

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

198517

A

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

A bejelentés napja: (22) 1983. XII. 15. (21) 4277/83

A bejelentés elsőbbsége: (33) JP

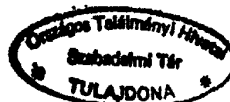
(32) 1982. XII. 16. 1982. XII. 16.

(31) (27.1659/84) (221660/82)

C 08 F 4/64

C 08 F 10/00

Megjelent: (45) 1989. 11. 28.



Feltaláló(k): (72)

Shiga Akinobuy, Sasaki Toshio, Kojima Junde, Ichihara-Shi,
JP

Szabadalmaz: (73)

Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka, JP

(54)

Eljárás szilárd Ziegler-Natta katalizátor komponens előállítására és olefinek polimerizálására

(57)KIVONAT

Eljárás szilárd Ziegler-Natta katalizátor-komponens előállítására, amely 1 mól benne lévő titánatomra 0,001–0,3 mól oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportot tartalmaz.

Az eljárást úgy végzik, hogy egy $Ti(OR^1)_4 X_n$ általános képletű vegyületet ahol R^1 jelentése 2–18 szénatomos alkilcsoport vagy adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport,

X jelentése halogénatom és

n értéke $0 < n \leq 4$,

egy $AlR^2_m Y_{3-m}$ általános képletű szerves alumíniumvegyülettel, ahol

R^2 jelentése 1–20 szénatomos alkilcsoport,

Y jelentése halogénatom, és

m értéke $1 \leq m \leq 3$ –

$10^\circ C$ és $80^\circ C$ közötti hőmérsékleten redukálnak úgy, hogy 1 mól szerves alumíniumvegyülethez 0,3–3,0 mól titánvegyületet adnak, majd a kapott oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportot tartalmazó, szénhidrogén-típusú oldószerben oldhatatlan szilárd vegyületet szuszpendált állapotban egy 2–8 szénatomos dialkil-éterrel és titán-tetrakloriddal reagáltatják $30^\circ C$ és $120^\circ C$ közötti hőmérsékleten, 1 mól szilárd termékben lévő titánatomhoz 0,1–5 mól étert és 0,1–10 mól titán-tetrakloridot vesznek.

Az új katalizátor-komponenst etilén és más α -olefinek homo – vagy kopolimerizálásához lehet használni.

A találmány tárgya eljárás szilárd Ziegler-Natta katalizátor-komponens előállítására és eljárás etilén és más α -olefinek polimerizálására a katalizátor segítségével.

Ismeretes, hogy az úgynevezett Ziegler-Natta katalizátorokat, amelyek a IV-VI. csoportba tartozó átmeneti fémek egy vegyületét és a periódusos táblázat I-III. csoportjába tartozó fémet vagy ennek fémorganikus vegyületét tartalmazzák, olefinek polimerizációjához használják.

Különösen a titán-triklorid tartalmú készítményeket használják olyan poliolefinek előállítására, mint a polipropilén vagy a poli(butén-1) vagy ehhez hasonló vegyületek.

Ez az előállítási eljárás azonban amorf polimert eredményez az iparilag kívánatos, felhasználható sztereospecifikus polimer helyett. Az amorf polimer az ipari felhasználás szempontjából kis értéket képvisel, és amikor a kapott olefin polimert például filmek, szálak előállítására használják, a termékek mechanikai tulajdonságait nagymértékben befolyásolja az amorf polimer, amelyből készültek. Az amorf polimer előállítása a nyersanyagként használatos monomer veszteséges felhasználását eredményezi és ugyanakkor elkerülhetetlenül szükségessé teszi egy, az amorf polimer eltávolítására szolgáló berendezés felszerelését. Ez ipari szempontból is különösen előnytelen. Ezért nagy jelentőségű lenne, ha az ilyen amorf polimer képződése elkerülhető lenne, vagy pedig csak igen korlátozott mennyiségben képződne.

Másrészt fenti katalizátor további hátránya, hogy a katalizátor egy része a kapott olefin polimerben benemarad a polimerizációs eljárás során. A katalizátor maradványa az olefin polimer stabilitása, felhasználhatósága szempontjából különböző problémákat vet fel, így például berendezés szükséges a katalizátor maradványoknak az olefin polimerből való eltávolítására és ezáltal a polimer stabilizálására. Ez a hátrányos tulajdonság csökkenthető, ha növeljük a katalitikus aktivitást, amelyet a katalizátor egységnyi tömegére vonatkoztatott végtermékként kapott polimer tömegével fejezünk ki. Ha a katalitikus aktivitás jelentősen megnövekedett, a fentiekben említett a katalizátor maradványok eltávolítására szolgáló berendezés szükségtelenné válik, és így az olefin előállítási költségei is jelentősen lecsökkennek.

A titán-trikloridot, a katalizátor egyik komponensét általában titán-tetrakloridból állítják elő úgy, hogy

1) hidrogénnel redukálják, majd a kapott terméket golyósmalomban őrlik aktiválás céljából, vagy

2) fém alumíniummal redukálják, majd golyósmalomban őrlik az így kapott terméket aktiválás céljából vagy

3) egy alumínium-organikus vegyülettel redukálják -30°C $+30^{\circ}\text{C}$ között, a kapott redukált szilárd anyagot hőkezelik $120-180^{\circ}\text{C}$ között.

