

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

231980
(11) (B2)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 27 02 81

(21) (PV 1435-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 02 80
(23785/1980) Japonsko

(40) Zveřejněno 13 01 84

(45) Vydáno 15 12 86

[51] Int. Cl.³
C 08 F 4/64
C 08 F 10/00
(C 08 F 10/00,
10/06)

(72)

Autor vynálezu

SATO AKIHIRO, KIMITSUGUN, KIKUTA KAZUTSUNE,
MATSUDA KENJI, UWAI TOSHIHIRO, HANARI TOHRU, ICHIHARASHI
[Japonsko]

(73)

Majitel patentu

CHISSO CORPORATION, OSAKA [Japonsko]

(54) Způsob výroby katalytického systému pro výrobu poly- α -olefinů

1

2

Katalytický systém pro výrobu poly- α -olefinů se připraví tak, že se organohlinitá sloučenina nechá reagovat s donorem elektronů v rozpouštědle při teplotě od -20 do 200 °C za vzniku pevného produktu I, produkt I se nechá reagovat s chloridem titaničitým při teplotě od 0 do 200 °C a poté se odstraní vzniklý kapalný podíl a volný chlorid titaničitý promýváním, čímž se získá pevný produkt II, produkt II se nechá reagovat s donorem elektronů a akceptorem elektronů při teplotě od 40 do 200 °C za vzniku pevného produktu III, produkt III se uvede do reakce s organohlinitou sloučeninou a reakčním produktem získaným reakcí organohlinité sloučeniny s $0,01$ až 5 molárními díly donorů elektronů při teplotě od -30 do 100 °C, a část nebo všechny katalytické složky této kombinace se podrobí polymerační úpravě pomocí α -olefinu.

Předmětný vynález se týká způsobu výroby nového katalytického systému pro výrobu poly- α -olefinů, obzvláště pro polymeraci v plynné fázi a dále pro modifikaci polymerace v plynné fázi a kombinaci roztokové nebo blokové polymerace s polymerací v plynné fázi.

Podle dosavadního stavu techniky je známo, že α -olefiny se polymerují za použití tak zvaných Ziegler-Nattových katalyzátorů, které sestávají ze sloučeniny přechodových kovů IV. až VI. skupiny periodické soustavy prvků a z organokovové sloučeniny kovů I. až III. skupiny periodické tabulky, včetně modifikovaných katalyzátorů, které se získají další adicí donoru elektronů, atd., na katalyzátor. Z těchto katalyzátorů našly nejširší uplatnění při výrobě vysoce krystalických polymerů, jako jsou například polymery propylenu, 1-butenu a podobně, zejména katalyzátory obsahující jako složku sloučeniny přechodového kovu chlorid titanitý. Použitý chlorid titanitý se zařazuje do následujících tří druhů podle způsobu přípravy:

- materiál získaný redukcí chloridu titaničitého vodíkem, který je dále aktivován mletím v kulovém mlýně; tato látka je uváděna jako chlorid titanitý (HA);

- látka získaná redukcí chloridu titaničitého kovovým hliníkem a která je dále aktivována mletím na kulovém mlýnu, tato látka je vyjádřena obecným vzorcem $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ a je uváděna jako chlorid titanitý (AA);

- látka získaná redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou a následujícím tepelným zpracováním.

Jelikož však žádný z těchto chloridů titanitých není dostatečně uspokojivý, byly činěny různé pokusy a byla navržena různá zlepšení. Mezi jinými byl navržen postup, při kterém se na chlorid titanitý, získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou, působí donorem elektronů a chloridem titaničitým, čímž se zvýší aktivita katalyzátoru a sníží se množství amorfního polymeru, který se vytváří jako vedlejší produkt, viz například japonská bezprůzkumová patentová přihláška č. 34 478/1972. Katalyzátory získané podle těchto postupů však mají nevýhodu v nedostatečné tepelné stabilitě.

Dále byl navržen postup, při kterém se chlorid titaničitý a organohlinitá sloučenina separátně mísí s určitým množstvím komplexotvorného činidla (donory elektronů jsou součástí této skupiny), čímž se získají dvě směsi kapalin, které se potom mísí spolu a reagují za vzniku pevné katalyzátorové složky, viz japonská bezprůzkumová patentová přihláška č. 9296/1978. Tento způsob má nicméně stejnou nevýhodu v nedostatečné tepelné stabilitě katalyzátoru, jak bylo uvedeno v případě japonské bez-

průzkumové patentové přihlášky č. 34 478/1972.

Dále byl navržen postup, při kterém se homogenní kapalná látka složená z organohlinité sloučeniny a éteru přidá do chloridu titaničitého nebo se chlorid titaničitý přidá do uvedené kapaliny, čímž vznikne kapalná látka obsahující chlorid titanitý, jak je uvedeno v japonské bezprůzkumové patentové přihlášce č. 115 797/1977, jakož i postup, při kterém se shora uvedená kapalná látka zahřeje na teplotu 150 °C nebo nižší, čímž se vysráží jemně zrnitý chlorid titanitý, viz japonská bezprůzkumová patentová přihláška č. 47 594/1977, atd. Tento postup má nicméně opět nevýhodu v tom, že vzniklý katalyzátor má nedostatečnou tepelnou stabilitu.

Podle dosavadního stavu techniky jsou na druhé straně známy způsoby polymerizace α -olefinů, při kterých se používají katalyzátory Ziegler-Natta, ale mění se fáze α -olefinů, jako jsou roztoková srážecí polymerace prováděná v rozpouštědle jako je n-hexan a podobně, viz například japonská zveřejněná patentová přihláška č. 10 596/1957, bloková polymerace prováděná ve zkapalněném monomeru α -olefinu, jako je kapalný propylen, viz například japonská zveřejněná patentová přihláška č. 6686/1961 a č. 14 041/1963, a polymerizace v plynné fázi prováděná v plynném monomeru, jako je plynný propylen, viz například japonská zveřejněná patentová přihláška č. 14 812/1964 a č. 17 487/1967.

Dále je znám podle dosavadního stavu techniky i způsob blokové polymerizace následovaný polymerizací v plynné fázi, viz. například japonská zveřejněná patentová přihláška č. 14 862/1974, japonská bezprůzkumová patentová přihláška č. 135 987/1976.

Z těchto způsobů polymerizace je polymerizace v plynné fázi výhodná v tom, že zde odpadá nutnost regenerace a opětného použití rozpouštědla používaného v polymerizaci, jako je tomu v případě roztokové srážecí polymerizace, odpadá nutnost regenerace a opětného použití kapalného monomeru, jako je kapalný propylen, jak je tomu u blokové polymerizace a tím se zařízení pro výrobu α -olefinových polymerů zjednodušuje o náklady na regeneraci rozpouštědla nebo monomeru.

