



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236699
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 12 07 82

(21) [PV 5302-83]

(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 10/02
C 08 F 4/76
C 08 F 4/64

(72)

Autor vynálezu

LE BRASSEUR GENEVIEVE, BULLY LES MINES (Francie)

(73)

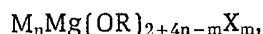
Majitel patentu

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

(54) Způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu s alfa-olefiny

1

Způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu s alfa-olefiny majícími 3 až 8 uhlíkových atomů. Podstata navrženého řešení spočívá v tom, že se polymerace nebo kopolymerace provádí při teplotě 20 až 350 °C a tlaku 0,1 až 250 MPa v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího katalyticky účinnou složku obecného vzorce



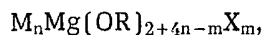
ve kterém M znamená přechodový kov ze skupiny zahrnující kovy IV.a až VI.a skupiny periodického systému prvků, s výhodou titan a vanad, R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, X znamená halogen, n je větší nebo rovno 0,05 a menší nebo rovno 0,6 a m je větší než 0 a menší než n + 1, a alespoň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

2

. Vynález se týká způsobu polymerace ethyleny nebo kopolymerace ethyleny s alfa-olefiny majícími 3 až 8 uhlíkových atomů.

Ve francouzském patentovém spisu č. 2 324 652 je popsána příprava pevné složky, určené pro přípravu polymeračních katalyzátorů, uvedením do styku sloučenin 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 aktivitu.

Výše uvedený nedostatek nemá způsob polymerace ethyleny nebo kopolymerace ethyleny s alfa-olefiny majícími 3 až 8 uhlíkových atomů, jehož podstata spočívá v tom, že se polymerace nebo kopolymerace provádí při teplotě 20 až 350 °C a tlaku 0,1 až 250 MPa v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího katalyticky účinnou složku obecného vzorce



ve kterém

M znamená přechodový kov ze skupiny zahrnující kovy IV.a až VI.a 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 alespoň jeden aktivátor zvolený ze skupiny zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů I. až III. skupiny periodického systému, přičemž atomový poměr kovů uvedeného aktivátoru k přechodovému kovu katalyzátoru je roven 0,1 až 100.

S výhodou může být polymerace nebo kopolymerace provedena při teplotě 20 až 200 °C a tlaku 0,1 až 20 MPa v roztoku nebo v suspenzi v inertním kapalném uhlovodíku majícím alespoň 6 uhlíkových atomů.

Polymerace nebo kopolymerace může být rovněž provedena při teplotě 180 až 350 °C a tlaku 40 až 250 MPa, přičemž střední doba prodloužení katalytického systému v polymeračním reaktoru je rovna 2 až 100 sekundám. Polymerace nebo kopolymerace může být provedena v přítomnosti až 2 molárních procent činidla pro přenos řetězce.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že jestliže atomový poměr halogen/Mg + Ti během reakce mezi halogenidem organické

kyseliny a směsí alkoholátu hořečnatého a alkoholátu přechodového kovu 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 alkoholátu odstraní z vytvořeného produktu, potom má získaný katalyzátor výrazně zlepšenou aktivitu a polymerace nebo kopolymerace probíhá za zvýšeného katalytického výtěžku.

Přechodovým kovem M může být titan, vanad, zirkon, chrom nebo směs těchto kovů. V tomto posledním případě je index n součtem různých kovových atomů. Halogenem X může být fluor, chlor, brom, jód nebo směs těchto prvků. Rovněž v posledním z uvedených případů se index m rovná součtu různých halogenových atomů.

Katalyzátor použitý při způsobu podle vynálezu může být připraven postupem spočívajícím v:

a) uvedení do styku v přítomnosti inertního rozpouštědla alkoholátu hořečnatého $Mg(OR)_2$ s alespoň jedním alkoholátem přechodového kovu $M(OR)_x$, ve kterém x znamená maximální valenci kovu M, přičemž vzájemná množství alkoholátů jsou zvolena tak, že atomový poměr M/Mg je roven 0,05 až 0,6, při teplotě mezi 20 °C a teplotou varu inertního rozpouštědla po dobu 1 až 6 hodin,

b) přidání k reakční směsi, získané podle odstavce a) při teplotě 0 až 30 °C alespoň jednoho halogenidu organické kyseliny $R'COX$, kde R' znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, v takovém množství, že atomový poměr $X/Mg + M$ je nižší než 1,

c) zahřívání reakční směsi, získané v odstavci b) na teplotu mezi 30 °C a teplotou varu inertního rozpouštědla po dobu nezbytnou k tomu, aby kapalná fáze uvedené reakční směsi již neobsahovala v roztoku ani halogen ani přechodový kov a

d) eliminaci vytvořeného alkylesteru $R'COOR$.

