POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

116 247

Patent tymczasowy dodatkowy do patentu nr

Int. Cl.[3] C08F 10/00
C08F 4/64
C08F 4/02

Zgłoszono: 31.12.79 (P. 221094)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

CZYTELNIA

Twórcy wynalazku: Maria Nowakowska, Roman John, Krystyna Czaja, Stanisław Pasynkiewicz, Wincenty Skupiński, Marek Bolesławski, Krzysztof Szczegot, Leokadia Woroszyło

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Pedagogiczna im. Powstańców Śląskich, Opole (Polska)

Sposób polimeryzacji olefin

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji olefiny lub mieszaniny olefin wobec kompleksu metaloorganicznego tytanowoglinowego, wytworzonego na nośniku.

Znane sposoby polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin polegają na stosowaniu w charakterze katalizatorów kompleksów metaloorganicznych wytworzonych ze związku metaloorganicznego, takiego jak $AlCl_nR_{3-n}$, gdzie n = 0–2 i związku metalu przejściowego z V–VIII grupy układu okresowego pierwiastków. Katalizatory tego typu są nietrwałe, gdyż łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem tlenu i związków tlenowych, takich jak woda, czy alkohole i inne. Z drugiej strony z publikacji Teranishi K., Iida M., Araki T. i Tani H. — Macromolecules, tom 7, str. 421, 1974, Teranishi K., Araki T. i Tani H. — Macaromolecules, tom 5, str. 660, 1972, Yamashita Y., Tsuda Y. i Miwa S. — Kogyo Kagaku Zasshi, tom 66, str. 110, 1963, Kuntz I. i Kroll W.R. — J. Polym. Sci., A—1, tom 8, str. 1601, 1970, C.A. **80** (1974) 145714, Saegusa T. Ueshima T. i Tomita S. — Makromol. Chem., tom. 107, str. 131, 1967, znany jest jednak fakt aktywności katalitycznej kompleksów związku glinoorganicznego z wodą w procesach polimeryzacji polarnych monomerów, takich jak tlenek propylenu i etylenu, epichlorohydyna, tlenek styrenu, tetrahydrofuran. Z publikacji Ishida S. — J. Polym. Sci., tom 62, str. 1,, 1962, i Saegusa T., Fuji Y., Fuji H., Furukawa J. — Makromol. Chem., tom 52, str 232, 1962, znany jest fakt, że właściwym katalizatorem polimeryzacji jest związek o wzorze $Et_2AlOAlEt_2$, stanowiący produkt reakcji trójetyloglinu z wodą, znany obecnie pod nazwą alkiloauluminoksanu. Z publikacji A. Wołkow, W. Gerasimow i inni — Wysokomolekularnyje Sojedinienija (B), tom 15, str. 455, 1973, z opisu patentowego ZSRR nr 388008, znane jest stosowanie kompleksów wytwarzanych z chloroalkiloaluminoksanów i związków metalu przejściowego, jako katalizatorów polimeryzacji dienów.

Istota wynalazku polega na tym, że proces polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, prowadzi się w temperaturze 313–373 K i pod ciśnieniem 5–30 at tj. 0,49 MPa do 2 · 94 MPa w obecności kompleksu katalitycznego związku glinoorganicznego typu AlR_mCl_{3-m}, gdzie m = 1–3, lub związku $R_pCl_{4-p}Al_2O$, gdzie p = 1–4, ze związkiem tytanu $Ti(OR)_nCl_{3-n}$, gdzie n = 0–3, wytworzonym w wyniku reakcji w temp. 423–593 K związku $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, gdzie n = 0–4, a R jest alkilem C_2–C_{10} lub fenylem, w którym 0–3 atomów wodoru jest podstawionych chlorowcem, z nośnikiem stanowiącym produkt reakcji w temperaturze 320–373 K alkiloaluminoksanu lub chloroalkiloaluminoksanu z tlenkiem glinu.