Tyto polymerizační postupy v plynné fázi mají však nevýhodu v tom, že jelikož je monomer přítomen v polymerizační nádobě v plynné fázi, je jeho koncentrace v porovnání s roztokovou nebo blokovou polymerizací relativně nízká, což má za následek nízkou reakční rychlost. Pro zvýšení výtěžku polymeru na jednotku hmoty katalyzátoru bylo tudíž nutno prodloužit dobu zdržení a tím zvětšit kapacitu reaktoru a také, za účelem zvýšení aktivity katalyzátoru, byly modifikovány a použity trialkylhlinitky, což mělo za následek ve snížení stereoregularity polymeru.

V případě polymerizace v plynné fázi způsobují nestejněměrné částice katalyzátoru tvorbu nestejněměrných částic polymeru. Nestejněměrná velikost dále způsobuje kohezi polymerních částic a ucpávání výpustných míst polymeru na polymerizačních nádobách nebo dopravních potrubích a tím se ztěžuje jejich dlouhodobý, stabilizovaný, nepřetržitý provoz a také se zvětšuje rozptyl vlastností polymerů.

Již dříve byl autory předmětného vynálezu objeven způsob polymerace, který neměl shora uvedené nevýhody, i když byl prováděn v plynné fázi. Touto polymerací byl způsob výroby α -olefinových polymerů za použití katalyzátoru, který byl připraven reakcí reakčního produktu donoru elektronů a organohlinité sloučeniny s chloridem titaničitým v přítomnosti aromatické sloučeniny za tvorby pevného produktu, nebo další reakcí tohoto pevného produktu s donorem elektronů za tvorby pevného produktu; a smísením takto získaného pevného produktu s organohlinitou sloučeninou.

Dále byly provedeny studie, na jejichž základě byl objeven způsob polymerace skládající se z reakce organohlinité sloučeniny s donorem elektronů, z reakce takto vzniklého pevného produktu s donorem elektronů a s akceptorem elektronů za tvorby dalšího pevného produktu, ze sloučení tohoto pevného produktu s organohlinitou sloučeninou za vytvoření katalyzátoru a z polymerace α -olefinů v přítomnosti tohoto katalyzátoru. Tento způsob bude dále uváděn jako způsob podle dosavadního stavu techniky.

Tímto způsobem, zejména v případě polymerizace v plynné fázi v přítomnosti katalyzátoru získaného podrobením katalyzátoru podle shora uvedeného postupu předběžné aktivaci α -olefinem, bylo dosaženo dlouhodobé stabilní činnosti bez vytváření jakýchkoliv polymerních aglomerátů. Výtěžek polymeru na gram pevné katalytické složky však činil od 5000 do 6000 gramů, to znamená, že aktivita katalyzátoru nebyla dostatečná. Za této aktivity potom nebylo možno snížit množství spotřebovaného katalyzátoru. Jestliže se dále příliš sníží množství alkoholu, alkyleneoxidu, páry atd. pro otrávení katalyzátoru po vyrobení α -olefinových polymerů nebo pro čištění polymeru, nedojde k úplné dezaktivaci korozivních substancí, které zůstávají v polymeru, což má za následek korozi forem při zpracování polymeru nebo zhoršení fyzikálních vlastností.

Výsledkem dalších studií zaměřených na další zlepšení procesu bylo zjištění, že jestliže se určitá katalytická složka sloučí s katalyzátorem používaným v předchozím vynálezu a vzniklá kombinace katalytických složek se podrobí polymerační úpravě pomocí α -olefinu a použije se pro polymeraci, tak se i v případě polymerace v plynné fázi dosáhne toho, že se nejen netvoří žád-

né polymerní aglomeráty, ale také se může podstatně zvýšit výtěžnost polymeru a může být usnadněno čištění polymeru. Tímto postupem se dále dosáhne výroby polymeru, obzvláště polypropylenu, o žádané stereoregularitě a s nízkým obsahem ataktického polymeru. Tento způsob je v soulasu s předmětným vynálezem.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby katalytického systému pro výrobu poly- α -olefinů, při kterém má vzniklý polymer i v případě polymerace v plynné fázi jednotnou velikost částic. Použitý katalyzátor má nejenom vysokou stabilitu, ale též vysokou aktivitu, při které se mohou zcela projevit výhody polymerace v plynné fázi. Dále je možno snadno řídit stereoregularitu polymeru.

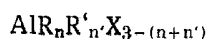
Způsob výroby katalytického systému pro výrobu poly- α -olefinů spočívá v tom, že

— 1 molární díl organohlinité sloučeniny ($O-Al_1$) se nechá reagovat s 0,1 až 8 molárními díly donoru elektronů (ED_1) v rozpouštědle při teplotě od -20 do $200^\circ C$ za vzniku pevného produktu (I),

— tento pevný produkt (I) se nechá reagovat s chloridem titaničitým v poměru počtu atomů hliníku k počtu atomů titanu v $TiCl_4$, tj. Al/Ti , od 0,05 do 10, při teplotě od 0 do $200^\circ C$ a poté se odstraní vzniklý kapalný podíl a volný chlorid titaničitý promýváním, čímž se získá pevný produkt (II),

— 100 hmotnostních dílů tohoto pevného produktu (II) se nechá reagovat s 10 až 1000 hmotnostními díly donoru elektronů (ED_2) a 10 až 1000 hmotnostními díly akceptoru elektronů při teplotě od 40 do 200 stupňů Celsia za vzniku pevného produktu (III),

— 1 hmotnostní díl tohoto pevného produktu (III) uvede do reakce s 0,1 až 500 hmotnostními díly organohlinité sloučeniny ($O-Al_2$) a 0,05 až 10 hmotnostními díly reakčního produktu (RP) získaného reakcí 1 molárního dílu organohlinité sloučeniny ($O-Al_3$) s 0,01 až 5 molárními díly donoru elektronů (ED_3) při teplotě od -30 do $100^\circ C$, přičemž látky použité v této kombinaci budou dále označovány jako katalytické složky, a část nebo všechny katalytické složky této kombinace se podrobí polymerační úpravě pomocí 0,01 až 5000 hmotnostních dílů α -olefinu, přičemž polymerační úprava se provádí přinejmenším v přítomnosti pevného produktu (III) a organohlinité sloučeniny ($O-Al_2$), za vzniku předběžně aktivovaného katalyzátoru, přičemž organohlinité sloučeniny ($O-Al_1$), ($O-Al_2$) a ($O-Al_3$) mohou být stejné nebo různé a jsou vyjádřeny obecným vzorcem



ve kterém

R a R' znamenají vždy alkylovou skupinu, arylovou skupinu alkarylovou skupinu, cykloalkylovou nebo alkoxy skupinu,

