



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196264

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 10/02

(22) Přihlášeno 16 04 75

(21) (PV 2651-75)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 17 04 74
(21516 A/74) Itálie

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

(72)
Autor vynálezu

CESCA SEBASTIANO, SAN DONATO MILANESE,
GRECO ALBERTO, DRESANO,
BERTOLINI GUGLIELMO, PAVIA a
BRUZZONE MARIO, SAN DONATO MILANESE (Itálie)

(73)
Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob polymerace ethylenu

1

Vynález se týká způsobu polymerace ethylenu s použitím katalytického systému, tvořeného alkylhalogenidy, alkylderiváty nebo hydridy kovů prvních tří skupin periodického systému a reakčním produktem chloridu titaničitého a karbonylové sloučeniny manganu. Reakční produkt chloridu titaničitého a karbonylové sloučeniny manganu může být použit jako takový nebo může být jemně dispergován na materiálu s vysokým specifickým povrchem.

Je známo, že halogenidy titanu, aktivní z katalytického hlediska, jsou obecně používány při nízkotlaké polymeraci α -olefinů a připravují se redukcí halogenidů titaničitých pomocí alkylaluminia, nebo alkylhalogenidů. Reakce se obecně provádí pod inertní atmosférou a v přítomnosti inertního rozpouštědla. Takto připravený katalyzátor se potom používá společně s alkyllovými sloučeninami k polymeraci α -olefinů v suspenzi organického rozpouštědla za nízkých tlaků monomeru.

Tyto halogenidy titanu jsou však znečištěny sloučeninami hliníku a nevykazují příliš vysokou katalytickou aktivitu, takže finální polymer vyžaduje nákladné promývací operace k odstranění zbytků katalyzátoru.

Nedávno byla navržena metoda, podle

2

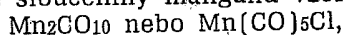
které se získávají polymerační katalyzátory se zlepšenou účinností nanášením halogenidů titanu na anorganické látky.

Jako nosičů bylo příkladně používáno kyslíčnicku nebo hydroxychloridu hořečnatého, siliky, nebo aluminu; všechny tyto nosiče mají vysoký specifický povrch, nicméně je třeba poznamenat, že katalytická aktivita sloučenin titanu na shora uvedených materiálech jako katalytických nosičích je výsoce závislá na chemické povaze jejich povrchu, takže tyto nosiče musí být poté často podrobeny zpracování s Grignardovými deriváty, alkylhliníky, nebo vodíkem za účelem zlepšení jejich vlastní účinnosti.

Předmětem vynálezu je způsob polymerace ethylenu, při kterém se používá katalytického systému s vysokou aktivitou a u kterého v případě použití na katalytickém nosiči není třeba žádného předběžného zpracování.

Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se reakce provádí v uhlíkovodíkovém rozpouštědle při teplotě 0 až 200 °C, s výhodou 20 až 120 °C a při tlaku 0,01 až 5 MPa v přítomnosti katalytického systému, sestávajícího z alkylhalogenidů, alkylderivátů nebo hydridů kovů, náležejících k prvním třem skupinám periodického systému prvků, a složky přechodového kovu, tvořené reakč-

ním produktem chloridu titaničitého a karbonylové sloučeniny manganu vzorce



kterou je popřípadě impregnován nosič.

Je výhodné, jestliže složka přechodového kovu je impregnována v nosiči, vybraném z halogenidů kovů první nebo druhé skupiny periodického systému prvků, přičemž množství manganu činí 0,1 až 10, s výhodou 1 až 3 % hmotnostní, vztaheno na nosič.

Způsobem podle vynálezu se získají polymery ethyleny s úzkým rozmezím molekulové hmotnosti. Použitý katalyzátor má rovněž příznivé chování vůči vodíku.

Polymerace se provádějí v ocelovém autoklávu, vybaveném kotvovým míchadlem, jsou-li operace prováděny při tlacích vyšších než tlak atmosférický. Katalyzátor je přiváděn společně s rozpouštědlem a alkyl-kovem.

Po termostatování autoklávu na polymerační teplotu se přivádí vodík a potom ethylen v požadovaném tlakovém poměru.

Reakce se ukončí přidáním alkoholu do autoklávu.

Se zvláštním ohledem na dále uváděné příklady se rozpouštědlo, organokovová sloučenina (v koncentraci 0,2 % objem) a asociace přechodových prvků, předešle připravené jak bylo uvedeno výše, přivádějí do autoklávu termostatovaného na 85 °C.