Wyprażony w temperaturze 773–973 K tlenek glinu zalewa się alkiloaluminoksanem w atmosferze azotu, po czym podnosi się temperaturę maksymalnie do 333 K, którą utrzymuje się przy ciągłym mieszaniu reagentów w ciągu określonego czasu. Obecne na powierzchni tlenku glinu grupy hydroksylowe

reagują z alkiloaluminoksanem wydzielając cząsteczki alkanu i tworząc nowe mostki tlenowe z atomami glinu, zawierającego ligandy alkilowe lub alkilowe i chlorowe. Nadmiar użytego alkiloaluminoksanu wymywa się heksanem, usuwając roztwór przez dekantację. Na spreparowany w powyższy sposób nośnik nanosi się związek tytanu czterowartościowego, użytego w dużym nadmiarze. W wyniku reakcji związku Ti^{+4} z grupami alkilowymi nośnika następuje redukcja atomów tytanu i wbudowanie związku tytanu Ti^{+3} na powierzchnię struktury krystalicznej nośnika. W celu całkowitego wykorzystania grup alkilowych nośnika i wprowadzenia maksymalnej ilości tytanu na nośnik, reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze w ciągu kilku godzin, przy czym temperaturę podnosi się stopniowo do 593 K. W czasie podnoszenia temperatury wydestylowuje rozpuszczalnik i nadmiar użytego związku tytanu.

Spreparowany związek tytanu Ti^{+3} na nośniku ze związkiem glinoorganicznym tworzy kompleks katalizujący polimeryzację olefin w temperaturze 314–373 K.

Przykład I. Do 100 cm^3 kolbki szklanej wyposażonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną w strumieniu oczyszczonego azotu wprowadza się 20 g granulowanego tlenku glinu o średnicy granulek 0,5–1 mm, który uprzednio praży się w temperaturze 773 K w ciągu 24 godzin. Następnie zalewa się tlenek glinu 30 cm^3 czteroetyloaluminoksanu. W wyniku egzotermicznej reakcji grup hydroksylowych nośnika — Al_2O_3 z alkiloaluminoksanem podnosi się samorzutnie temperatura układu do 314 K. Przy ciągłym mieszaniu kolbkę ogrzewa się następnie do 373 K i utrzymuje tą temperaturę przez 30 minut. Wydzielający się w tych warunkach etylen jako produkt uboczny jest wyprowadzany z kolbki razem z przepływającym azotem. Następnie wprowadza się do kolbki 50 cm^3 oczyszczonego heksanu i po wymieszaniu i odstaniu dekantuje się roztwór nieprzereagowanego aluminoksanu w heksanie znad osadu. Roztwór poddaje się regeneracji przez destylację, a osad przemywa się jeszcze dwukrotnie heksanem, po czym zalewa się go czterochlorotytanem w ilości 30 cm^3 a chłodnicę zwrotną zamienia się na chłodnicę Liebiga. Całość umieszcza się w łaźni piaskowej i powoli podnosi temperaturę do 413 K, utrzymując ją do całkowitego wyparowania $TiCl_4$. Następnie podnosi się temperaturę do 573 K w ciągu około 2 godzin i utrzymuje się tę temperaturę w ciągu 15 minut, po czym schładza się do temperatury pokojowej. Gotowy stały składnik tytanowy katalizatora, zawierający 0,02 g Ti w 1 g Al_2O_3 stosuje się w postaci zawiesiny w czystym heksanie.

Kompleks katalityczny tworzy się w wyniku reakcji 2 g stałego tytanowego składnika z 0,18 g czteroetyloaluminoksanu w 10 cm^3 heksanu prowadzonej w ampułce szklanej w atmosferze azotu w temperaturze 298 K w ciągu 10 minut.

Polimeryzację etylenu prowadzi się w 1,5 dm^3 termostatowanym szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną oraz króciec dla doprowadzenia azotu i etylenu. Do polimeryzatora wprowadza się 1 dm^3 oczyszczonego i osuszonego heksanu, który następnie odtlenia się strumieniem barbotującego azotu. W czasie odtleniania heksanu polimeryzator podgrzewa się do temperatury 323 K i nasyca heksan etylenem w czasie 5 minut. Następnie przy ciągłym przepływie etylenu wprowadza się do polimeryzatora heksanową zawiesinę uprzednio przygotowanego kompleksu katalitycznego na nośniku. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 60 minut w temperaturze 323 do 328 K, odprowadzając ciepło reakcji przez płaszcz chłodzący. Po przerwaniu dopływu etylenu wprowadza się do polimeryzatora 100 cm^3 metanolu w celu rozłożenia kompleksu katalitycznego i wytrącenia polietylenu w postaci białego drobnoziarnistego proszku. Po ochłodzeniu do temperatury 293 K zawartość polimeryzatora sączy się i suszy w temperaturze 353 K. Otrzymuje się 280 g polietylenu o masie cząsteczkowej 82000 i ciężarze nasypowym 480 g/dm^3.

