

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236676
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 12 07 82

(21) (PV 5316-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 07 81
(81/14.813) Francie

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 15 02 87

(51) Int. Cl.³

C 08 F 4/76

C 08 F 4/64

C 08 F 10/02

(72)

Autor vynálezu

LE BRASSEUR GENEVIEVE, BULLY LES MINES (Francie)

(73)

Majitel patentu

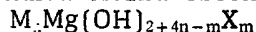
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A., PARIS LA DEFENCE
(Francie)

(54) Homogenní katalyzátor pro homopolymeraci ethylenu a kopolymeraci ethylenu

1

2

Homogenní katalyzátor pro homopolymeraci ethylenu a kopolymeraci ethylenu s α -olefiny, obsahující alespoň jeden přechodový kov zvolený ze skupiny zahrnující kovy IVa až VIa skupiny periodického systému prvků, hořčík a alespoň jeden halogen, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje katalyticky účinnou složku obecného vzorce

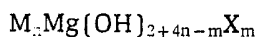


ve kterém M znamená přechodový kov ze skupiny zahrnující kovy IVa až VIa skupiny periodického systému prvků, s výhodou titan a vanad, R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, X znamená halogen, n je větší nebo rovno 0,05 a menší nebo rovno 0,6 a m je větší než 0 a menší než n + 1, a případně alespoň jeden aktivátor zvolený ze skupiny zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů I. a III. skupiny periodického systému prvků, přičemž atomový poměr kovu uvedeného aktivátoru k přechodovému kovu je roven 0,1 až 100. Dále je zahrnut způsob výroby tohoto katalyzátoru.

Vynález se týká homogenního katalyzátoru pro homopolymeraci ethyleny a kopolymeraci ethyleny s α -olefiny, obsahující alespoň jeden přechodový kov ze skupiny zahrnující kovy IVa až VIa skupiny periodického systému prvků, hořčík a alespoň jeden halogen. Vynález se rovněž týká způsobu výroby tohoto katalyzátoru. Tento katalyzátor má oproti obdobným katalyzátorům vyšší katalytickou účinnost.

Francouzský patentový spis č. 2 324 652 popisuje přípravu pevné složky, určené pro přípravu polymeračních katalyzátorů, uvedením do styku sloučeniny titanu s pevným halogenačním produktem, získaným reakcí halogenidu organické kyseliny s alkoholátem hořečnatým, přičemž atomový poměr halogen/Mg + Ti je vyšší než 2. Uvedený halogenační produkt obsahuje Lewisovu bázi, například ester vytvořený reakcí halogenidu organické kyseliny s alkoholátem hořečnatým. Sloučenina titanu může být přidána během reakce hořečnaté sloučeniny s halogenidem organické kyseliny. Atomový poměr Ti/Mg je vyšší než 1. Tímto způsobem získaný katalyzátor má jen průměrnou katalytickou účinnost.

Výše uvedený nedostatek nemá homogenní katalyzátor pro homopolymeraci ethyleny a kopolymeraci ethyleny s α -olefiny, obsahující alespoň jeden přechodový kov zvolený ze skupiny zahrnující kovy IVa až VIa skupiny periodického systému prvků, hořčík a alespoň jeden halogen, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje katalyticky účinnou složku obecného vzorce



ve kterém M znamená přechodový kov ze skupiny zahrnující kovy IVa až VIa skupiny periodického systému prvků, s výhodou titan a vanad, R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, X znamená halogen, n je větší nebo rovno 0,05 a menší nebo rovno 0,6 a m je větší než 0 a menší než n + 1, a popřípadě jeden aktivátor zvolený ze skupiny zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů I. až III. skupiny periodického systému prvků, přičemž atomový poměr kovů uvedeného aktivátoru k přechodovému kovu je roven 0,1 až 100.

Homogenní katalyzátor podle vynálezu s výhodou jako aktivátor obsahuje ethylaluminiumchlorid.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby výše uvedeného katalyzátoru, jehož podstata spočívá v tom, že se uvede do styku v přítomnosti inertního rozpouštědla alkoholát hořečnatý obecného vzorce $Mg(OR)_2$ a alespoň jeden alkoholát přechodového kovu obecného vzorce $M(OR)_x$, kde R má výše uvedený význam a x znamená maximální valenci přechodového kovu M, v takových množstvích, že atomový poměr M/Mg je roven 0,05 až 0,6, a při teplotě mezi 20 °C a teplotou varu inertního rozpouštědla po

dobu 1 až 6 hodin, načež se k reakční směsi přidá při teplotě 0 až 30 °C alespoň jeden halogenid organické kyseliny obecného vzorce $R'COX$, kde X má výše uvedený význam a R' znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, v takovém množství, že atomový poměr X/Mg + M je nižší než 1, reakční směs se zahřívá na teplotu mezi 30 °C a teplotou varu inertního rozpouštědla po dobu nezbytnou k tomu, aby uvedená reakční směs již neobsahovala v roztoku ani halogen ani přechodový kov, načež se odstraní vytvořený alkylester obecného vzorce $R'COOR$, kde R a R' mají výše uvedený význam.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou použije halogenid organické kyseliny $R'COX$, ve kterém X znamená chlor.