X znamená atom fluoru, chloru, bromu nebo jódu, a

n a n' znamenají vždy číslo zvolené v intervalu $0 < n + n' \leq 3$, a donory elektronů (ED_1), (ED_2) a (ED_3) mohou být stejné nebo rozdílné a každý je tvořen jedním nebo více členy zvolenými ze skupiny zahrnující étery, alkoholy, estery, aldehydy, mastné kyseliny, aromatické kyseliny, ketony, nitrily, aminy, amidy, močovinu, thiomčovinu, izokyanáty, azosloučeniny, fosfiny, fosfity, fosfinity, thioétery a thioalkoholy a akceptor elektronů je tvořen jedním nebo více členy, zvolenými ze skupiny zahrnující bezvodý chlorid hlinitý, chlorid křemičitý, chlorid címatý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid antimonitý a chlorid vanadičitý, kde molární a hmotnostní díly se k sobě mají jako moly ke gramům.

Při způsobu podle vynálezu se malé množství α -olefinu přivede do styku s katalytickými složkami za polymeračních podmínek a α -olefin se tím polymeruje. Při této polymerační úpravě se katalytické složky potáhnou polymerem.

Dále bude popsán způsob přípravy používaného katalytického systému. Příprava pevného produktu (III) se provádí následovně:

Organohlinitá sloučenina nejprve reaguje s donorem elektronů za tvorby reakčního produktu (I), který potom reaguje s chloridem titaničitým, čímž se získá pevný produkt (II), který potom dále reaguje s donorem elektronů a s akceptorem elektronů a vznikne pevný produkt (III).

Reakce organohlinité sloučeniny ($O-Al$) a donorem elektronů (ED_1) se provádí v rozpouštědle (SV), při teplotě od -20 do $200^\circ C$, ve výhodném provedení od -10 do $100^\circ C$ a po dobu od 30 sekund do 5 hodin. Pořadí přísad ($O-Al$), (ED_1) a (SV) není stanoveno a jejich poměrné množství je od 0,1 do 8 molů, ve výhodném provedení od 1 do 4 molů donoru elektronů a od 0,5 do 5 litrů, ve výhodném provedení od 0,5 do 2 litrů rozpouštědla na mol organohlinité sloučeniny. Ve výhodném provedení je rozpouštědlo tvořeno alifatickými uhlovodíky. Takto se získá reakční produkt (I). Reakční produkt (I) může být podroben následné reakci ve stavu kapaliny, ve kterém se nachází po dokončení reakce — tato kapalina bude dále označována jako reakční kapalina (I) — bez separace pevného produktu (I).

Reakce reakčního produktu (I) s chloridem titaničitým se provádí při teplotě od 0 do $200^\circ C$, ve výhodném provedení od 10 do $90^\circ C$, po dobu od 5 minut do 8 hodin. Ačkoliv se ve výhodném provedení nepoužívají žádná rozpouštědla, mohou být jako

rozpouštědla použity alifatické nebo aromatické uhlovodíky. Přídavek sloučeniny (I), chloridu titaničitého a rozpouštědla může být realizován v jakémkoliv pořadí a promísení celkového množství se ve výhodném seprovedení dokončí v rozmezí 5 hodin.

Pokud se týče poměrných množství, použije se pro reakci rozpouštědlo v množství od 0 do 3000 mililitrů/mol chloridu titaničitého a poměr (Al/Ti) počtu atomů hliníku v (I) k počtu atomů titanu v chloridu titaničitém je od $0,05$ do 10 , ve výhodném provedení od $0,06$ do $0,2$. Po dokončení reakce se kapalný podíl oddělí a odstraní pomocí filtrace a dekantace, která je následovaná opakovaným promýváním rozpouštědlem, čímž se získá pevný produkt (II), který může být použit do dalšího stupně zpracování ve stavu v jakém je, tj. suspendován v rozpouštědle, nebo může být dále vysušen a v dalším stupni se potom použije vzniklý pevný produkt.

Pevný produkt (II) potom reaguje s donorem elektronů (ED_2) a akceptorem elektronů (EA). Ačkoliv může být tato reakce provedena bez použití rozpouštědla, dosáhnou se nejlepší výsledky použije-li se jako rozpouštědlo alifatický uhlovodík.

Pokud se týče množství jednotlivých složek, použije se od 10 do 1000 gramů, ve výhodném provedení od 50 do 200 gramů sloučeniny (ED_2), od 10 do 1000 gramů, ve výhodném provedení od 20 do 500 gramů sloučeniny (EA) a od 0 do 3000 mililitrů, ve výhodném provedení od 100 do 1000 mililitrů rozpouštědla, vztaženo ve všech případech na 100 gramů použitého pevného produktu (II). Ve výhodném provedení se promísí tyto 3 nebo 4 látky při teplotě od -10 do $40^\circ C$ v době od 30 sekund do 60 minut a reagují při teplotě od 40 do $200^\circ C$, ve výhodném provedení od 50 do $100^\circ C$ po dobu od 30 sekund do 5 hodin. Volba pořadí přísad pevného produktu (II), sloučeniny (ED_2), sloučeniny (EA) a rozpouštědla není omezena. Sloučeniny (ED_2) a (EA) mohou být spolu zreagovány před tím, než se smísí s pevným produktem (II).

Reakce sloučeniny (ED_2) a (EA) se provádí při teplotě od 10 do $100^\circ C$ po dobu od 30 minut do 2 hodin a reakční produkt se ochladí na teplotu $40^\circ C$ nebo nižší. Po dokončení reakce reakčního produktu (II), sloučenin (ED_2) a (EA) se kapalná část oddělí a odstraní filtrací nebo dekantací, která je následovaná opakovaným promýváním, čímž se získá pevný produkt (III), který se použije v dalším stupni buď po vysušení v pevném stavu, nebo ve stavu, ve kterém se po reakci nachází, to je v suspenzi v rozpouštědle.

Takto připravený pevný produkt (III) sestává z kulovitých částic o průměru od 2 do $100\ \mu m$, zejména od 10 do $70\ \mu m$, a tyto částice mají úzké rozdělení velikostí v okolí průměrných hodnot shora uvedených velikostí. Při pozorování produktu (III) pod

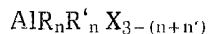
mikroskopem je vidět, že jsou zde přítomny kanálky. Měrný povrch pevného produktu (III) leží v rozmezí od 125 do 200 m²/gram. Měrný povrch pevného produktu (II) je na druhé straně v rozmezí od 100 do 120 m²/gram.