Przykład II. Polimeryzację propylenu prowadzi się w 1,5 dm^3 termostatowanym reaktorze metalowym ze stali kwasoodpornej wyposażonym w mieszadło, termoparę i króćce dla doprowadzenia propylenu lub azotu oraz kompleksu katalitycznego w postaci zawiesiny w węglowodorze. Do polimeryzatora wprowadza się 0.6 dm^3 heksanu i kompleks katalityczny wytwarzany w ampułce szklanej w reakcji 2 g spreparowanego sposobem opisanym w przykładzie I składnika tytanowego na nośniku i 0,25 g dwuetylochloroglinu. Kompleks katalityczny inicjuje polimeryzację propylenu wprowadzanego do reaktora. Proces prowadzi się przy ciśnieniu 7 at tj 0,69 MPa i temperaturze 333 K w ciągu 60 minut. Polimeryzację przerywa się dodatkiem 200 cm^3 metanolu, a odsączony stały produkt przemywa się dwukrotnie heksanem. Po wysuszeniu otrzymuje się 210 g polipropylenu o zawartości frakcji izotaktycznej 95% i ciężarze nasypowym 520 g/dm^3.

Przykład III. Polimeryzację propylenu prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie II, przy czym do preparowania stałego tytanowego składnika kompleksu katalitycznego używa się dwumetylodwuchloroaluminoksan, a kompleks katalityczny otrzymuje się z 4 g spreparowanego stałego składnika tytanowego na nośniku i 0,25 g dwuetylochloroglinu. Otrzymuje się 180 g polipropylenu o stopniu izotaktyczności równym 96% i ciężarze nasypowym 550 g/dm^3.

Przykład IV. Zgodnie z opisem zawartym w przykładzie I preparuje się stały składnik tytanowy katalizatora, przy czym stosowany w charakterze nośnika tlenek glinu praży się uprzednio w temperaturze 973 K w ciągu 24 godzin.

Wytworzony produkt w ilości 5 g wykorzystuje się do wytworzenia kompleksu katalitycznego w reakcji z 0,35 g dwuetylochloroglinu. Kompleks ten stosuje się do polimeryzacji etylenu sposobem opisanym w przykładzie I. Otrzymuje się 300 g polietylenu o masie cząsteczkowej 75000 i ciężarze nasypowym 450 g/dm^3.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliolefin na drodze polimeryzacji olefiny lub mieszaniny olefin C_2–C_4 wobec kompleksów metaloorganicznych tytanowo-glinowych w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem atmosferycznym do podwyższonego, **znamienny tym**, że olefinę lub mieszaninę dwóch lub więcej olefin poddaje się polimeryzacji w temperaturze 313–373 K i pod ciśnieniem 5–30 at tj. 0,49 do 2,94 MPa w obecności kompleksu katalitycznego związku glinoorganicznego typu AlR_mCl_{3-m}, gdzie m = 1–3, lub związku $R_pCl_{4-p}Al_2O_3$, gdzie p = 1–4, ze związkiem tytanu $Ti(OR)_nCl_{3-n}$, gdzie n = 0–3, wytworzonym w wyniku reakcji w temperaturze 423–593 K związku $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, gdzie n = 0–4, a R jest alkilem C_2–C_{10} lub fenylem, w którym 0–3 atomów wodoru jest podstawionych chlorowcem, z nośnikiem stanowiącym produkt reakcji w temperaturze 323–373 K alkiloaluminoksanu lub chloroalkoiloaluminoksanu z tlenkiem glinu.