Výhodou vynálezu je, že jestliže atomový poměr halogen/Mg + Ti během reakce mezi halogenidem organické kyseliny a směsí alkoholátu hořečnatého a alkoholátu přechodového kovu je nižší než 1, jestliže poměr M/Mg v získaném katalyzátoru je nejvýše roven 0,6 a jestliže se ester vytvořený reakcí mezi halogenidem organické kyseliny a směsí alkoholátů odstraní z vytvořeného produktu, potom má získaný katalyzátor výrazně zlepšenou katalytickou účinnost.

Je zřejmé, že přechodovým kovem M může být titan, vanad, zirkon, chrom nebo směs těchto přechodových kovů. V případě použití těchto kovů je index n součtem pro jednotlivé atomy kovů. Halogenem X může být fluor, chlor, brom, jod nebo směs těchto prvků. Také v tomto posledně uvedeném případě se index m vztahuje k součtu pro jednotlivé atomy halogenů.

Alkoholáty hořčíku a přechodového kovu jsou s výhodou zvoleny ze skupiny zahrnující methylát, ethylát, n-propylát a isopropylát. Skupiny R jak alkoholátu hořečnatého, tak i alkoholátu přechodového kovu mohou být stejné nebo odlišné. Halogenem v halogenidu organické kyseliny obecného vzorce $R'COX$ je fluor, chlor, brom nebo jod, s výhodou chlor.

Inertní rozpouštědlo je zvoleno ze skupiny zahrnující alifatické a cykloalifatické nasycené uhlovodíky, jako hexan, heptan a oktan a jejich rozvětvené nebo nerozvětvené cyklické isomery. S výhodou má toto rozpouštědlo teplotu varu vyšší, než je teplota varu esteru nebo esterů $R'COOR$ vytvořených během reakce halogenidu organické kyseliny se směsí alkoholátů. Eliminaci esteru nebo esterů je možno provést destilací tak, že se uvedené rozpouštědlo zachová v reakčním prostředí.

Halogenid organické kyseliny je s výhodou zředěn rozpouštědlem, které je například identické s rozpouštědlem použitým při uvedení do styku výše uvedených alkoholátů, a to ještě předtím, než je přidán ke směsi alkoholátů. Doba zahřívání reakční směsi na teplotu mezi 30 °C a teplotou varu

inertního rozpouštědla, nezbytná k tomu, aby kapalná fáze uvedená reakční směsí již neobsahovala v roztoku ani halogen ani přechodový kov, je zpravidla rovna 1 až 3 hodinám.

Vytvořený alkylester může být odstraněn promytím získaného produktu pomocí rozpouštědla; s výhodou se ester odstraní destilací, případně za sníženého tlaku.

Homogenní katalyzátor podle vynálezu je použitelný při polymeraci olefinů, zejména ethyleny, přičemž obsahuje ještě alespoň jeden aktivátor zvolený ze skupiny zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů I. až III. skupiny periodického systému v takovém množství, že atomový poměr kovu uvedeného aktivátoru k přechodovému kovu je roven 0,1 až 100. Aktivátory jsou zejména zvoleny ze skupiny zahrnující trialkylhlinitky, halogendialkylhlinitky, alkylsiloxalany (například alkylsiloxalany popsané ve francouzském patentovém spisu číslo 2 324 652) a alkylaluminoxany.

Aktivace katalyzátoru může být provedena in situ v polymeračním reaktoru. Tato aktivace může být rovněž provedena předběžně. V tomto případě je výhodné provádět aktivaci ve dvou etapách. V první etapě se katalyzátor a aktivátor uvedou do styku při nízké teplotě a zpravidla v přítomnosti rozpouštědla, jakým je například nasycený alifatický nebo cykloalifatický uhlovodík, v takových vzájemných množstvích, že atomový poměr kovu aktivátoru a přechodového kovu katalyzátoru je roven 0,1 až 10. Získaný produkt se potom výhodně stabilizuje pomocí nenasyčeného uhlovodíku obsahujícího

ciho například 6 až 12 atomů uhlíku v molárním poměru vzhledem k přechodovému kovu předběžně aktivovaného katalyzátoru mezi 1 a 10. V druhé etapě se k předběžně aktivovanému katalyzátoru přidá dodatek aktivátoru, a to buď před polymerací, nebo až v polymeračním reaktoru.

