



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 320

(B 1)

(11)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 12 79
(21) PV 8931-79

(51) Int. Cl.³ C 08 F 4/78
C 08 F 4/58
C 08 F 4/52

(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 31 06 82

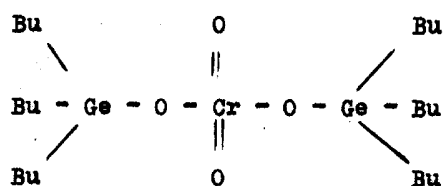
(75) Autor vynálezu BOČEK VLADIMÍR dr. ing.,
FIALA ZDENĚK RNDr.,
GHEORGHIU MIHNEA ing., CSc.,
POLOUČEK EDUARD prom. chem., BRNO
KLIKORKA JIŘÍ prof. dr. ing.,
HANDLÁŘ KAREL ing.,
HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc.,
NÁDVORNÍK MILAN ing. CSc., PARDUBICE

(54) Katalyzátory pro polymeraci a kopolymeraci 1-olefinů a způsob jejich výroby

Vynález se týká katalyzátorů používaných při výrobě polyetylenů v plynné fázi. Katalyzátor dle vynálezu umožňuje přípravu polymeru odlišnými mechanickými vlastnostmi než dosavadní nosičové katalyzátory na bázi sloučenin chromu. Účinku se dosahuje použitím bis trialkylgermylů kyseliny chromové s alkyly obsahujícími 1 až 12 uhlíkových atomů. Katalyzátor se připraví tak, že na aktivovaný anorganický nosič se nanesou bis (trialkylgermyl) estery kyseliny chromové a produkt se nechá zreagovat s metalorganickou sloučeninou hliníku.

Vynález se týká katalyzátorů pro polymeraci 1-olefinů pomocí katalyzátorů na bázi chromu.

Je známa příprava katalyzátorů pro polymeraci a kopolymeraci 1-olefinů založených na esterech kyseliny chromové jako je bis(trifenylsilyl) chromát (Fr. 1,397.167 a Fr. 1,479.829) nebo bis (trifenylstannyl) chromát (US 3,876.554). V popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 202 629 je popsán způsob přípravy dosud neznámého esteru kyseliny chromové a sice bis (tri-n-butylgermyl) chromátu, jehož složení odpovídá strukturnímu vzorci



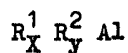
a který na rozdíl od bis (trialkylsilyl) chromátů, jež často samovolně explodují, je stálý.

Nyní bylo zjištěno, že lze připravit vysoce aktivní katalyzátor pro polymeraci a kopolymeraci 1-olefinů, jako reakční produkt bis (trialkylgermyl) esteru kyseliny chromové naneseného na anorganický nosič a kokatalyzátoru typu metalorganické sloučeniny hliníku.

Předmětem vynálezu je katalyzátor pro polymeraci a kopolymeraci 1-olefinů na bázi reakčního produktu sloučenin chromu nanesených na kysličník křemičitý nebo hlinitý o měrném povrchu 100 až 1000 m²/g a kokatalyzátorů, kterými jsou metalorganické sloučeniny hliníku R_x¹ R_y² Al, kde R¹ je alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy, R² je alkoxy^{na atom}l s 1 až 6 uhlíkovými atomy, x je 1 až 3, y je 0 až 2 v poměru 1 až 50 atomů hliníku chromu, přičemž sloučeninami chromu jsou bis trialkylgermyl estery kyseliny chromové, kde alkylový řetězec může obsahovat 1 až 12 uhlíkových atomů.

Dále je předmětem vynálezu způsob přípravy těchto katalyzátorů, při kterém se na anorganický nosič aktivovaný při teplotě 470 až 1170 K nanese 0,05 až 6 hmotnostních % bis (trialkylgermyl) esteru kyseliny chromové a produkt se nechá zreagovat s metalorganickou sloučeninou hliníku.

Postupuje se tím způsobem, že na žáruvzdorný nosič jako je silika, alumina, silika-alumina, případně kysličník zirkoničitý, kysličník thoričitý s měrným povrchem 100 až 1000 m²/g, aktivovaný při teplotě 470 až 1170 K v proudu vzduchu a dusíku po dobu 1 až 100 hodin, se nanese vhodným způsobem 0,1 až 6 hmotnostních % bis (trialkylgermyl) chromátu. Nanesení chromové složky možno provést impregnací nebo adsorpcí roztoku, s výhodou způsobem popsaným v ČSAO 175.151. Jako rozpouštědla lze použít uhlovodíky alifatické, cykloalifatické a aromatické, které nereagují s uvedenými estery. Nejvýhodnější kokatalyzátory jsou metalorganické sloučeniny hliníku obecného vzorce



kde R^1 je alkyl s počtem uhlíků 1 až 6 a R^2 značí alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku. Koeficient x může mít hodnotu 1 až 3 a koeficient y hodnotu 0 až 2. Lze předpokládat, že jako katalyzátory by byly použitelné další sloučeniny hliníku s delšími alkylovými nebo alkoxylovými řetězci, případně obsahující i halogeny.

