

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90 083

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.06.73 (P. 163254)

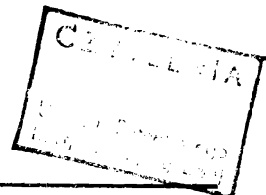
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C08f 1/42

Int. Cl.². C03F 10/02
C08F 4/64



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha,
Osaka (Japonia)

Sposób polimeryzacji etylenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji etylenu w obecności katalizatora polimeryzacji a zwłaszcza sposób wytwarzania polietylenu o dużym ciężarze właściwym i jednorodnym rozmiarze cząstek na drodze polimeryzacji etylenu w obecności bardzo aktywnego dwuskładnikowego katalizatora zawierającego związek glinoorganiczny i związek tytanu.

Znanych jest obecnie bardzo dużo katalizatorów do polimeryzacji etylenu we względnie niskich temperaturach i pod względnie niskimi ciśnieniami. Karl Ziegler zaproponował na przykład sposób polimeryzacji etylenu przy użyciu katalizatora będącego mieszaniną związków metali grupy IV i VIa układu okresowego pierwiastków z trójkilogramem (japoński opis patentowy nr 1545/57) oraz sposób polimeryzacji etylenu przy użyciu katalizatora będącego mieszaniną związków metali grupy IV i VIa układu okresowego pierwiastków ze związkiem glinowym o ogólnym wzorze R_2AlX w którym R oznacza grupę węglowodorową lub atom wodoru oraz X oznacza atom wodoru, grupę alkoksylową, itp. (japoński opis patentowy nr 2045/57). Sposoby te są jednak trudne w realizacji przemysłowej. Takimi konwencjonalnymi sposobami nie można na przykład uzyskać polimerów o dużym ciężarze nasypowym a ponadto uzyskiwane polimery nie są jednorodne pod względem pomiaru cząstek i w znacznej mierze zawierają drobne cząstki. Dodatkowo z uwagi na małą aktywność tych katalizatorów w procesie polimeryzacji występuje konieczność usuwania pozostającego katalizatora z uzyskanego polimeru.

Według wynalazku, sposób polimeryzacji etylenu polega na homopolimeryzacji etylenu lub kopolimeryzacji etylenu z monoolefiną inną niż etylen w obecności dwuskładnikowego katalizatora w którym jeden składnik stanowi związek glinoorganiczny o ogólnym wzorze $R_m^1 R_n^2 Al(OR^3)_{3-m+n}$ w którym $R^1 R^2$, są takie same lub różne i oznaczają grupę węglowodorową zawierającą do 4 atomów węgla, R^3 oznacza grupę węglowodorową zawierającą do 8 atomów węgla oraz każdy z symboli m i n oznacza liczbę 0 lub większą, z tym zastrzeżeniem, że suma m i n ($m+n$) zawiera się w zakresie 2,05–2,85, a drugi składnik stanowi związek tytanu taki jak czterochlorek tytanu, trójklorki monoalkoksytytanu oraz ich mieszaniny przy czym proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze w granicach do temperatury pokojowej do 100°C w obecności rozpuszczalnika takiego jak heksan, heptan, benzen, toluen, ksylen, cykloheksan lub metylocykloheksan.

Przeprowadzając polimeryzację etylenu sposobem według wynalazku osiąga się poważną korzyść w skali przemysłowej. Przede wszystkim, z uwagi na możliwość otrzymywania polimeru o dużym ciężarze nasypowym można znacznie uprościć takie etapy procesu polimeryzacji jak polimeryzacja, oczyszczanie, oddzielanie, suszenie i wytwarzanie pastylek, z jednoczesną minimalizacją pojemności naczyń stosowanych w tych etapach. Po drugie, ponieważ uzyskiwany polimer odznacza się względnie dużym oraz jednorodnym rozmiarem cząstek, można go z łatwością przetwarzać dalej bez obawy eksplozji jak w przypadku drobnych proszków polimeru. Jednocześnie z uwagi na rozmiar cząstek, w wielkiej mierze można uprościć etapy wytwarzania pastylek polimeru, takie jak stapianie i wytłaczanie oraz dalsza obróbka. Nie trzeba tu zatem stosować żadnych specjalnych urządzeń do załadowywania proszku, jakie potrzebne są przy wytwarzaniu polimerów typowymi sposobami. Po trzecie, w przypadku użycia omówionego katalizatora do homopolimeryzacji etylenu lub kopolimeryzacji etylenu lub kopolimeryzacji etylenu z inną monoolefiną, uzyskuje się tak dużą aktywność katalityczną jakiej nie można oczekiwać po konwencjonalnych katalizatorach.