Azonban az így kapott titán-triklorid sem katalitikus aktivitás, sem pedig sztereospecifitás szempontjából nem megfelelő.

A fenti módszereken kívül más eljárásokat is javasoltak a titán-triklorid katalizátor előállítására. Például a 3356/78. számú japán közzétett szabadalmi bejelentés szerint a kívánt katalizátort úgy állítják elő, hogy titán-tetrakloridot egy alumínium-organikus vegyülettel reagáltatják, a kapott szilárd anyagot egy komplexképző anyaggal kezelik, majd a kezelt any-

got egy komplexképző anyag és titán-tetraklorid keverékével reagáltatják, míg a 18608/81. számú és a 20002/81. számon közzétett japán szabadalmi bejelentés szerint egy alkoxicsoportot tartalmazó titán-vegyületet egy alumínium-organikus vegyülettel redukálnak egy éter jelenlétében, a titán-tetrakloridot az éterhez adják, hogy így egy folyadék fázisú titán-készítményt nyerjenek, majd a készítményt hőkezelik, hogy a titán-vegyületet leválasszák.

Kísérleteink során úgy találtuk, hogy megnövelt katalitikus aktivitás és nagymértékben sztereospecifikus polimer állítható elő akkor, ha az olefin polimerizálásához egy alumínium-organikus vegyületet és egy alkoxicsoportot tartalmazó szilárd katalizátor-komponenst használunk, amelyet egy $\text{Ti}(\text{OR}^1)_n\text{X}_{4-n}$ általános képletű titán-vegyületnek egy alumínium-organikus vegyülettel való reakciójával állítunk elő, majd a kapott szilárd anyagot egy éterrel és titán-tetrakloriddal reagáltatjuk.

A találmány tárgya eljárás Ziegler-Natta katalizátor-rendszer előállítása és eljárás olefin polimer előállítására a fentiek szerint előállított új katalizátor készítmény segítségével.

A találmány tárgya közelebbről eljárás olyan új katalizátor készítmény előállítására, amely egy új szilárd katalizátor-komponenst tartalmaz, és eljárás ezzel a katalizátorral olefin polimerizálására.

A szilárd katalizátor-komponenst úgy állítjuk elő, hogy egy $\text{Ti}(\text{OR}^1)_n\text{X}_{4-n}$ általános képletű vegyületet, amely képletben

R^1 jelentése 2-18 szénatomos alkilcsoport vagy adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport

X jelentése halogénatom és

n jelentése $0 < n \leq 4$,

egy $\text{AlR}^2_m\text{Y}_{3-m}$ általános képletű vegyülettel, amely képletben

R^2 jelentése 1-20 szénatomos alkilcsoport

Y jelentése halogénatom,

m jelentése 1 és 3 közötti, vagy 1-egy és 3-mal egyenlő szám,

redukáljuk és a kapott, szénhidrogén oldószerekben nem oldódó, oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogén-csoportot tartalmazó szilárd terméket szuszpenzió formájában egy éterrel és titán-tetrakloriddal reagáltatjuk $30-120^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten.

A találmány szerint előállított katalizátor előnye, hogy a katalizátor nagy aktivitású, az olefin polimerizációs eljárás során nem szükséges a katalizátor maradványainak az eltávolítása, mivel a szilárd katalizátor-komponens és a titán egységnyi tömegére számítva nagy kitermeléssel keletkezik a polimer, és nem szükséges az amorf polimert egy további extrakciós lépéssel eltávolítani a kapott polimer sztereospecifitása miatt.

További előnye a találmány szerinti megoldásnak, hogy míg a japán 3356/78. számú közzétett szabadalmi bejelentésben leírt eljárás során a nagy aktivitású titán-triklorid katalizátor készítésekor a titán-tetrakloridnak alumínium-organikus vegyülettel való redukciója 0°C vagy ez alatti hőmérsékleten hajtható végre, amely hűtőberendezéseket igényel, a $\text{Ti}(\text{OR}^1)_n\text{X}_{4-n}$ általános képletű vegyület alumínium-organikus vegyülettel való reakciója $10-80^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten hajtható végre, amely drága hűtőberendezéseket nem tesz szükségessé.

A $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$ általános képlettel jellemezhető vegyületben, amely képletben

R^1 jelentése 2–18 szénatomos alkilcsoport vagy adott esetben 1–4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport

X jelentése halogénatom,

n jelentése 0 és 4 közötti szám vagy 4,

az R^1 szubsztituens jelentése lehet alkilcsoport, mint például metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butyl-, izobutyl-, n-amil-, izoamil-, n-hexil-, n-heptil-, n-oktil-, n-decil- és n-dodecil-csoport adott esetben szubsztituált fenilcsoport, mint például fenil-, krezil-, xililcsoport.

Olyan titán-vegyületeket is használhatunk, amelyek két vagy több különböző OR^1 -csoportja van.