Kokatalyzátory redukuje germyl estery kyseliny chromové a dávají vzniknout aktivním centřům, schopným polymerovat 1-olefiny.

Molární poměr kokatalyzátoru k esteru se může pohybovat v širokém rozmezí, vyjádřeno poměrem Al/Cr, od 0,5 do 50, s výhodou od 3 do 18. Reakce kokatalyzátoru s chromovou složkou na nosiči probíhá i za nízkých teplot velice rychle. Je výhodné pracovat v rozmezí teplot 20 až 70 a působení redukčního činidla limitovat na 30 až 60 minut, i když se nevylučuje působení v desítkách hodin.

Redukcí získaná suspenze katalyzátoru se může přímo použít k polymeraci 1-olefinů v prostředí rozpouštědla, nebo se rozpouštědlo použité na přípravu katalyzátoru dekantuje a odpařením zbytku se získá katalyzátor v práškovité podobě, který je vhodný pro polymeraci v plynné fázi.

S katalyzátory takto připravenými lze polymerovat a kopolymerovat 1-olefiny již za laboratorní teploty, výhodnější však je pracovat v oblasti od 80 °C do bodu tání polymeru, což má pozitivní vliv především na odvod reakčního tepla a zvýšení výkonu objemové hodnoty reaktoru.

Dalším technologicky významným faktorem je pracovní tlak v polymeračním reaktoru. Polymerační aktivita katalyzátoru je úměrná tlaku monomeru a při polymeraci v plynné fázi vyšší tlak příznivě ovlivňuje také přestup tepla a výkon reaktoru za jednotku času. Pracovní tlak se může pohybovat v širokém rozmezí od 0,1 do 10 MPa, s výhodou se polymeruje v rozmezí 1,0 - 2,0 MPa.

Výhodou katalyzátoru dle vynálezu proti stávajícím katalyzátorům je to, že poskytuje polymery a kopolymery s odlišnými mechanickými vlastnostmi, což umožňuje další aplikace polyetyleny vyrobeného pomocí nosičových katalyzátorů.

Vynález osvětlí následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklad 1

Silika s měrným povrchem $258 \text{ m}^2/\text{g}$, objemu pórů $1,62 \text{ ml/g}$ se podrobí aktivaci v proudu suchého vzduchu při teplotě 630°C po dobu 5 hodin a v proudu čistého dusíku po dobu 4 hodin. Po vychlazení na laboratorní teplotu v proudu dusíku se takto aktivovaná silika převede do nádoby s míchadlem naplněné z poloviny isopentanem, vyhřeje se na 40°C a přidá se odvážené množství bis (tri-n-butylgermyl)-chromátu v takovém množství, aby koncentrace chromu v hotovém katalyzátoru činila 0,3 %. Po 4 hodinovém míchání, v jehož průběhu dochází k chemisorpci esteru na nosič, se přidá vypočtené množství dietyloxyaluminia aby poměr $\text{Al} : \text{Cr}$ v systému byl roven 9 a ještě 30 minut se míchá. Po usazení pevné složky se odtáhne čistá kapalina a vzniklý katalyzátor se při 50°C vysuší v proudu čistého dusíku.

Polymerační aktivita tohoto katalyzátoru se stanoví polymeračním testem v plynné fázi s etylenem jako monomerem. Do zcela suchého a kyslíku prostého reaktoru se vloží vzorek katalyzátoru zastavený ve skleněné ampulce, reaktor se vyhřeje na 50°C a pak se dusík nahradí etylenem. Za tlaku 0,2 MPA se banička s katalyzátorem rozbije, čímž se zahájí polymerace. Nato se přidá 0,2 MPA vodíku jako regulátoru molekulové hmotnosti polymeru a etylenem se zvýší tlak v reaktoru na 2,0 MPA. Současně se zvýší teplota v plášti reaktoru z 50 na 90°C . Za těchto podmínek se polymeruje po dobu 4 hodin. Po vypuštění monomeru se z reaktoru vyjme 130 g práškovitého polymeru, který se po stabilizaci 0,1 % antioxidačního stabilizátoru použije ke zkouškám. Přehled naměřených hodnot je uveden v tabulce 1, kde jsou porovnány s hodnotami nalezenými u polymeru připraveného za stejných podmínek, ale s katalyzátorem, na jehož přípravu bylo použito bis (trifenylsilyl) chromátu (BTFSCH). Z uvedených hodnot vyplývá, že katalyzátor připravený z bis (tri-n-butylgermyl) chromátu (BTBGCH) poskytuje polymer, který má i při nižším indexu toku užší distribuci a lepší mechanické vlastnosti, což je důležité pro řadu průmyslových aplikací.