Zvětšení měrného povrchu u pevného produktu (III) bylo tedy způsobeno reakcí donoru elektronů (B₂) a akceptoru elektronů (E) s pevným produktem (II). V ohybovém spektru X paprsků pevného produktu (III) je pozorovatelná široká a silná difrakce v okolí mřížkové vzdálenosti $d = 0,485$ nm ale difrakce odpovídající povrchu o $d = 0,585$ nm se neobjevuje. Měřením infračervených spekter povrchu pevného produktu (III) bylo zjištěno, že v okolí frekvence $3,450 \text{ cm}^{-1}$ se neobjevuje žádná absorpce ukazující na hydroxylovou skupinu.

Specifickým rysem pevného produktu (III) je to, že je termicky stabilní a i když je skladován při vyšší teplotě od 30 do 50 °C, nesnižuje se účinnost výsledného katalyzátoru, jak je popsáno dále, a tato vysoká termická stabilita je založena na shora popsané struktuře, která se vytváří za podmínek předmětného vynálezu.

Pevný produkt (III) získaný shora uvedeným postupem, se sloučí s organohlinitou sloučeninou (O—Al₂), reakčním produktem (RP) organohlinité sloučeniny (O—Al₃) s donorem elektronů (ED₃) a α -olefinem (α —O), aby se ovlivnila počáteční aktivita katalyzátoru a současně se adekvátně vybere reakční produkt (RP) tak, aby se získal polymer s žádanou stereoregularitou.

Organohlinité sloučeniny používané v předmětném vynálezu jsou vyjádřeny obecným vzorcem



ve kterém

R a R' znamenají oba uhlovodíkovou skupinu, jako je alkylová skupina, aryllová skupina, alkarylová skupina, cykloalkylová skupina a podobně, nebo alkoxylovou skupinu;

X znamená atom halového prvku, jako je atom fluoru, chlóru, brómu nebo jódu; a

n a n' znamenají oba libovolné číslo z intervalu $0 < n+n' \leq 3$, a jako konkrétní příklady je možno uvést trialkylaluminia, jako je trietylaluminium, trimethylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-izobutylaluminium, tri-n-hexylaluminium, tri-2-methylpentylaluminium, tri-n-oktylaluminium, tri-n-decylaluminium a podobně, monohalogenidy dialkylaluminia, jako jsou monochlorid dialkylaluminia, monochlorid di-n-propylaluminia, monochlorid di-izobutylaluminia, monofluorid dietylaluminia, monobromid dietylaluminia, monojodid dietylaluminia a podobně, hydridy al-

kylaluminia, jako jsou dietylaluminiumhydrid a podobně, halogenidy alkylaluminia, jako jsou seskvichlorid metylaluminia, seskvichlorid etylaluminia, etylaluminiumdichlorid, izobutylaluminiumdichlorid a podobně. Vedle toho mohou být použity sloučeniny alkoxyalkylaluminia, jako jsou monoetoxydietylaluminium, dietoxymonoetylaluminium a podobně. Organohlinité sloučeniny (O—Al₁), (O—Al₂) a (O—Al₃) mohou být stejné nebo různé.

Pokud se dotýče donorů elektronů použitých ve způsobu podle předmětného vynálezu, jsou různé druhy uvedeny níže, ale ve výhodném provedení platí pro sloučeniny (ED₁) a (ED₂), že donory elektronů jsou složeny výlučně nebo zejména (více než 50 % molárních, vztaženo na celkový počet molů) z éterů a v případě, že jsou tyto sloučeniny tvořeny jinými látkami než étery, použijí se společně s étery.

Z používaných donorů elektronů je možno uvést organické sloučeniny obsahující nejméně jeden atom kyslíku, dusíku, síry a fosforu, jako jsou étery, alkoholy, estery, aldehydy, mastné kyseliny, aromatické kyseliny, ketony, nitrily, aminy, amidy, močovina, thiomčovina, izokyanáty, azosloučeniny, fosfiny, fosfity, thioétery, thioalkoholy a podobně. Z konkrétních příkladů je možno mezi étery uvést dietyléter, di-n-propyléter, di-n-butyléter, diizooamyléter, di-n-pentyléter, di-n-hexyléter, diizohexyléter, di-n-oktyléter, diizooktyléter, di-n-dodecyléter, difenyléter, monometyléter, etylénglykolu, dimetyléter dietylénglykolu, tetrahydrofuran; z alkoholů je možno uvést metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, oktanol, fenol, krezol, xylenol, etylfenol, naftol; příklady esterů mohou být metylester kyseliny metakrylové, octan etylnatý, mravenčan butylnatý, amylacetát, vinylaktát, vinylacetát, benzoan etylnatý, benzoan propylnatý, benzoan butylnatý, benzoan oktylnatý, 2-ethylhexylester kyseliny benzoové, metylester kyseliny toluyllové, etylester kyseliny toluyllové, 2-ethylhexylester kyseliny toluyllové, metylester kyseliny anýzové, etylester kyseliny anýzové, propylester kyseliny anýzové, etylester kyseliny skoficové, metylester kyseliny naftoové, etylester kyseliny naftoové, propylester kyseliny naftoové, butylester kyseliny naftoové, 2-ethylhexylester kyseliny naftoové, etylester kyseliny fenyllové; příkladem aldehydů jsou acetaldehyd, benzaldehyd a podobně; z mastných kyselin je možno uvést kyselinu mravenčí, kyselinu octovou, kyselinu propionovou, kyselinu mléčnou, kyselinu šťavelovou, kyselinu jantarovou, kyselinu akrylovou, kyselinu maleinovou a další; příkladem aromatických kyselin je například kyselina benzoová; jako příklad ketonů je možno uvést metyletylketon, metylizobutylketon, benzofenon; příkladem nitrilů je acetonitril; mezi aminy je možno uvést metylamin, diethylamin, tributylamin, tri-

etanolamin; β (N,N-dimethylamino)etanol; pyridin, chinolin, α -pikolin, N,N,N',N'-tetrametylhexaetyléndiamin, anilin, dimetylanilin; mezi aminy patří například amid kyseliny mravenčí, triamid kyseliny hexametylfosforečné, triamid kyseliny N,N,N',N'-penta-metyl-N'- β -dimethylaminoethylfosforečné, oktametylpyrofosforamid; mezi močoviny patří například N,N,N',N'-tetramethylmočovina; příkladem izokyanátů jsou fenyilizokyanát, toluylizokyanát; mezi azosloučeniny patří azobenzén; příkladem fosfinů může být etylfosfin, triethylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-n-oktylfosfin, trifenylfosfin, trifenylfosfin-oxid; jako příklad fosfitů je možno uvést dimethylfosfit, di-n-oktylfosfit, triethylfosfit, tri-n-butylfosfit, trifenylfosfit; příkladem fosfinitů jsou etyldiethylfosfinit, etyldibutylfosfinit a fenyldifenylfosfinit; jako příklady thioéterů je možno uvést diethylthioéter, difenylthioéter, metyldifenylthioéter, etylsulfid a propylsulfid; a mezi thioalkoholy patří například n-propylthioalkohol, thiofenol, etylthioalkohol a podobně.