A fenti képletben X jelentése klór-, bróm- és jód-atom lehet, amelyek közül a klór-atom a legelőnyösebb.

A $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$ általános képlettel jellemzett vegyület előállítására ismert módszereket használhatunk, például $Ti(OR^1)_4$ -et és TiX_4 -et reagáltathatunk meghatározott mennyiségben, vagy TiX_4 -et reagáltathatunk a megfelelő alkohollal.

A $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$ általános képlettel jellemzett vegyületben n jelentése 0 és 4 közötti szám vagy 4, előnyösen $0,3 \leq n \leq 4$, legelőnyösebben $1 \leq n \leq 4$.

Az $AlR^2_m Y_{3-m}$ általános képletű vegyületként, amely képletben

R^2 jelentése 1–20 szénatomos alkilcsoport

Y jelentése halogénatom,

m jelentése 1 és 3 közé eső szám vagy 1 vagy 3, amelyet a redukcióhoz használunk, metil-alumínium-dikloridot, etil-alumínium-dikloridot, n-propil-alumínium-dikloridot, etil-alumínium-szeszvikloridot, dimetil-alumínium-kloridot, dietil-alumínium-kloridot, di-n-propil-alumínium-kloridot, trimetil-alumíniumot, triizobutil-alumíniumot, etil-diciklohexil-alumíniumot, dietil-alumínium-hidridet, diizobutil-alumínium-hidridet, dietil-alumínium-bromidot és dietil-alumínium-jodidot alkalmazhatunk. A fentiek közül a dietil-alumínium-klorid és az etil-alumínium-szeszviklorid a legelőnyösebb.

Kíváncos, hogy a redukciót azután hajtsuk végre, hogy a titán- és az alumínium-organikus vegyületet egy inert szénhidrogén oldószerrel, mint például pentán, hexán, heptán, oktán, dekan, toluol vagy dekalin, 10–70 tömeg%-os oldattal hígítottuk.

A reakciót 10–80 °C, előnyösen 25–70 °C közötti hőmérsékleten hajthatjuk végre. A reakcióidő nagysága nincs korlátozva, de általában 1–6 óra közötti időtartam alatt hajtjuk végre a reakciót.

A titán-vegyületnek az alumínium-organikus vegyülethez viszonyított molaránya a redukció során 0,3–3,0. Előnyösen 0,5–1,5 mól dietil-alumínium-kloridot és 1,5–2,5 mól etil-alumínium-szvikloridot alkalmazunk a 1 mól titán-vegyületre számítva.

A redukció befejezése után a reakciót 30–100 °C közötti hőmérsékleten folytathatjuk, ha szükséges.

A szénhidrogén oldószerben oldhatatlan, oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportot tartalmazó, a redukció során nyert szilárd terméket elválasztjuk a folyadéktól, többször inert szénhidrogén oldószerrel, mint például pentán, hexán, heptán, oktán, dekan, toluol, xilol vagy dekalin, mossuk, majd egy éter-vegyülettel és titán-tetrakloriddal reagáltatjuk.

Éterként előnyösen 2–8 szénatomos dialkil-étereket, mind például dietil-étert, di-n-propil-étert, diizo-

propil-étert, di-n-neopentil-étert, di-n-hexil-étert, di-n-oktil-étert, metil-n-butil-étert, metil-izoamil-étert és etil-izobutil-étert használhatunk. A fentiek közül a di-n-butil-éter és a di-izoamil-éter a legelőnyösebb.

Az étert az oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportot tartalmazó szilárd termékben lévő titán atomok számára vonatkoztatva 0,1–5 mól, előnyösen 0,3–3 mól mennyiségben alkalmazhatjuk.

Titán-tetrakloridból 0,1–10 mól, előnyösen 0,5–5 mól használhatunk a szilárd termékben lévő egy titán atomra, 0,5–10 mól, előnyösen 1,5–5 mól az alkalmazott éter egy mójára számítva.

A szénhidrogén oldószerben oldhatatlan, oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportot tartalmazó szilárd terméknek az éterrel és a titán-tetrakloriddal való reakcióját úgy hajtjuk végre, hogy szuszpenziót képezünk belőlük.

A szuszpenzió készítésére alkalmas oldószernek például az alifás szénhidrogének, mint például a pentán, hexán, heptán, oktán és dekan, aromás szénhidrogének, mint például a toluol, xilol és dekalin, aliciklusos szénhidrogének, mint például a ciklohexán és metil-ciklohexán. Ezek közül az alifás szénhidrogének a legelőnyösebbek.

A szuszpenzió előnyösen 0,05–0,5, különösen előnyösen 0,1–0,3 szilárd anyag/g oldószer ml koncentrációjú.

A reakciót előnyösen 30–120 °C, különösen előnyösen 45–100 °C közötti hőmérsékleten hajthatjuk végre. A reakcióidő nem meghatározott, de általában 30 perc–6 óra reakcióidőt alkalmazunk.