Dla porównania, w tabeli 1 przedstawiono wyniki doświadczeń nad polimeryzacją etylenu przy użyciu dwuskładnikowego katalizatora składającego się ze związku glinoorganicznego i czterochloru tytanu. Z danych tych łatwo wywnioskować, że stosowane w sposobie według wynalazku katalizatory są znacznie lepsze od katalizatorów porównawczych. W szczególności, z porównania wyników doświadczeń nr 1, 2, 6 i 7, w których nie ma składnika glinoorganicznego omówionego w opisie, z doświadczeniami nr 3, 4 i 5 przeprowadzonymi z zastosowaniem związku glinoorganicznego stosowanego w sposobie według wynalazku wynika, że użycia katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku prowadzi do polimerów o znacznie większym ciężarze nasypowym i względnie dużych cząstkach o jednorodnym rozmiarze oraz, że katalizatory, te wykazują dużo większą aktywność w kierunku polimeryzacji i osiąga się na nich znacznie większą wydajność polimeru na jednostkę masy katalizatora (zwłaszcza na jednostkę masy chloru lub tytanu).

W ogólnym wzorze związku glinoorganicznego stosowanego w sposobie według wynalazku symbole R^1 i R^2 oznaczają grupę alkilową, taką jak metylowa, etylowa, propylowa lub butylowa, R^3 oznacza grupę alkilową, arylową lub cykloalkilową przy czym korzystne są grupy takie, jak np. grupa metylowa, etylowa, propylowa, butylowa, fenyłowa i cykloheksylowa. Ponadto oprócz wymienionych wymagań, w celu osiągnięcia zamierzonego celu konieczne jest spełnienie ograniczenia aby m i n oznaczały liczbę 0 lub większą oraz że suma m i n znajdowała się w zakresie od 2,05 do 2,85. Z tabeli 1 wynika, że nie można osiągnąć zamierzonych efektów jeśli nie spełnione jest to ostatnie wymaganie.

Związki glinoorganiczne o ogólnym wzorze $R_m^1 R_n^2 Al(OR^3)_{3-(m+n)}$ można otrzymywać na drodze prowadzonej w umiarkowanych warunkach reakcji pomiędzy trójalkilogilinem i tlenem, alkoholem lub trójalkoksygilenem.

Odpowiednim związkiem tytanu są związki z grupy czterochloru tytanu i trójchlorków monoalkoksytytanu. Jako trójchloru monoalkoksytytanu stosuje się na przykład trójchlorek monometoksytytanu, trójchlorek monoetoksytytanu, trójchlorek monopropoksytytanu, trójchlorek monobutoksytytanu, trójchlorek monoheksyloksytytanu, trójchlorek monooktyloksytytanu, trójchlorek cykloheksyloksytytanu oraz ich mieszaniny.

Katalizator wprowadza się do naczynia reakcyjnego łącznie z rozpuszczalnikami układu polimeryzacyjnego, takimi jak węglowodór alifatyczny, np. heksan lub heptan, węglowodór aromatyczny, np. benzen, toluen lub ksylen, węglowodór alicykliczny, np. cykloheksan lub metylocykloheksan i polimeryzację prowadzi się mieszając w temperaturze od temperatury pokojowej do temperatury 100°C.

Sposób według wynalazku dotyczy nie tylko homopolimeryzacji etylenu lecz również kopolimeryzacji etylenu z inną monoolefiną, taką jak propylen, buten-1 itp.

Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane przykłady. Wskaźnik płynięcia oznaczano zgodnie z normą ASTM D-1238, a ciężar nasypowy — zgodnie z normą ASTM D-392.