Tlak ethyleny se udržuje konstantní po celý test, který byl prováděn po dobu 6 hodin.

Následující příklady se vztahují k těmto pracovním podmínkám („standardní poly-

merace“). Získané polymery se suší pod vakuem do dosažení konstantní váhy před vyhodnocením výtěžků.

Dále uváděné příklady slouží jen k ilustraci předmětu vynálezu, aniž jej jakkoli omezují. Symbolem MF se označuje index toku taveniny s rozměrem g/10 min.

Příklad 1

10 g NaCl, jemně mletého a sušeného v peci při 400 °C bylo refluxováno v TiCl_4 (50 ccm) společně s $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (0,5 g) po dobu 6 hodin. Produkt byl zfiltrován, promyt ligroinem a sušen pod vakuem. Produkt měl následující složení:

$$\begin{aligned} \text{Ti} &= 1,83 \% \\ \text{Mn} &= 1,10 \% \end{aligned}$$

Při použití 200 mg tohoto produktu ve standardní polymeraci při polymerační době 6 hodin při $P_{\text{H}_2}/P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,0 \text{ MPa}/1,0 \text{ MPa}$

bylo vyrobeno 278 g polymeru s $\text{MF}_{2,16} = 0,800$, $\text{MF}_{21,6} = 30,784$, $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 38,48$ a obsahujícího 13,2 ppm Ti nebo 21,5 ppm Ti + Mn.

Příklady 2 až 5

Stejný katalyzátor jako v příkladu 1 byl použit ve 4 polymeračních testech během 2 hodin při různých hodnotách poměru parciálních tlaků H_2 a C_2H_4 . Testy jsou vyjádřeny v následující tabulce.

Příklad	kat. mg	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ MPa/MPa	$\text{MF}_{2,16}$	$M_{21,6}$	$M_{21,6}/\text{MF}_{2,16}$	g polymeru	ppm Ti	ppm Mn+Ti
2	155	0,8/1,2	0,09	3,91	41,2	180	15,07	25,2
3	265	1,2/0,8	1,42	44,99	31,7	116	41,7	67
4	321	1,0/0,5	6,234	207,66	33,3	65	90	145
5	500	1,5/0,5	9,59	316,04	32,9	90	105,5	161

Příklad 6

16,8 g NaCl, jemně mletého (též jako v příkladu 1) bylo refluxováno v TiCl_4 (50 mililitrů) společně s $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (0,5 g) po dobu 4 hodin.

Produkt byl zfiltrován, opakovaně promýván hexanem a sušen. Měl následující složení:

$$\begin{aligned} \text{Ti} &= 0,97 \% \\ \text{Mn} &= 0,49 \% \end{aligned}$$

245 mg tohoto produktu bylo použito v polymeračním testu po dobu 2 hodin při relativních tlacích H_2 a C_2H_4 rovných 8 MPa/1,2 MPa.

Bylo získáno 65 g polymeru s $\text{MF}_{2,16} = 0,263$, $\text{MF}_{21,6} = 8,47$, $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 32,2$ a obsahujícího 36,5 ppm Ti nebo 55 ppm Ti + Mn.

Příklad 7

KCl, jemně mletý a sušený při 400 °C (5 gramů) byl suspendován v TiCl_4 a refluxován po dobu 4 hodin s $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (0,18 g).

Produkt byl zfiltrován, promyt hexanem a sušen pod vakuem. Produkt měl následující složení:

$$\begin{aligned} \text{Ti} &= 2,29 \% \\ \text{Mn} &= 0,68 \% \end{aligned}$$

158 mg tohoto produktu bylo použito při polymeraci po dobu 6 hodin při $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ relativních tlacích rovných 0,8 MPa/1,2 MPa. Bylo získáno 466 g polymeru s $\text{MF}_{2,16} = 0,331$, $\text{MF}_{21,6} = 11,55$, $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 348$, a obsahujícího 7,77 ppm Ti a 10,35 ppm Ti + Mn.