A reakciót az éter és a titán-tetrakloridnak a szilárd termékhez való hozzáadásával, vagy ellenkezőleg, a szilárd terméknek az éter és a titán-tetraklorid oldathoz való hozzáadásával is kezdhethetjük. Az előbbi esetben előnyös a titán-tetrakloridot az éter hozzáadása után a szilárd anyaghoz adni, vagy az étert a titán-tetrakloriddal egyidejűleg a szilárd termékhez adni.

A találmány szerinti eljárás során készített szilárd katalizátor-komponens 0,001–0,3 mól, előnyösen 0,002–0,15 mól oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportot tartalmaz egy titán-atomra számítva. Amikor az oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportok mennyisége az előbbi értéket meghaladja, a katalizátor katalitikus aktivitása és alfa-olefin polimerizáció esetén a kapott polimer sztereospecifikussága is csökken. Amennyiben az oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportok mennyisége az előírt határnál kisebb, a katalitikus aktivitás jelentősen csökken.

A fenti reakció során kapott katalizátor-komponens a folyadékból eltávolítjuk és többször inert szénhidrogén oldószerrel, mint például hexán vagy heptán, mossuk, hogy alkalmassá tegyük a polimerizációs reakcióban való felhasználásra. A szilárd katalizátor-komponens és az olefin aránya a polimerizációban: 1×10^{-5} –1 g/mól.

A másik katalizátor-komponensként használatos alumínium-organikus vegyület trialkil-alumínium, dialkil-alumínium-halogenid, dialkil-alumínium-alkoxid, dialkil-alumínium-hidrid, dialkil-alumínium-sziloxid és ezeknek a vegyületeknek a keveréke lehet.

Ezeknek a vegyületeknek az előnyös reprezentánsa a dimetil-alumínium-klorid, dietil-alumínium-klorid, diizobutil-alumínium-klorid, dietil-alumínium-

-bromid, dietil-alumínium-jodid, trimetil-alumínium, trietil-alumínium, trizobutil-alumínium, dietil-alumínium-hidrid, dietil-alumínium-etoxid és ezeknek a vegyületeknek a keverékei.

A felhasznált alumínium-organikus vegyületeknek a mennyisége 0,1–500 mól lehet az oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogéncsoportot tartalmazó szilárd komponensben lévő titán atomjaira számítva. Előnyösen az alumínium-organikus vegyület móljainak száma 0,5–200 mól lehet a titán atomokra számítva.

A polimerizációs reakciót 20–300 °C közötti hőmérsékleten hajthatjuk végre. A propilénhez hasonló alfa-olefinek polimerizációjára erősen sztereospecifikus reakciókban a megfelelő hőmérséklet 20–100 °C közötti, mivel 100 °C felett erősen sztereospecifikus polimer nem állítható elő.

A polimerizáció végrehajtására alkalmas nyomás szempontjából nincsenek különösebb megkötések, de ipari és gazdasági szempontokat figyelembe véve a reakciót 3×10^5 Pa – 2000×10^5 Pa nyomáson célszerű megvalósítani.

A polimerizáció folyamatos és szakaszos üzemmódban egyaránt végrehajtható.

A találmány szerinti katalizátoron előnyösen 2–10 szénatomos alfa-olefinek, például etilén, propilén, 1-bután, 1-pentén, 4-metil-1-pentén és 1-hexán polimerizációját hajthatjuk végre. Azonban a találmány nem korlátozódik a fentiekben felsorolt példákra.

A találmány szerinti katalizátoron az alfa-olefinek homopolimerizációja vagy heteropolimerizációja egyaránt megvalósítható. A kopolimerizációs reakció végrehajtása során két vagy több alfa-olefin keverékét hozzuk érintkezésbe a katalizátor-rendszerrel. A heteroblokk kopolimerizáció, amely két vagy több polimerizációs lépésből áll, szintén könnyen végrehajtható.

A találmány szerint a következő polimerizációs eljárásokat hajthatjuk végre:

szuszpenziós polimerizáció inert szénhidrogén oldószerben, mint például bután, pentán, hexán, heptán vagy oktán,

oldatban való polimerizáció, amelynek során a képződött polimer a fentiekben említett inert szénhidrogén oldószerben oldott,

blokk-polimerizáció, amikor a folyadék halmazállapotú monomert oldószer használata nélkül polimerizáljuk,

gázfázisú polimerizáció, amelynek során a gázfázisú monomert polimerizáljuk.

A polimer móltömegének szabályozása céljából láncátvivő ágenszt, például hidrogént adhatunk a polimerizációs rendszerhez. (1 mól olefinhez 0–40 mól hidrogént adhatunk.) Egy elektrondonor vegyületet is adhatunk a reakcióelegyhez, hogy növeljük a kapott polimer sztereospecifitását.

A találmányt az alábbi példákkal illusztráljuk anélkül, hogy találmányunkat a példákra korlátoznánk.