Przykład 1. $(C_2H_5)_{2,30}Al(OC_2H_5)_{0,70}$ stosowany jako jeden ze składników katalizatora otrzymuje się następującym sposobem. Do kolby o objętości 100 ml wprowadza się w atmosferze azotu 100 moli trójetyloglinu i 50 ml n-heptanu. Mieszaninę oziębia się do temperatury -30°C i mieszając dodaje się do niej 70 moli wystarczająco odwodnionego etanolu rozpuszczonego w 50 ml n-heptanu. Następnie miesza się w ciągu 7 godzin w temperaturze 20°C i otrzymuje się $(C_2H_5)_{2,30}Al(OC_2H_5)_{0,70}$.

Do kolby o objętości 50 ml wprowadza się 10 mmoli tetrachloru tytanu, 10 ml uzyskanego powyższym sposobem roztworu $(C_2H_5)_{2,30}Al(OC_2H_5)_{0,70}$ w n-heptanie (zawierającym 10 mmoli związku glinoorganicznego) i 20 ml n-heptanu. W celu przeprowadzenia reakcji pomiędzy składnikami katalizatora mieszaninę miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 0°C w atmosferze azotu. Następnie 0,6 ml uzyskanej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się do utrzymywanego pod próżnią autoklawu o pojemności 2 l i dodaje się do niego 1,0 l

odgazowanego i odwodnionego n-heptanu. Autoklaw ogrzewa się utrzymując w nim temperaturę 85°C i wprowadza się wodór do chwili osiągnięcia ciśnienia 2,0 kg/cm². Następnie wprowadza się etylen i polimeryzację przeprowadza się w ciągu 2 godzin utrzymując w autoklawie ciśnienia 5 kg/cm².

Bezpośrednio po zakończeniu polimeryzacji uzyskany polimer odsącza się i po wysuszeniu otrzymuje się 423 g białego, sproszkowanego polimeru o wskaźniku płynięcia 0,8 i ciężarze nasypowym 0,45. Rozkład rozmiaru cząstek jest bardzo wąski, to jest cząstki o wymiarze 0,15 do 0,21 mm stanowią 36% wagowych całej masy polimeru, a cząstki o wymiarze 0,21 do 0,30 mm stanowią 59% wagowych całej masy polimeru.

Przykłady II do VI. Doświadczenia przeprowadza się sposobem opisanym w przykładzie I, z tym, że jako związek glinoorganiczny stosuje się związki wskazane w tabeli II. Wyniki polimeryzacji przedstawiono w tabeli II.

Przykłady VII do XII. Doświadczenia przeprowadza się sposobem opisanym w przykładzie I, z tym, że stosuje się związki tytanu podane w tabeli II. Wyniki polimeryzacji przedstawiono w tabeli III.

Przykład XIII. Powtarza się sposób opisany w przykładzie VI z tym, że zamiast etylenu stosuje się mieszaninę etylenu i propylenu zawierającą 1,2% molowych propylenu. Otrzymuje się 432 g polimeru o wskaźniku płynięcia 4,3 i ciężarze nasypowym 0,47. Rozkład rozmiarów cząstek uzyskanego polimeru jest bardzo wąski, tj. cząstki o rozmiarze 0,15 do 0,21 mm stanowią 16% wagowych całej masy cząstek polimeru, a cząstki o wymiarze 0,21 do 0,30 mm stanowią 80% wagowych całej masy cząstek polimeru.

Przykład XIV. Do 2 litrowego autoklawu wprowadza się 1 l odwodnionego i odgazowanego n-heptanu autoklaw podgrzewa się do momentu uzyskania wewnątrz autoklawu temperatury 85°C i do wewnątrz wprowadza się wodór aż do uzyskania ciśnienia 2,0 kg/cm². Następnie dodaje się etylen do momentu uzyskania wewnątrz ciśnienia 5 kg/cm².