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 $R'COX$ je fluor, chlor, brom nebo jód, s výhodou chlor.

Inertní rozpouštědlo je zvolené 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 možné provést destilací zachovávající rozpouštědlo 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 uvedené reakční směsi 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.

Aktivátory jsou zejména zvoleny ze skupiny zahrnující trialkylhlinitíky, halogendi-alkylhlinitíky, alkylsiloxalany (například alkylsiloxalany popsané ve francouzském patentovém spisu č. 2 324 652) a alkylaluminoxany.

Aktivace katalyzátorů 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 například 6 až 12 atomů uhlíku v molárním poměru, vzhledem k přechodovému kovu předběžně aktivovaného katalyzátoru, mezi 1 a 10. V druhé eta-

pě se k předběžně aktivovanému katalyzátoru přidá dodatek aktivátoru, a to buď před polymerací nebo až v polymeračním reaktoru.

V následující části popisu je uvedeno několik příkladů provedení, které mají pouze ilustrativní charakter.

Příklady 1 až 5

Příprava katalyzátorů použitelných při způsobu podle vynálezu

V reaktoru vybaveném regulovaným vyhříváním a chlazením a míchadlem se v 600 mililitrech methylcyklohexanu suspenduje 114 g ethylátu hořečnatého a množství ethylátu titanu $Ti(OC_2H_5)_4$ (vyjádřené v gramech) uvedené v tabulce I. 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 v tabulce I a zředěné 3-násobným objemem methylcyklohexanu. Reakční směs se potom ještě zahřívá na teplotu 40 °C po dobu 3 hodin. Rozpouštědlová fáze neobsahuje již ani chlor, ani titan.

Vytvořený ethylacetát se oddestiluje za atmosférického tlaku a úbytek methylcyklohexanu způsobený oddestilováním ethylacetátu se kompenzuje přidávkem čerstvého rozpouštědla. Získá se jemná suspenze mající vzhled homogenního krému. Tato suspenze se použije jako taková pro přípravu katalytických systémů. Alikvotní část suspenze se odebere a vysuší pro elementární analýzu, umožňující vypočítat indexy m a $m/n + 1$ figurující v následující tabulce I.

Tabulka I

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

Příklady 6 až 10

Polymerace ethylenu za nízkého tlaku

Katalyzátory získané podle příkladů 1 až 5 se aktivují v suspenzi v reakčním prostředí jejich přípravy pomocí ekvimolekulární směsi triethylhlinitku a chlordiethylhlinitku v roztoku v rozpouštědle přidávaném pomalu tak, aby teplota nepřestoupila 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 katalytický systém.

Do ocelového autoklávu o obsahu 1 litru, tvořícího reaktor, se zavede 600 ml nasycených uhlovodíků $C_{11}-C_{12}$ a potom ethylen až do nasycení za tlaku 0,6 MPa, dále suspenze předběžně připraveného katalytického systému v množství obsahujícím 0,1 miligramatů přechodového kovu. Polymerace ethylenu se provádí při teplotě 200 °C po dobu 1 minuty za udržování konstantního tlaku ethylenu 0,6 MPa. Roztok se potom rekuperuje a polymer se oddělí filtrací při teplotě okolí. Dosáhne se katalytického výtěžku R_c polyethylenu, který je uveden v tabulce II a vyjádřen v g/min/mgat. přechodového kovu/mol ethylenu/l.

Tabulka II

Příklad	6	7	8	9	10
Katalyzátor získaný v příkladu č.	1	2	3	4	5
R_c	1130	1150	1520	2490	1600

Příklady 11 až 15

Polymerace ethylenu za vysokého tlaku

Katalyzátory získané podle příkladů 1 až 5 se předběžně aktivují v suspenzi v reakčním prostředí jejich přípravy pomocí ekvimolekulární směsi triethylaluminia a chlor-diethylaluminia v roztoku v rozpouštědle, přidávaném pomalu tak, aby teplota nepřesáhla hodnotu 35 °C v množství takovém, že atomový poměr Al/Ti + Mg je roven 6.

Získané suspenze se potom stabilizuje pomocí hexenu při teplotě 30 °C v molárním poměru hexen/Ti rovném 5 a takto tvoří katalytický systém.

V autoklávu o objemu 0,6 l udržovaném na teplotě 230 °C se provede kontinuální polymerace ethylenu za tlaku 80 MPa, při-

čemž disperze katalytického systému je do autoklávu nastříkována v takovém množství, že doba pobytu katalyzátoru v reaktoru činí asi 30 sekund. Průtok ethylenu činí 10 kg/h a průtok suspenze katalytického systému činí 4 l/h. Polymerace se provádí v přítomnosti vodíku v objemovém množství uvedeném v následující tabulce III.