1. példa

A) $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$ redukciós termékének előállítása

Egy 500 ml térfogatú, keverővel és csepegtető tölcserrel ellátott lombikot argonnal töltöttünk meg. Ezután 100 g tetra-okrezoxi-titanátot és 250 ml toluolt helyeztünk a lombikba, és a titán-vegyületet a

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

toluolban feloldottuk. Két órán keresztül 47,8 ml etil-alumínium-szeszviklorid és 100 ml toluol elegyét csepegtettük az oldathoz csepegtetőtölcséren keresztül, míg a lombik hőmérsékletét 60 °C-on tartottuk. Az anyagbevezetés befejezése után az elegyet további egy órán keresztül 60 °C-on kevertettük. A kapott keveréket szobahőmérsékleten állni hagytuk, így egy szilárd és egy folyadékfázisra vált szét. A szilárd anyagot leszűrtük, négyszer 200 ml n-heptánnal mostuk és vákuumban szárítottuk. Így barna, szilárd terméket kaptunk, amelynek egy grammja 3,8 millimól titán- és 4,7 millimól -krezoxi-csoportot tartalmazott. A Cu-K α röntgen diffrakciós ábra az mutatta, hogy a szilárd termék nem tartalmazott titán-trikloridot.

B) A szilárd katalizátor-komponens előállítása

Miután egy 100 ml-es lombikot argonnal megtöltöttünk, az A) lépésben kapott szilárd anyag 5,8 g (22 mmól) és 29 ml n-heptánt helyeztünk bele, és az elegyet 65 °C-ra melegítettük fel. Ezután 4,4 ml (26,4 mmól) di-n-butil-étert, majd 5,7 ml (52 mmól) titán-tetrakloridot adtunk hozzá, és a keveréket egy órán keresztül 65 °C-on reagáltattuk. A kapott elegyet szobahőmérsékleten állni hagytuk, így az szilárd és folyadék fázisra vált szét. A szilárd anyagot négyszer 50–50 ml n-heptánnal mostuk, vákuumban megszáritottuk és bíborvörös színű katalizátor-komponenszt nyertünk. A katalizátor-komponens egy grammja 4,8 millimól titán és 0,44 millimól o-krezoxi-csoportot tartalmazott.

C) A propilén polimerizációja

Egy 130 ml-es rozsdamentes acél autoklávot, amelyet mágneses keverővel szereltünk fel, argonnal töltöttünk meg. Ezután 250 ml (2,07 mmól) dietil-alumínium-kloridot, 27,7 mg a B) lépésben kapott szilárd katalizátor-komponenszt (amely 0,133 mmól titánt tartalmaz) és 80 mg (41 g, 0,97 mól) folyadékállapotú propilént mértünk bele, és elkezdtük a polimerizációt. Így a dietil-alumínium-klorid és a titán molaránya 15,6, a dietil-alumínium-klorid koncentrációja a cseppfolyosított propilénben 0,026 mmól/ml a titáné 0,0017 mmól/ml, szilárd katalizátor-komponensből pedig 1 mól propilénre $2,9 \times 10^{-3}$ g jut.

A polimerizációt 60 °C-on, 225×10^4 Pa nyomáson, állandó kevertetés közben egy órán keresztül folytattuk. A propilén feleslegét eltávolítottuk, a kapott polipropilént 24 órán keresztül levegőn szárítottuk, így 36 g polipropilént kaptunk.

Így a PP/kat, vagyis a polipropilén kitermelés (g) a szilárd katalizátor-komponens 1 grammjára számítva, 1300 volt.

Az IV érték (a polipropilén por forró n-heptánnal való extrakciója után a maradék százalékban kifejezve) 96,8 volt.

1. Összehasonlító példa

A) A szilárd katalizátor komponens előállítása

Egy 200 ml-es, keverővel és csepegtetőtölcsérrel felszerelt lombikot argonnal töltöttünk meg. Ezután 38 ml n-heotán és 10 ml titán-tetrakloridot helyeztünk bele, és az elegyet 50 °C-ra melegítettük fel. Ezután 50 ml n-heptánban oldott 20,7 ml etil-alumínium-szeszviklorid oldatot adtunk lassan, cseppenként 90 percen keresztül a keverékhez, miközben a hőmérsékletet 50 °C-on tartottuk. A hozzáadás befejezése után az elegyet 60 °C-ra melegítettük, és egy

órán keresztül kevertettük. A kapott oldatot szobahőmérsékleten állni hagytuk, így az szilárd és folyadék fázisra vált szét. A kivált szilárd anyagot ötször 50-50 ml n-heptánnal mostuk, vákuumban szárítottuk, és szilárd terméket kaptunk. Miután egy 100 ml-es lombikot argonnal feltöltöttünk, 7,3 g, az előzőekben kapott szilárd anyagot és 36,5 ml n-heptánt mértünk a lombikba, és az elegy hőmérsékletét 65 °C-ra állítottuk be. Ezután 8,0 ml di-n-butil-étert és 10,4 ml titán-tetrakloridot adtunk hozzá, és egy órán keresztül 65 °C-on reagáltattuk az anyagokat. A kapott elegyet szobahőmérsékleten állni hagytuk, amely így két fázisra vált szét, egy szilárd és egy folyadék fázisra. A szilárd anyagot négyszer 50-50 ml n-heptánnal mostuk, vákuumban szárítottuk. A kapott szilárd katalizátor komponens 1 g-já 5,46 millimól titánt tartalmazott.