Tabulka 1: Vlastnosti PE připravených na katalyzátorech na bázi silylchromátu a germylchromátu

vlastnost polymeru	katalyzátor	
	z BTFSCH	z BTBGCH
index toku $IT_{2,1}$ g/10 min.	0,94	0,56
index roku IT_{23} g/10 min.	66,6	34,0
index toku $IT_{2,1} / IT_{23}$	70,9	60,7
specifická hmotnost d kg/m^3	962,4	961,6
extrahevatelné podíly %	2,1	1,4
pevnost v tahu σ_k MPa	30,0	30,0
pevnost v tahu σ_p MPa	17,1	24,5
rázová pevnost kJ/m^2	149,4	219,6
protažení délková %	140	847
M_w	184 000	167 000
M_n	7 600	11 500
M_w / M_n	24	15

Příklad 2

Katalyzátor připravený způsobem popsáným v příkladu 1 se použije k polymeraci plynné směsi sestávající z 90 objemů etylenu, 5 objemů vodíku a 5 objemů n-buten-1. Polymeruje se při 90 °C za celkového tlaku 2,0 MPa po dobu 4 hodin. Získá se takto 120 g kopolymeru, který je charakterizován tavnými indexy $IT_{2,1} = 0,66$ a $IT_{23} = 37,7$.

Příklad 3

Připraví se katalyzátor způsobem popsáným v příkladu 1 jen s tím rozdílem, že se použije takové množství dietyloxyaluminia, aby poměr Al : Cr byl roven 50.

Polymeračním testem provedeným s tímto katalyzátorem za podmínek popsanych v příkladu 1 se získá 80 g práškovitého polyetyleny s indexem toku $IT_{2,1} = 1,3$ a obsahem extrahovatelných podílů 6,2 %.

Příklad 4

Připraví se katalyzátor způsobem popsáným v příkladu 1 jen s tím rozdílem, že jako metalorganickou sloučeninu hliníku použijeme triisobutylaluminium v takovém množství, aby poměr Al : Cr odpovídal 9.

S tímto katalyzátorem se provede polymerační test za podmínek uvedených v příkladu 1. Získá se 140 g práškovitého polymeru, u něhož byl stanoven index toku $IT_{2,1} = 0,2$ a $IT_{23} = 16,2$.

Příklad 5

Připraví se katalyzátor způsobem popsáným v příkladu 1 jen s tím rozdílem, že se místo bis (tri-n-butylgermyl) esteru kyseliny chromové použije bis (tri-n-octylgermyl) esteru kyseliny chromové. Octylesteru se použije takové množství, aby obsah Cr na hotovém katalyzátoru byl 0,3 %. S tímto katalyzátorem se provede polymerační test za podmínek uvedených v příkladu 1. Získá se polymer s vyšším tavným indexem ve srovnání s produktem připraveným v příkladu 1.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Katalyzátor pro polymeraci a kopolymeraci 1-olefinů na bázi reakčního produktu sloučenin chromu nanesených na kysličník křemičitý nebo hlinitý o měrném povrchu 100 až 1000 m^2/g a kokatalyzátorů, kterými jsou metalorganické sloučeniny hliníku $R_x^1 R_y^2 Al$, kde R^1 je alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy, R^2 je alkoxy s 1 až 6 uhlíkovými atomy, x je 1 až 3, y je 0 až 2, v poměru 1 až 50 atomů hliníku na atom chromu, vyznačený tím, že sloučenina chromu je bis (trialkylgermyl) ester kyseliny chromové, kde alkylový řetězec může obsahovat 1 až 12 uhlíkových atomů.
2. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodu 1 vyznačený tím, že na anorganický nosič aktivovaný při teplotě 470 až 1170 K se nanese 0,05 až 6 hmotnostních % bis (trialkylgermyl) esteru kyseliny chromové a produkt se nechá zreagovat s metalorganickou sloučeninou hliníku.