Do autoklawu dodaje się 0,6 milimola (C₂H₅)_{2,30}Al(OC₂H₅)_{0,70} otrzymanego według przykładu I i 0,2 milimola TiCl₄ i proces polimeryzacji przebiega jak w czasie wprowadzania etylenu w temperaturze 85°C przez 2 godziny przy ciśnieniu 5 kg/cm². W wyniku reakcji otrzymuje się 385 g polimeru w postaci proszku wskaźnik płynięcia 1,2 i ciężar nasypowy 0,41. Cząstki mające wymiar 0,15–0,21 mm stanowią 28% wagowych, całej masy cząstek polimeru a te które mają wymiary 0,21–0,30 mm i stanowią 63% wagowych całej masy cząstek polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji i kopolimeryzacji etylenu z olefiną inną niż etylen w obecności związku glinoorganicznego i związku tytanu, z n a m i e n n y t y m, że stosuje dwuskładnikowy katalizator, w którym jeden składnik stanowi związek glinoorganiczny o ogólnym wzorze $R_m^1 R_n^2 Al(OR^3)_{3-(m+n)}$, w którym R¹ i R² są takie same lub różne i oznaczają grupę węglowodorową zawierającą do 4 atomów węgla, R³ oznacza grupę węglowodorową zawierającą do 8 atomów węgla oraz każdy z symboli m i n oznacza liczbę 0 lub większą przy czym suma m i n (m+n) wynosi 2,05–2,85, a drugi składnik stanowi związek tytanu taki jak czterochlorek tytanu, trójtchlorek monoalkoksytytanu lub ich mieszaniny, przy czym homopolimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w temperaturze w granicach od temperatury pokojowej do 100°C w obecności rozpuszczalnika takiego jak heksan, heptan, benzen, toluen, ksylen, cykloheksan lub metylocykloheksan.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek tytanu stosuje czterochlorek tytanu, trójtchlorek monometoksytytanu, trójtchlorek monoetoksytytanu, trójtchlorek monopropoksytytanu, trójtchlorek monobutoksytytanu, trójtchlorek monoheksyloksytytanu, trójtchlorek monooktyloksytytanu, trójtchlorek cykloheksyloksytytanu lub ich mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się związek glinoorganiczny, w którym R¹ i R² oznaczają grupę metylową, etylową, propylową, lub butylową.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się związek glinoorganiczny, w którym R³ oznacza grupę metylową, etylową, propylową, butylową, fenylową lub cykloheksylową.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że związek glinoorganiczny stosuje się w ilości 0,05 do 50 moli na mol związku tytanu.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że związek glinoorganiczny stosuje się w ilości 0,2 do 20 moli na mol związku tytanu.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że etylen kopolimeryzuje się z propylenem lub butenem-1.

Tabela II

Przykład Nr	Związek glikoorganiczny	Wydajność polimeru g	Wskaźnik płynięcia	Ciężar nasypowy	Rozkład wymiarów cząstek %			
					powyżej 0,30 mm	0,30 mm 0,21 mm	0,21 mm 0,15 mm	poniżej 0,15 mm
II	Al/CH ₃ /2,40/OC ₃ H ₇ /0,60	370	0,8	0,46	1	59	37	3
III	Al/C ₄ H ₉ /2,60/OC ₆ H ₅ /0,40	396	2,1	0,42	2	73	25	0
IV	Al/C ₃ H ₇ /2,20/OC ₃ H ₇ /0,80	452	1,3	0,39	0	67	31	2
V	Al/C ₃ H ₇ /2,15/OC ₆ H ₅ /0,85	461	1,7	0,44	2	79	18	1
VI	Al/C ₂ H ₅ /2,10/OC ₃ H ₇ /0,90	407	1,7	0,49	0	74	27	2

Tabela III

Przykład Nr	Związki tytanu	Wydajność polimeru g.	Wskaźnik płynięcia	Ciężar nasypowy	Rozkład wymiarów cząstek %			
					powyżej 0,30 mm	0,30 mm 0,21 mm	0,21 mm 0,15 mm	poniżej 0,15 mm
VII	TiCl ₃ /OC ₃ H ₇ /	430	0,6	0,43	2	63	34	1
VIII	TiCl ₃ /OC ₄ H ₉ /	388	1,3	0,39	1	72	25	2
IX	TiCl ₃ /OC ₃ H ₇ /	393	0,8	0,42	3	68	29	0
X	TiCl ₃ /OC ₆ H ₅ /	388	1,1	0,45	0	78	21	1
XI	TiCl ₃ /OC ₃ H ₇ / + TiCl ₄ / (stosunek molowy = 1 : 1)	445	1,7	0,48	1	67	30	2
XII	TiCl ₃ /OC ₃ H ₇ / + TiCl ₄ / (stosunek molowy = 1 : 3)	462	2,3	0,51	2	81	16	1