B) A propilén polimerizációja

Az A) lépésben kapott szilárd katalizátor komponens használva propilén polimerizációjához, melyet az 1. példa C) lépésével megegyező módon hajtottuk végre, a PP/kat. 200, az IY 79,7% volt.

2. példa

Az 1. példa B) lépésével megegyező módon állítottunk elő szilárd katalizátor komponens azzal a kivétellel, hogy a felhasznált titán-tetraklorid mennyiségét 8,6 ml-re (78 mmól) változtattuk. Ennek a katalizátornak egy grammja 5,7 millimól titánt és 0,34 millimól o-krezoxi-csoportot tartalmazott.

A fenti katalizátor komponens polipropilén előállítására használtuk fel az 1/C példában leírt módon, így PP/kat. értéként 1080-at, IY értéként 98,4%-ot kaptunk.

3. példa

Az 1. példa B) lépésében leírt módon szilárd katalizátor komponens állítottunk elő, de a reakcióhőmérsékletet 75 °C-ra változtattuk. Ennek a katalizátor komponensnek egy grammja 5,8 millimól titánt és 0,19 millimól o-krezoxi-csoportot tartalmazott.

A fenti katalizátor komponens használva propilén polimerizációjához, a PP/kat = 1150, az IY=98,5% volt. A polimerizáció körülményei az 1/C lépésben leírtakkal azonosak voltak.

4. példa

Egy 100 ml-es lombikot argonnal töltöttünk meg, 6,3 g 1/A példa szerint kapott szilárd terméket és 32 ml n-heptánt mértünk bele, és 30 °C-ra melegítettük az elegyet. Ezután 5,7 ml diizoamil-étert adtunk hozzá, és egy órán keresztül reagáltattuk az étert a szilárd anyaggal 35 °C-on. 6,2 ml titán-tetrakloridot mértünk a lombikba, és a reakciót egy órán keresztül 65 °C-on folytattuk. A kapott keveréket szobahőmérsékleten állni hagytuk, így az szilárd és folyadék fázisra vált szét. A szilárd anyagot ötször 50-50 ml n-heptánnal mostuk, vákuumban szárítottuk. A kapott szilárd katalizátor komponens 1 g-já 5,3 millimól titánt és 0,19 millimól o-krezoxi-csoportot tartalmazott.

A katalizátor komponens propilén polimerizációjához használtuk fel az 1/C példában leírt módon. PP/kat = 113, IY = 97,6%.

5. példa

A) A szilárd anyag előállítása

Egy 300 ml-es, keverővel és csepegtető tölcserrel ellátott lombikot argonnal töltöttünk meg. 15 ml toluolt és 15 ml titán-tetrakloridot mértünk bele, és az elegyet 80 °C-ra melegítettük. 40 ml toluolban oldott 28,7 ml o-krezolt adtunk lassan, cseppenként a tölcseren keresztül 2 óra alatt a keverékhez, míg az elegy hőmérsékletét 80 °C-on tartottuk. A bevezetés befejezése után az oldatot további másfél órán keresztül kevertettük 80 °C-on. Miután a keverék hőmérsékletét 50 °C-ra hűtöttük 40 ml heptánban oldott 17 ml dietil-alumínium-kloridot adtunk lassan, cseppenként a tölcseren keresztül 2 óra alatt hozzá, miközben a hőmérsékletet 50 °C-on tartottuk. Az anyagbevezetés befejezése után az oldatot 60 °C-ra melegítettük és 1 órán keresztül kevertettük. A kapott elegyet szobahőmérsékleten állni hagytuk, amely így szilárd és folyadék fázisra vált szét. A szilárd fázist hatszor 100-100 ml n-heptánnal mostuk és vákuumban szárítottuk. Az így kapott barna szilárd katalizátor komponens egy grammja 4,4 millimól titánt és 3,6 millimól o-krezoxi-csoportot tartalmazott. A szilárd termék Cu-K α röntgendiffrakciós ábrája nem mutatta a titán-trikloridra jellemző csúcsok egyikét sem.

B) A szilárd katalizátor komponens előállítása

Az 1. példa B) lépésében leírt módon állítottunk elő a szilárd katalizátor komponens, de az A) lépésben előállított szilárd termékből 5,8 g-ot (26 mmól) használtunk fel. Ennek a szilárd katalizátor komponensnek egy grammja 4,7 millimól titánt és 0,21 millimól o-krezoxi-csoportot tartalmazott.

C) propilén polimerizációja

Az előző, B) lépésben kapott katalizátor komponens felhasználásával propilént polimerizáltunk az 1/C példában leírt módon. PP/kat. = 1160, IY = 97,1%.

6. példa

A) A szilárd termék előállítása

Egy keverővel és csepegtető tölcserrel felszerelt 500 ml-es lombikot argonnal töltöttünk meg. Ezután 110 ml n-heptánt és 67 ml tetra-n-butoxi-titánt mértünk bele, és az elegyet 35 °C-ra melegítettük. 44,8 ml etil-alumínium-szeszviklorid és 108 ml n-heptán oldatát lassan, cseppenként adtuk az elegyhez a tölcseren keresztül 2 óra alatt, míg a 35 °C-os hőmérsékletet végig tartottuk. Az anyagbevezetés leállítását után az elegyet 60 °C-ra melegítettük és egy órán keresztül kevertettük. A kapott keveréket szobahőmérsékleten állni hagytuk, így az szilárd és folyadék fázisra vált szét. A szilárd fázist négyszer 100-100 ml n-heptánnal mostuk és vákuumban szárítottuk. A kapott vöröses-barna szilárd termék egy grammja 5,2 millimól titánt és 7,0 millimól n-butoxi-csoportot tartalmazott.