Polyethylen se získá v katalytickém výtěžku R_c , uvedeném v tabulce III a vyjádřeném v kg/mgat. přechodového kovu. Jeho střední hmotnostní molekulová hmotnost M_w a jeho střední číselná molekulová hmotnost M_n jsou stanoveny permeační gelovou chromatografií. Jeho stupeň tekutosti je vyjádřený jako index toku taveniny (IF) v dg/min podle normy ASTM D 1238-73. Poměr M_w/M_n udává stupeň disperzity.

Tabulka III

Příklad	Katalyzátor z příkladu č.	H ₂ (%)	R_c	M_n	M_w/M_n	IF
11	1	0,2	5,1	10 800	8,4	15
12	2	0,1	6,7	17 000	5,5	6,8
13	3	0,1	8,6	19 400	5,4	2,9
14	4	0,1	15,0	22 100	3,7	9,4
15	5	0,1	12,0	13 600	4,6	19

Příklad 16

Polymerace ethylenu za vysokého tlaku v několikázónovém reaktoru

Ve válcovém vertikálním reaktoru o objemu 3 l, rozděleném uvnitř přepážkami z kovu na tři reakční zóny, pracující při odlišných teplotách (zóna 1 : 200 °C; zóna 2 : 230 °C; zóna 3 : 280 °C) se kontinuálně polymeruje ethylen za tlaku 100 MPa. Katalytický systém se injikuje do zóny v množství 1 mgat na litr a do zóny 3 v množství 1,5 mgat titanu na litr. Tento katalytický systém je tvořen katalyzátorem připraveným za podmínek uvedených v příkladu 1 s výjimkou, že se ethylát titaničitý nahradí isopropylátem titaničitým, předpolymerován 1-hexenem v molárním poměru 1-hexen/Ti rovném 2, aktivován dimethylethyl-diethylsiloxalanem a přidán v takovém množství, že atomový poměr Al/Ti je roven 3. Polymerace se provádí v přítomnosti 10 objemových % propanu.

Získá se polymer s katalytickým výtěž-

kem rovným 7,2 kg/mgat titanu. Jeho vlastnosti jsou následující:

IF = 0,6 dg/min
 M_n = 13 600
 hustota = 0,950 g/cm³
 M_w/M_n = 9.

Příklad 17

Kopolymerace ethylenu a 1-buteny

V reaktoru použitým v příkladu 16 a za stejných podmínek tlaku se kopolymeruje směs obsahující 40 % 1-buteny a 60 % ethylenu pomocí katalytického systému připraveného z katalyzátoru podle příkladu 2, aktivovaného na atomový poměr Al/Ti pomocí směsi obsahující 1 díl Al(C₂H₅)₃ na 3 díly Al(C₂H₅)₂Cl.

Všechny tři zóny pracují při odlišných teplotách: zóna 1: 210 °C; zóna 2: 170 °C a zóna 3: 250 °C. V katalytickém výtěžku rovném 10 kg/mgat Ti se získá kopolymer e-

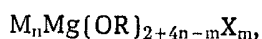
thylenu a 1-butenu s následujícími vlastnostmi:

IF = 2,5 dg/min
 hustota = 0,930 g/cm³
 Mn = 32 800
 Mw/Mn = 3,7.

Způsob podle vynálezu, ilustrovaný zejména předcházejícími příklady, umožňuje získat polymery s objemovou hmotností 0,91 až 0,97 a indexem toku taveniny 0,2 až 20 dg/min.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu s alfa-olefiny majícími 3 až 8 uhlíkových atomů, vyznačený tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí při teplotě 20 až 350 °C a tlaku 0,1 až 250 MPa v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího katalyticky účinnou složku obecného vzorce



ve kterém

M znamená přechodový kov ze skupiny zahrnující kovy IV.a až VI.a 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 alespoň

poň jeden aktivátor zvolený ze skupiny zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů I. až III. skupiny periodického systému, přičemž atomový poměr kovu uvedeného aktivátoru k přechodovému kovu katalyticky účinné složky je roven 0,1 až 100.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí při teplotě 20 až 200 °C a tlaku 0,1 až 20 MPa v roztoku nebo suspenzi v inertním kapalném uhlovodíku majícím alespoň 6 uhlíkových atomů.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí při teplotě 180 až 350 °C a tlaku 40 až 250 MPa, přičemž střední doba prodloužení katalytického systému v polymeračním reaktoru je rovna 2 až 100 sekundám.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se polymerace nebo kopolymerace provádí v přítomnosti až 2 molárních procent činidla pro přenos řetězce.