Donor elektronů (ED_1) pro přípravu reakčního produktu (I), donor elektronů (ED_2) pro reakci s pevným produktem (II) a donor elektronů (ED_3) pro přípravu pevného produktu (RP) mohou být stejné nebo případně rozdílné. Shora uvedené donory elektronů mohou být též použity ve směsi.

Akceptory elektronů (EA) používané v postupu podle předmetného vynálezu jsou představovány halogenidy prvků III. až VI. skupiny periodické soustavy prvků. Jako konkrétní příklady uvedených sloučenin je možno uvést bezvodé — chlorid titaničitý, chlorid křemičitý, chlorid cínatý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid vanadičitý, chlorid antimoničitý a podobně. Uvedené sloučeniny mohou být použity ve směsi. Nejvýhodnější z těchto sloučenin je chlorid titaničitý.

Z rozpouštědel se používají následující:

Z alifatických uhlovodíků jsou to například n-heptan, n-oktan, izooktan a podobně. Namísto alifatických uhlovodíků nebo společně s nimi mohou být též použity halogenované uhlovodíky, jako jsou tetra-chlorometan, chloroform, dichloretylén, trichloretylén, tetrachloretylén a podobně.

Z aromatických sloučenin je možno uvést aromatické sloučeniny, jako je naftalén a jejich deriváty, alkylem substituované deriváty, jako jsou mesitylén, durén, etylbenzén, izopropylbenzén, 2-etylnaftalén, 1-fenyl-naftalén a podobně, a halogenidy, jako jsou monochlorbenzén, o-dichlorbenzén a další.

Dále bude podrobně popsán způsob předběžné aktivace za použití směsi pevného produktu (III) s organohlinitou sloučeninou ($O-Al_2$), reakčního produktu (RP) organohlinité sloučeniny ($O-Al_3$) s akceptorem elektronů (ED_3) a α -olefinu ($\alpha-O$).

Použité organohlinité sloučeniny ($O-Al_1$), ($O-Al_2$) a ($O-Al_3$) mohou být stejné ne-

bo různé. Nejvýhodnějšími sloučeninami ($O-Al_1$), ($O-Al_2$) a ($O-Al_3$) jsou dialkyl-aluminiumhalogenidy, případně sloučeniny trialkylaluminia.

Z α -olefinů, které se používají pro předběžnou aktivaci, mohou být uvedeny lineární monoolefiny, jako je etylén, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-hepten a rozvětvené monoolefiny, jako jsou 4-metyl-1-penten, 2-metyl-1-penten, 3-metyl-1-buten, styren a podobně. Tyto olefiny mohou být stejné nebo odlišné od α -olefinů, které se použijí pro polymerizaci a mohou být použity ve směsi.

Donor elektronů (ED_3), který se používá pro přípravu reakčního produktu (RP), je v podstatě stejnou látkou, jako jsou donory popsané v reakci pro přípravu pevného produktu (III), není však nezbytné, aby byly přesně stejné.

Reakční produkt (RP) se obvykle získá reakcí 1 molu organohlinité sloučeniny s 0,01 až 5 moly donoru elektronů v přítomnosti rozpouštědla, jako je n-hexan, n-heptan, v množství od 10 do 5000 mililitrů, vztaženo na gram organoaluminia a na gram donoru elektronů, při teplotě od -30 do 100°C , přičemž reakční doba činí od 10 minut do 3 hodin. Reakce se obvykle provádí tak, že se donor elektronů zředěný rozpouštědlem přidává po kapkách do organohlinité sloučeniny, která byla zředěna rozpouštědlem.

Předběžná aktivace může být provedena v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako jsou propan, butan, n-pentan, n-hexan, n-heptan, benzen, toluén, nebo ve zkapalněném α -olefinu, jako je zkapalněný propylen, zkapalněný 1-buten, nebo v plynném α -olefinu, jako je plynný etylén, nebo plynný propylen.

Na předběžné aktivaci se dále může podílet vodík.

Předběžná aktivace může být provedena tak, že se část nebo souhrn všech katalytických komponent sestávající z 1 gramu pevného produktu (III), z 0,1 až 500 gramů, ve výhodném provedení z 0,5 až 50 gramů organohlinité sloučeniny a z 0,05 až 10 gramů reakčního produktu (RP) podrobí polymerizační úpravě přinejmenším v přítomnosti pevného produktu (III) a organohlinité sloučeniny, pomocí 0,01 až 5000 gramů, ve výhodném provedení 0,05 až 3000 gramů α -olefinu. Pokud se týče podmínek polymerizační úpravy, volí se teplota v rozmezí od 0 do 100°C , ve výhodném provedení v rozmezí od 10 do 70°C , reakční čas se pohybuje v rozmezí od jedné minuty do 20 hodin a α -olefin se polymerizuje v množství od 0,01 do 2000 gramů, ve výhodném provedení od 0,05 do 200 gramů na gram pevného produktu (III). Při polymerizační úpravě může být přítomno 10 litrů nebo méně vodíku. V předběžné aktivaci se může použít 50 litrů nebo méně rozpouštědla.

Před zahájením předběžné aktivace mo-

hou být přidány polymerní částice získané srážecí, blokovou polymerací nebo polymerací v plynné fázi. Tento polymer může být stejný, nebo může být jiný, než je α -olefinový polymer, který se polymerizuje. Množství polymeru, který je schopen podílet se na předběžné aktivaci, může být v rozmezí od 0 do 5000 gramů na gram pevného produktu (III).

Rozpouštědlo nebo α -olefin, které byly použity při předběžné aktivaci, mohou být odstraněny oddestilováním, filtrací nebo podobnými způsoby, buď během předběžné aktivace, nebo po dokončení aktivace. Pro suspendování pevného produktu může být potom přidáno 80 litrů nebo méně rozpouštědla na gram pevného produktu.