B) A szilárd katalizátor komponens előállítása

Miután egy 100 ml-es lombikot argonnal töltöttünk meg, az előző, A) lépésben kapott szilárd termék 5,4 g-ját (28 mmól) és 27 ml n-heptánt mértünk bele, és az elegyet 65 °C-ra melegítettük. Ezután 4,8 ml (29 mmól) di-n-butil-étert és 15,6 ml (142 mmól) titán-tetrakloridot adtunk hozzá, és egy órán keresztül

198,517

reagáltattuk az anyagot 65 °C-on. A kapott elegyet szobahőmérsékleten állni hagytuk, így az szilárd és folyadék fázisra vált szét. A szilárd anyagot négyszer 50-50 ml n-haptánnal mostuk és vákuumban szárítottuk. A kapott szilárd katalizátor komponens egy grammja 5,4 millimól titánt és 0,4 millimól n-butoxi-csoportot tartalmazott.

C) A propilén polimerizációja

Az előző, B) lépésben kapott szilárd katalizátor komponens propilén polimerizációjához használtuk fel. A polimerizációt az I/C példa szerinti módon hajtottuk végre. PP/kat. = 730, IY = 98,5%.

7-9. példa

Az 5/A példa szerinti módon szilárd termékeket állítottunk elő azzal a kivétellel, hogy az I. táblázatban felsorolt alkoholt és fenolokat használtuk o-krezol helyett.

A fenti szilárd termékek segítségével az I/B példában leírt módon szilárd katalizátor komponenseket állítottunk elő, de a hőmérsékletet 75 °C-ra változtattuk.

A fenti szilárd katalizátor komponenseket propilén polimerizációjához használtuk fel az I/C példa szerinti módon.

Az eredményeket az I. táblázat tartalmazza.

I. táblázat

Példaszám	Alkohol	A használt alkohol mennyisége (ml)	PP/kat.	IY (%)
7	n-decil-alkohol	52,0	1050	98,6
8	fenol	24,0	994	98,0
9	p-krezol	28,5	1070	94,7

10. példa

Etilént és butén-1-et kopolimerizáltunk a 6. példa szerinti elkészített katalizátor komponens használva. Miután egy 130 ml-es mágneses keverővel felszerelt rozsdamentes acél autoklávot argonnal teletöltöttünk, 70 ml izoparaffin szénhidrogén oldószer (árúnév: IP oldószer 2028, gyártó: Idemitsu Petrochem. Co., Ltd.) és 32,5 mg (0,28 mmól) trietil-alumíniumot mértünk bele 190 °C-on. Ezután egy 25 t% butén-1 tartalmú etilén/butén-1 gázkeveréget vezettünk az autoklávba, az oldószerben feloldottunk, majd 15,7 mg szilárd katalizátor-komponens, adtunk hozzá. (Ez 0,085 mmól titánt tartalmaz.) Így a trietil-alumínium molaránya a titánhoz 3,3, a trietil-alumínium koncentrációja az oldószerben 0,0040 mmól/ml, a titáné 0,0012 mmól/ml. A kopolimerizációt 100 °C-on folytattuk 1 órán keresztül, és annyi gázkeveréket vezettünk bele, hogy a teljes nyomást $5,9 \times 10^5$ Pa-on tartjuk. Ezután a reagálatlan monomereket eltávolítottuk és 1 ml n-decil-alkoholt adtunk hozzá. A kapott polymert nagymennyiségű metanolban oldottuk, és a folyadékból való eltávolítás után vákuumban 70 °C-on 6 órán keresztül szárítottuk. Így 2,51 g etilén/butén-1 kopolimeret kaptunk. PE/kat (szilárd katalizátor-komponens 1 g-jára vonatkoztatott polimer kitermelés/g): 160. A kopolimer IR spektroszkópiás vizsgálata azt mutatta, hogy a kopolimer 21,3 etil-csoportot tartalmazott 1000 szénatomonként, és így az 1-butén tartalma 8,5 tömeg% volt.

2. Összehasonlító példa

Az 1. összehasonlító példában előállított szilárd katalizátor-komponens használva etilént és butén-1-

-et kopolimerizáltunk a 10. példa szerinti módon. Az eredmények azt mutatták, hogy a katalitikus aktivitás, vagyis a PE/kat 24 volt és a kopolimer 4,8 tömeg% butén-1-et tartalmazott.

11. példa

Az 5. példa szerinti katalizátor-komponens használva etilén és butén-1 kopolimerizálására a 10. példában leírt módon. Az eredmények azt mutatták, hogy a PE/kat érték 146, a kopolimer butén-1 tartalma 8,1 tömeg% volt.

