagowych. Lepkość istotna produktu wynosi 4,2.

Przykład II. Polimeryzację propylenu prowadzi się w warunkach podanych w przykładzie I, przy czym do przygotowanej zawiesiny kompleksu katalitycznego wprowadza się 0,2 mmola polimeru tlenku propylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 290. Otrzymuje się 82g polipropylenu, charakteryzującego się wysokim stopniem krystaliczności = 96,2%, lepkością istotną = 2,8 i ciężarem nasypowym 420 g/l.

Przykład III. Polimeryzację propylenu prowadzi się w warunkach podanych w przykładzie I przy czym do przygotowania zawiesiny kompleksu katalitycznego stosuje się 6,2 mmola $TiCl_3$ z dodat-

kiem 0,2 mmola polimeru tlenku etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 180 i 15 ml roztworu związku glinoorganicznego otrzymanego w reakcji seskwitylochloroglinu z fluorkiem sodu metodą opisaną w przykładzie I.

W wyniku otrzymuje się polipropylen w ilości 75 g o stopniu krystaliczności 96,4%, lepkości istotnej = 2,7 i ciężarze nasypowym 450.

Przykład IV. Polimeryzację propylenu prowadzi się w aparaturze i sposobem jak w przykładzie I wobec zawiesiny kompleksu katalitycznego wytworzonego z 5 mmoli TiCl_3 i z 12 ml roztworu będącego produktem reakcji, 0,18 mola seskwitylochloroglinu i 10 g CaF_2 w 250 ml heksanu.

Po 2 godzinach polimeryzacji propylenu prowadzonej w temperaturze 60 °C pod ciśnieniem 3 atmosfer otrzymuje się 95 g produktu o ciężarze nasypowym 390 g/l i lepkości istotnej = 4,1. Stopień krystaliczności polipropylenu wynosi 95,1%.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób polimeryzacji propylenu prowadzony w obecności metaloorganicznego kompleksu katalitycznego utworzonego na bazie związków glinoorganicznych i związków tytanu w rozpuszczalnikach organicznych, **znamienny tym**, że polimeryzację propylenu prowadzi się wobec kompleksu katalitycznego utworzonego z trójdłorku tytanu i produktu reakcji seskwitylochloroglinu z halogenkami metali grupy I i II układu okresowego pierwiastków i/lub produktów polimeryzacji cyklicznego tlenku propylenu lub etylenu, przy czym stosunek molowy seskwitylochloroglinu do halogenków metali wynosi 1,25—2,5:1, stosunek molowy związku glinoorganicznego do TiCl_3 wynosi 0,5—3:1, stosunek molowy polimeru tlenku cyklicznego do związku glinoorganicznego wynosi 0,05—0,5:1 a proces polimeryzacji prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 25°—120 °C pod ciśnieniem do 70 atmosfer.