Pro provedení předběžné aktivace existují různé způsoby. Hlavní z nich jsou ilustrovány dále:

(1) způsob, při kterém se pevný produkt (III) smísí s organohlinitou sloučeninou ($O-Al_2$), provede se polymerizační úprava přidáním α -olefinu ($\alpha-O$), po které následuje přidání reakčního produktu (RP);

(2) způsob, při kterém se pevný produkt (III) sloučí se sloučeninou ($O-Al_2$) v přítomnosti α -olefinu ($\alpha-O$), čímž se provede polymerizační úprava uvedeným ($\alpha-O$) a následuje přidání reakčního produktu (RP);

(3) způsob, při kterém se pevný produkt (III) sloučí s organohlinitou sloučeninou ($O-Al_2$), přidá se reakční produkt (RP) a následuje polymerizační úprava pomocí α -olefinu ($\alpha-O$); a

(4) způsob, při kterém se po provedení postupu stejného jako v (3) přidá reakční produkt (RP).

Ve vztahu ke způsobům předběžné aktivace (1) a (2) jsou dále ilustrovány následující konkrétní postupy:

(1-1) způsob, při kterém se pevný produkt (III) sloučí se sloučeninou ($O-Al_2$) a vzniklá směs se podrobí polymerizační úpravě pomocí α -olefinu ($\alpha-O$) v plynné fázi nebo ve zkapalněném α -olefinu nebo v rozpouštědle a následuje odstranění nezreagovaného ($\alpha-O$) nebo nezreagovaného ($\alpha-O$) a rozpouštědla a potom přidavek reakčního produktu (RP);

(1-2) způsob, při kterém se reakční produkt (RP) přidá v (1-1) bez odstranění nezreagovaného α -olefinu ($\alpha-O$) nebo nezreagovaného ($\alpha-O$) a rozpouštědla;

(1-3) způsob, při kterém se v (1-2) nejprve přidá reakční produkt (RP) a potom se odstraní nezreagovaný α -olefin ($\alpha-O$) nebo nezreagovaný ($\alpha-O$) a rozpouštědlo;

(1-4) způsob podle (1-1) až (1-3), při kterém se přidá předem připravený α -olefinový polymer;

(1-5) způsob podle (1-1) až (1-4), při kterém se po provedení předběžné aktivace odstraní rozpouštědlo nebo nezreagovaný α -olefin ($\alpha-O$) a rozpouštědlo, čímž

se získá katalyzátor ve formě prášku;

(2-1) způsob, při kterém se organohlinitá sloučenina ($O-Al_2$) sloučí s pevným produktem (III) v přítomnosti propylenu rozpouštěného v rozpouštědle nebo zkapalněného α -olefinu nebo plynného α -olefinu, tím se provede polymerizační úprava α -olefinem následovaná přidáním (RP);

(2-2) způsob, při kterém se (2-1) provede v přítomnosti předem připraveného α -olefinového polymeru; a

(2-3) způsob, při kterém se po provedení předběžné aktivace odstraní nezreagovaný ($\alpha-O$) a rozpouštědlo za sníženého tlaku, čímž se získá katalyzátor ve formě prášku.

U metod (1) a (2) je možné, že se složka získaná podrobením směsi pevného produktu (III) s ($O-Al_2$) polymerizační úpravě α -olefinem ($\alpha-O$) nesmísí s (RP) v době přípravy katalyzátoru, ale smísí se spolu bezprostředně před polymerizací. U způsobů (1) až (4) je dále možné použít vodič společně s ($\alpha-O$). Mezi katalyzátory připravenými ve formě suspenze a ve formě prášku nejsou žádné významné rozdíly.

Předběžně aktivovaný katalyzátor, který se připraví tak, jak bylo uvedeno výše, se používá pro výrobu α -olefinových polymerů. Polymerizace může být provedena buď jako roztoková srážecí polymerizace v uhlovodíkovém rozpouštědle, nebo jako bloková polymerizace ve zkapalněném α -olefinu. Vedle toho však v předmětném vynálezu vykazuje polymerizace v plynné fázi, vzhledem k vysoké aktivitě katalyzátoru, obzvláště vysokou účinnost a také srážecí nebo bloková polymerizace následovaná polymerizací v plynné fázi, jako modifikace polymerizace v plynné fázi, se vyznačuje vysokou efektivností.

Polymerizace α -olefinů v plynné fázi může být provedena nejen bez přítomnosti rozpouštědla, jako je n-hexan, n-heptan, ale také je-li přítomno od 0 do 500 gramů rozpouštědla na kilogram α -olefinového polymeru. Dále může být provedena jako kontinuální polymerizace nebo jako šaržovitá polymerizace. Polymerizace v plynné fázi může být realizována metodou fluidního lože, ve vzhledu pomocí promíchávacích elementů nebo mícháním prostřednictvím lopatek horizontálního nebo vertikálního typu.

Ze způsobů roztokové srážecí nebo blokové polymerace α -olefinů, které jsou následovány polymerizací v plynné fázi jsou uvedeny následující příklady:

V případě šaržovité polymerizace se například jedná o způsob, při kterém se α -olefin polymerizuje v rozpouštědle nebo ve zkapalněném monomerním α -olefinu, potom se rozpouštědlo nebo zkapalněný monomerní α -olefin odstraní tak, že jejich zbytkový obsah tvoří 500 gramů nebo méně na kilogram polymerních částic a potom následuje

polymerizace α -olefinu v parní fázi. Při dalším způsobu se v polymerizaci α -olefinu pokračuje bez odstraňování rozpouštědla nebo zkapalněného α -olefinu a přejde se k polymerizaci v plynné fázi bez vložení jakékoliv další operace, jelikož rozpouštědlo nebo zkapalněný α -olefin jsou absorbovány ve výsledném polymeru.

Vícestupňová polymerizace sestávající z kombinace srážení nebo blokované polymerizace a polymerizace v plynné fázi dosahuje žádaných výsledků zejména v případě kontinuální polymerizace. Tato vícestupňová polymerizace může být provedena následovně:

V prvním stupni se provede srážecí nebo blokovaná polymerizace a v polymerizaci se pokračuje tak dlouho, až koncentrace suspenze dosáhne 70 % nebo více, nebo se provádí polymerizace do koncentrace suspenze 30 až 50 % a potom se rozpouštědlo nebo zkapalněný α -olefin odstraní, takže koncentrace suspenze se zvýší na 70 % nebo více, přičemž koncentrace suspenze je vyjádřena vztahem $[(\text{kg polymeru}) : (\text{kg polymeru} + \text{kg rozpouštědla nebo zkapalněného } \alpha\text{-olefinu})] \times 100$. Ve druhém stupni se potom α -olefin podrobí polymerizaci v parní fázi. Při tomto způsobu se katalyzátor přidává v době probíhající srážecí nebo blokované polymerizace v prvním stupni a při polymerizaci v plynné fázi, která probíhá následně, může být využit katalyzátor prvního stupně v tom stavu, ve kterém se nachází, nebo se též může v druhém stupni přidat katalyzátor čerstvý. Pokud se týče hmotnostního podílu polymeru vytvořeného srážecí nebo blokovou polymerizací a polymeru vzniklého při polymerizaci v plynné fázi, je výhodné, aby činil tento podíl od 0,1 do 100 hmotnostních dílů polymeru vzniklého polymerizací v plynné fázi, vztaheno na jeden díl polymeru vytvořeného srážecí nebo blokovou polymerizací.