12. példa

Propilén-etilén blokk-kopolimerizáció

Miután egy keverővel felszerelt, 5 l-es rozsdamentes acél autoklávot argonnal megtöltöttünk, 45,9 mg 4. példa szerint előállított szilárd katalizátor-komponens (amely 0,24 mól titánt tartalmaz) és 3,0 g (24,9 mmól) dietil-alumínium-kloridot mértünk bele, és annyi hidrogént vezettünk az autoklávba, hogy parciális nyomása elérje a $7,74 \times 10^4$ Pa-t. Ezután 2500 ml (1,3 kg, 31 mól) folyékony propilént mértünk az autoklávba nyomás alatt, és 60 °C-on, 225×10^4 Pa-n 1 órán keresztül polimerizáltuk. Így a dietil-alumínium-klorid molaránya a titánhoz 100, a dietil-alumínium-klorid koncentrációja a csppfolyós propilénben $9,8 \times 10^{-3}$ mmól/ml, a titáné $0,5 \times 10^{-3}$ mmól/ml 1 mól propilénre $1,5 \times 10^{-3}$ g/mól szilárd katalizátor komponens jut. Ezután az elreagálatlan monomert eltávolítottuk, és az autoklávot argonnal töltöttük meg. Ismét $1,47 \times 10^4$ Pa parciális nyomásnak megfelelő hidrogént, majd $7,84 \times 10^5$ Pa teljes nyomásnak megfelelő propilént vezettünk bele. Ezt követően annyi

etilén gázt nyomtunk be, hogy a teljes nyomás $9,8 \times 10^5$ Pa legyen. Így a propilén és etilén gázfázisú kopolimerizációját 2,3 órán keresztül folytattuk, mialatt annyi 50:50 térfogat%-os etilén/propilén gázkeveréket vezettünk az autoklávba, hogy fenntartsuk a $9,8 \times 10^5$ Pa nyomást. Ezután a reagálatlan monomereket eltávolítottuk, és 183 g propilén-etilén blokk-kopolimert kaptunk jó minőségű por formájában. Ez a propilén-etilén blokk-kopolimer 43 tömeg% propilén homopolimert és 57 tömeg% propilén-etilén kopolimert tartalmazott.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás szilárd Ziegler-Natta katalizátor-komponens előállítására, amely 1 mól benne lévő titánatom-ra 0,001-0,3 mól oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogénsoportot tartalmaz,
 a z z a l j e l l e m e z v e , hogy
 egy $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$ általános képletű vegyületet, ahol
 R^1 jelentése 2-18 szénatomos alkilcsoport vagy adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport,
 X jelentése halogénatom és
 n értéke $0 < n \leq 4$,
 egy $AlR^2_m Y_{3-m}$ általános képletű szerves alumíniumvegyülettel - ahol
 R^2 jelentése 1-20 szénatomos alkilcsoport,
 Y jelentése halogénatom és
 m értéke $1 \leq m \leq 3$ -
 $10^\circ C$ és $80^\circ C$ közötti hőmérsékleten redukálunk, úgy hogy 1 mól szerves alumíniumvegyülethez 0,3-3,0 mól titánvegyületet adunk, majd a kapott oxigénatomon át kapcsolódó szénhidrogénsoportot tartalmazó szénhidrogén-típusú oldószerben oldhatatlan szilárd

vegyületet szuszpendált állapotban egy 2-8 szénatomos dialkiléterrel és titán-tetrakloriddal reagáltatjuk $30^\circ C$ és $120^\circ C$ közötti hőmérsékleten, 1 mól szilárd termékben lévő titánatomhoz 0,1-5 mól étert és 0,1-10 mól titán-tetrakloridot veszünk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olyan $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$ általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelynek képletében n értéke $1 \leq n \leq 4$.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olyan $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$ általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelynek képletében X jelentése klóratom.

4. Eljárás etilén és egyéb α -olefinek polimerizálására, kétkomponensű Ziegler-Natta katalizátor jelenlétében, egyik komponensként dialkil-alumínium-halogenid, vagy ezen vegyületek keveréke alkalmazásával, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy etilént vagy más α -olefint az 1. igénypont szerint előállított szilárd katalizátor komponens jelenlétében, 1 mól ilyen komponenshez 0,1-500 mól tárgyi körben megadott szerves alumíniumvegyületet véve, $20^\circ C$ és $300^\circ C$ közötti nyomáson homopolimerizálunk vagy kopolimerizálunk, 1 mól etilénhez vagy más α -olefinhez 1×10^5 gramm - 1 gramm 1. igénypont szerint előállított szilárd katalizátor komponens és 0-40 mól hidrogén láncátvivő ágenszt adagolunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás a z z a l j e l l e m e z v e , hogy szilárd katalizátor komponensként a 2. igénypont szerinti előállított szilárd katalizátor komponenszt alkalmazzuk.

6. A 4. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy szilárd katalizátor komponensként a 3. igénypont szerint előállított szilárd katalizátor komponenszt alkalmazzuk.

rajz nélkül

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
 Felelős kiadó: Hiner Zoltán o.v.

KÓDEX