Příklad 1 až 5

Tyto příklady se týkají výroby homogenního katalyzátoru podle vynálezu.

V reaktoru vybaveném regulovaným vyhříváním a chlazením a míchadlem se v 600 mililitrů methylcyklohexanu suspenduje 114 g ethylátu hořečnatého a množství ethylátu titanu $Ti(OC_2H_5)_4$ (vyjádřené v gramech) uvedené v následující tabulce. Tato směs se potom zahřívá za míchání pod zpětným chladičem k varu po dobu 3 hodin. Potom se k reakční směsi přidá při teplotě 30 °C množství acetylchloridu (vyjádřené v gramech) uvedené rovněž v následující tabulce a zředěné 3-násobným objemem ještě zahřívá na teplotu 40 °C po dobu 3 hodin. Rozpouštědlová fáze již neobsahuje ani chlor, ani titan. Vytvořený ethylacetát se oddestiluje za atmosférického tlaku a úbytek methylcyklohexanu způsobený oddestilováním ethylacetátu se kompenzuje přidávkou čerstvého rozpouštědla. Získá se jemná suspenze mající vzhled homogenního krému. Tato suspenze se použije jako taková pro přípravu katalyzátoru. Alikvotní část suspenze se odebere a vysuší pro elementární analýzu, umožňující vypočítat indexy m a $M/n + 1$ uvedené v následující tabulce.

Příklad	$Ti(OC_2H_5)_4$ (g)	CH_3COCl (g)	n	$m/n + 1$
1	122	119	0,5	0,95
2	122	55	0,5	0,5
3	68,5	51	0,3	0,5
4	18,2	21	0,08	0,25
5	18,2	80,5	0,08	0,95

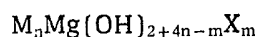
Katalyzátory získané podle příkladů 1 až 5 mohou být aktivovány v suspenzi v reakčním prostředí jejich přípravy pomocí ekvimolekulární směsi triethylhlinitku a chlorodiethylhlinitku v roztoku v rozpouštědle přidaném pomalu tak, aby teplota nepřestou-

pila hodnotu 35 °C a v takovém množství, že atomový poměr $Al/Ti + Mg$ je roven 8.

Získaná suspenze se stabilizuje pomocí hexenu v molárním poměru hexen/ Ti rovném 2 při teplotě 30 °C a tvoří takto katalyzátor podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Homogenní katalyzátor pro homopolymeraci ethyleny a kopolymeraci ethyleny s α -olefiny, obsahující alespoň jeden přechodový kov zvolený ze skupiny zahrnující kovy IVa až VIa skupiny periodického systému prvků, hořčík a alespoň jeden halogen, vyznačený tím, že obsahuje katalyticky účinnou složku obecného vzorce



ve kterém M znamená přechodový kov ze skupiny zahrnující kovy IVa až VIa skupiny periodického systému prvků, s výhodou titan a vanad, R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, X znamená halogen, n je větší nebo rovno 0,05 a menší nebo rovno 0,6 a m je větší než 0 a menší než $n + 1$, a případně alespoň jeden aktivátor zvolený ze skupiny zahrnující hydridy a or-

ganokovové sloučeniny kovů I. až III. skupiny periodického systému prvků, přičemž atomový poměr kovu uvedeného aktivátoru k přechodovému kovu je roven 0,1 až 100.

2. Homogenní katalyzátor podle bodu 1, vyznačený tím, že jako aktivátor obsahuje ethylaluminiumchlorid.

3. Způsob výroby homogenního katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že se uvede do styku v přítomnosti inertního rozpouštědla alkoholát hořčnatý obecného vzorce $Mg(OR)_2$ a alespoň jeden alkoholát přechodového kovu obecného vzorce $M(OR)_x$, kde R má výše uvedený význam a x znamená maximální valenci přechodového kovu M, v takových množstvích, že atomový poměr M/Mg je roven 0,05 až 0,6, a při teplotě mezi 20 °C a teplotou varu inertního rozpouštědla

po dobu 1 až 6 hodin, načež se k reakční směsi přidá při teplotě 0 až 30 °C alespoň jeden halogenid organické kyseliny obecného vzorce $R'COX$, kde X má výše uvedený význam a R' znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, v takovém množství, že atomový poměr $X/Mg + M$ je nižší než 1, reakční směs se zahřívá na teplotu mezi 30 °C a teplotou varu inertního rozpouštědla po dobu nezbytnou k tomu, aby uvedená reakční směs již neobsahovala v roztoku ani halogen ani přechodový kov, načež se odstraní vytvořený alkylester obecného vzorce $R'COOR$, kde R a R' mají výše uvedený význam.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se použije halogenidu organické kyseliny $R'COX$, ve kterém X znamená chlor.