Stereoregularita polymeru je řízena změnou molárního poměru donoru elektronů (ED_3) k organoaluminátu sloučenině (O-Al_3), které jsou základními látkami pro získání reakčního produktu (RP). Tento poměr bude dále označován jako molární poměr výchozích látek (RP). Molární poměr se mění v rozmezí od 0,01 do 5. Nižší molární poměry mají za následek nižší stereoregularitu, zatímco vyšší molární poměry resultují ve vyšší stereoregularitě.

Teplota polymerizace α -olefinů se jak v případě srážecí polymerizace, blokované polymerizace, tak i v případě polymerizace v plynné fázi pohybuje v rozmezí od pokojové teploty (20 °C) do 200 °C, polymerizační tlak může být v rozmezí od atmosférického tlaku do 5 MPa a reakční doba činí obvykle od 5 minut do 10 hodin. V průběhu polymerizace se upravuje obvyklým způsobem molekulová hmotnost, například přidávkou vodíku a podobnými prostředky.

Z α -olefinů, které se používají při poly-

merizaci podle předmětného vynálezu je možno uvést lineární monoolefiny, jako jsou etylén, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-okten a další, rozvětvené monoolefiny, jako jsou 4-metyl-1-penten, 2-metyl-1-penten, 3-metyl-1-buten a podobně, dieny, jako jsou butadien, izopren, chloropren a další, styren a podobně. Tyto olefiny mohou být podrobeny homopolymerizaci nebo kopolymerizaci v jejich vzájemné kombinaci, například kopolymerizace propylenu s etylénem, butenu s etylénem a propylenu s 1-butenem.

V tomto případě může být polymerizována směs monomerů nebo může polymerizace probíhat ve více stupních, přičemž v prvním stupni tvořeném srážecí nebo blokovou polymerizací a ve druhém stupni tvořeném polymerizací v plynné fázi může být použito různých α -olefinů.

Hlavní přednost předmětného vynálezu tkví v tom, že i v případě způsobu polymerizace v plynné fázi, kdy je koncentrace monomeru relativně nízká, lze vyrobit vysoce krystalický polymer, který má vhodnou práškovitou formu, ve vysokém výtěžku a při možnosti případného ovlivňování stereoregularity.

Přednosti způsobu podle vynálezu budou dále popsány detailněji.

První výhodou způsobu podle předmětného vynálezu je to, že aktivita připraveného katalyzátoru je tak vysoká, že se dosáhne vysoké výtěžnosti polymeru nejen v případě roztokové srážecí polymerizace, nebo blokované polymerizace, ale také v případě polymerizace v plynné fázi, kde je koncentrace monomeru relativně nízká, to znamená, že výtěžnost polymeru na gram pevného produktu (III) činí v případě polymerizace v plynné fázi od 7000 do 12 000 gramů (polymeru).

Další přednost způsobu podle vynálezu souvisí s výtěžností. Vzhledem k vysoké výtěžnosti polymeru nedochází ani při snížení množství alkoholu, alkylenoxidu, páry apod. používaných pro otrávení katalyzátoru po ukončení výroby α -olefinových polymerů nebo pro čištění polymeru, ke zbarvení polymeru a index žlutosti (YI) činí pouze 0 až 2,0. Dále nedochází k vývinu korozivních plynů, které mají nepříznivý účinek, jako je zhoršení fyzikálních vlastností polymeru nebo koroze forem při zpracování polymeru; například ani při zahřátí polymeru na 200 °C není pozorován vývin kyselého plynu, který by měnil barvu zkušebního papírku napuštěného kongo červení.

Další výhodou způsobu podle předmětného vynálezu je to, že se při výrobě α -olefinových polymerů vytváří nižší procentuální množství amorfního polymeru a tato přednost je obzvláště výrazná při výrobě kopolymeru. Například při výrobě propylenového polymeru dosahuje obsah izotaktického polypropylenu, který je nerozpustný v n-hexanu při 20 °C, hodnot od 98 do 99,8 %.

v měřítku indexu izotakticity a obsah ataktického polypropylenu rozpustného v n-hexanu činí pouze od 0,2 do 2 % v měřítku indexu atakticity. Dochází tedy k tomu, že i v případě, kdy se neodstraňuje ataktický polymer, neprojevují se nevýhody, jako jsou pokles fyzikálních vlastností polymeru, například tuhosti, tepelné stability a podobně. Díky tomu může být vypuštěn stupeň odstraňování ataktického polymeru, což má za následek zjednodušení výrobního postupu.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je to, že je možno ovlivňovat stereoregularitu polymeru bez toho, že by se zvyšoval obsah ataktického polymeru rozpustného v n-hexanu. V případě polypropylenu je například možno ovlivňovat stereoregularitu homopolymeru v rozmezí od 0,88 do 0,96, vyjádřeno poměrem absorpční při frekvencích 995 cm^{-1} a 974 cm^{-1} , měřeno infračervenou absorpční metodou (tento poměr bude dále vyjadřován jako $IR-\tau$) a také stereoregularitu kopolymeru v rozmezí od 0,83 do 0,95 bez toho, že by se zvyšoval obsah ataktického polymeru. Při snížení stereoregularity homopolymeru, nebo při výrobě kopolymeru, se podle dosavadního stavu techniky zlepšovaly fyzikální vlastnosti výrobku z polymeru, jako jsou tuhost, rázová houževnatost, teplota svařování, atd., zvýšením obsahu ataktického polymeru. Ve způsobu podle předmětného vynálezu bylo naproti tomu možno vypustit stupeň zpracování, při kterém se odstraňoval ataktický polymer a ještě zde existuje možnost ovlivňovat stereoregularitu polymeru při jeho výrobě v závislosti na aplikační oblasti, pro kterou je určen.