Příklad 8

MgCl₂ (10 g) předběžně sušený pod proudem HCl při 350 °C byl za míchání refluxován v 50 ml TiCl₄ společně s Mn₂(CO)₁₀ (0,45 g) po dobu 6 hodin. Po zpracování obdobným zpracování popsanému výše měl katalyzátor následující složení:

$$\begin{aligned} \text{Ti} &= 0,90 \% \\ \text{Mn} &= 0,54 \% \end{aligned}$$

Při použití 290 mg tohoto produktu v polymeraci po dobu 2 hodin při $P_H/P_{C_2H_4}$ rov-

no 10/5, bylo vyrobeno 53 g polymeru s $MF_{2,16} = 2,96$, $MF_{21,6} = 110,6$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 37,2$, a obsahujícího 49,2 ppm Ti nebo 78,6 ppm Mn + Ti.

Příklad 9

5,9 g KCl, jemně mletého a sušeného, bylo refluxováno s 0,53 g Mn(CO)₅Cl a 30 cm³ TiCl₄ po dobu 6 hodin.

Produkt byl zfiltrován, promyt ligroinem a sušen pod vakuem. Měl následující složení:

$$\begin{aligned} \text{Ti} &= 2,80 \% \\ \text{Mn} &= 1,40 \% \end{aligned}$$

Při použití 305 mg tohoto produktu v polymeraci za stejných podmínek jako v příkladu 4, bylo vyrobeno 190 g polymeru s $MF_{2,16} = 8,29$, $MF_{21,6} = 300,46$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 36,24$, a obsahujícího 45 ppm Ti nebo rovněž 67 ppm Ti + Mn.

Příklad 10

Při použití 292,3 mg téhož produktu, použitého při polymeraci ethyleny za stejných podmínek jako v příkladu 5, bylo vyrobeno 145 g polymeru s $MF_{2,16} = 15,23$, $MF_{21,6} = 453$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 29,74$ a obsahujícího 56 ppm Ti nebo rovněž 84 ppm Ti + Mn.

Příklad 11

Mn(CO)₅Cl byl připraven průchodem slabého proudu chloru roztokem Mn₂(CO)₁₀ v CCl₄ při 0 °C, odpařením těkavých podílů pod vakuem a sublimací při 40 °C a 13,3 Pa [Abel a Milkinson — J. Chem. Soc. 1501, (1959)]. Byl získán požadovaný produkt, obsahující chlor v množství 15,37 % oproti 15,21 % teoretické hodnoty.

Získaný produkt byl uveden v reakci s přebytkem TiCl₄ a udržován ve varu do ukončení vývoje plynu (asi 16 hodin).

Byl získán fialový tuhý produkt, který byl zfiltrován, promyt ligroinem za účelem odstranění přebytku TiCl₄, sušen pod vakuem a vykazoval následující elementární analýzu:

	nalezeno	teorie pro TiCl ₃ a MnCl ₂
Ti %	19,25	17,11
Mn %	20,20	19,60
Cl %	60,20	63,27

Takto získaný produkt byl použit pro polymeraci ethyleny podle podmínek, uvedených jako „standardní polymerace“. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Katalytický systém MnTiCl₅ (bez nosiče) — Al (i But)₃

Příklad	kokatalyzátor (mg)	P _H /P _{C₄H₁₀} [MPa/MPa]	čas (h)	MF _{2,1,6}	MF _{2,1,6} /MF _{2,1,6}	výtěžek (g)	ppm Ti	ppm Ti+Mn
11	30,5	0,5/0,5	2	1,36	36,7	165	36	73
12	16,5	0,5/0,5	6	1,27	42,2	190	16	33
13	13,4	0,3/0,7	2	—	—	110	24	49
14	18	0,6/0,4	2	2,76	38,5	58	60	123
15	26,6	0,7/0,3	2	3,96	41,8	75	68	140

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerace ethyleny, vyznačující se tím, že se reakce provádí v uhlovodíkovém rozpouštědle při teplotě 0 až 200° Celsia, s výhodou 20 až 120 °C a při tlaku 0,01 až 5 MPa v přítomnosti katalytického systému, sestávajícího z alkylhalogenidů, alkylderivátů nebo hydridů kovů, náležejících k prvním třem skupinám periodického systému prvků, a složky přechodového kovu, tvořené reakčním produktem chloridu titaničitého a karbonylové sloučeniny man-

ganu vzorce Mn_2CO_{10} nebo $Mn(CO)_5Cl$, kterou je popřípadě impregnován nosič.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použije katalytického systému, jehož složka přechodového kovu je impregnována v nosiči, vybraném z halogenidů kovů první nebo druhé skupiny periodického systému prvků, přičemž množství manganu činí 0,1 až 10, s výhodou 1 až 3 % hmotnostní, vztaženo na nosič.