Další přednost předmětného vynálezu je to, že je možno ovlivňovat fyzikální vlastnosti polymeru, zejména tuhost, která se může pohybovat v rozmezí od 0,90 do $1,4 \times 10^3$ MPa, vyjádřeno jako modul pružnosti v ohybu. Tím se tedy umožňuje, aby byl snadno připraven polymer vhodný pro různé aplikační oblasti.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je to, že se získají polymerní částice, které mají dobrý tvar a také průměrná velikost částice je malá. To znamená, že 90 až 99 % polymerních částic má takovou velikost, že projdou sítím o jemnosti mezi 32 a 60 mesh. Tvar částic je téměř kulovitý, množství velkých částic a prachových částic je malé a distribuce velikostí částic je úzká. Syná hmotnost (BD) polymeru se pohybuje v rozmezí od 0,45 do 0,52 a při skladování polymeru postačuje malá plocha skladovacího tanku na jednotku hmotnosti polymeru; jednotka pro výrobu polymeru může být tedy kompaktnější. Dále nedochází ani k ucpávání způsobovanému kohezí polymerních částic, ani k dopravním potížím vlivem výskytu prachovitých podílů; tím se umožňuje, i v případě polymerizace v plynné fázi, dlouhodobý a stabilizovaný provoz.

Další předností způsobu podle vynálezu je to, že jak skladovací stabilita, tak i tepelná stabilita katalyzátoru je vysoká. Tato vlastnost byla pozorována již u zmíněného předešlého vynálezu a u předmětného vynálezu se udržuje na stejné úrovni. Jestliže se například pevný produkt (III) nechá stát při vysoké teplotě přibližně 30°C po dobu přibližně 4 měsíců, nedochází k většímu snížení polymerizační aktivity. Díky tomu není nutno použít žádné speciální skladovací zařízení, například pro skladování při 0°C .

Jestliže se pevný produkt (III) nechá po sloučení s organohlinitou sloučeninou stát při koncentraci pevného produktu 1,0 % nebo vyšší, při teplotě 30°C nebo vyšší, po dobu přibližně jednoho týdne před iniciací polymerizace, nedochází téměř k rozdrčení katalyzátoru v katalytickém tanku vlivem míchání, tvar částic se nezhoršuje a není pozorováno žádné snížení polymerizační aktivity. Tato přednost se ještě výrazně zvýší předběžnou aktivací katalyzátoru pomocí α -olefinu. Výsledkem je to, že i při skladování katalyzátoru ve formě prášku je snížení polymerizační aktivity malé, forma α -olefinového polymeru získaného za použití tohoto katalyzátoru je dobrá. Shora uvedené přednosti dokumentují výhodnost polymerizace v plynné fázi.

Příklad 1

(1) Příprava pevného produktu (III)

n-Hexan (60 mililitrů), diethylaluminiumchlorid (DEAC) (0,05 molu) a diizoamyléter (0,12 molu) byly během jedné minuty smísány při teplotě 25°C a potom reagovaly po dobu 5 minut, čímž se získala reakční kapalina (I) (molární poměr diizoamyléter/DEAC byl 2,4g: Do dusíkem vyčištěného reaktoru, který byl vyhřát na teplotu 35°C bylo umístěno 0,4 molu chloridu titaničitého a po kapkách bylo během 30 minut přidáno celkové množství shora uvedené reakční kapaliny (I). Vzniklá látka se nechala při stejné teplotě stát po dobu 30 minut, potom byla teplota zvýšena na 75°C a další reakce probíhala po dobu jedné hodiny. Po ochlazení na pokojovou teplotu, odstranění kalové kapaliny, 4krát opakovaným postupem přidávek 400 mililitrů n-hexanu a odstraňování kalové kapaliny dekantací bylo získáno 19 gramů pevného produktu (II).

Celé množství produktu (II) bylo suspendováno ve 300 mililitrech n-hexanu a do vzniklé suspenze bylo během jedné minuty přidáno při teplotě 20°C 16 gramů diizoamyléteru a 35 gramů chloridu titaničitého. Po dokončení reakce, která probíhala při teplotě 65°C po dobu jedné hodiny, byla vzniklá látka ochlazená na pokojovou teplotou (20°C) a kalová kapalina byla odstraněna dekantací, která byla následována 5krát opakovaným postupem přidávek

400 mililitrů n-hexanu, míchání po dobu 10 minut, odstavení a odstranění kalové kapaliny. Po vysušení za sníženého tlaku byl získán pevný produkt (III).

(2) Příprava předběžně aktivovaného katalyzátoru

Do reaktoru z nerezové oceli o kapacitě 2 litry, který byl vybaven šikmými lopatkami a který byl vyčištěn plynným dusíkem bylo při pokojové teplotě přidáno 20 mililitrů n-hexanu, 420 miligramů dietylaluminiumchloridu a 30 miligramů pevného produktu (III). Potom bylo do reaktoru uvedeno 150 mililitrů vodíku a polymerizační úprava byla provedena zreagováním této směsi za parciálního tlaku propylenu 0,5 MPa (polymerizační úprava bude dále zkracována výrazem reakce). Po proběhnutí reakce, která byla prováděna při poměru 80,0 gramu propylenu na gram pevného produktu (III) po dobu 5 minut, byl odstraněn nezreagovaný propylen, vodík a n-hexan za sníženého tlaku a produkt získaný touto reakcí byl přidáván při teplotě 35 °C po dobu 30 minut do směsi 20 mililitrů n-hexanu, 85 miligramů trietylaluminia a 110 miligramů triamidu kyseliny hexametylfosforečné. Tím byl získán předběžně aktivovaný katalyzátor.

(3) Polymerizace propylenu

Do reaktoru obsahujícího katalyzátor, který prodělal předběžnou aktivaci, bylo uvedeno 150 mililitrů vodíku a za parciálního tlaku propylenu 2,2 MPa byla při polymerizační teplotě 70 °C prováděna po dobu 2 hodin polymerizace v plynné fázi. Po dokončení reakce byly přidány 3 gramy metanolu a při dané teplotě 70 °C byla reakce během 10 minut otrávena. Ochlazením na pokojovou teplotu (20 °C) a vysušením vznikajícího produktu bylo získáno 303 gramů polymeru. Výtěžnost polymeru na gram pevného produktu (III) byla 10 100 gramů, index izotakticity (nerozpustný podíl v n-hexanu při teplotě 20 °C) byl 99,0 %, sytná hmotnost polymeru byla 0,48 a polymerní částice byly stejnoměrné a nebyly pozorovány žádné aglomeráty. Nebylo pozorováno žádné zbarvení polymeru a index žlutosti (YI) byl 0,8.

Dále byl sledován stupeň korozivity polymeru, který je daný tepelnou stabilitou katalyzátoru po otrávení reakce. Polymer byl zahřát na určitou teplotu a vývoj kyselých plynů byl sledován na základě barevné změny kongočerveně (podle normy JIS K-6723). Nebyla pozorována žádná barevná změna.

Srovnávací příklad 1

V postupu podle tohoto srovnávacího pří-

kladu byl opakován postup příkladu 1 s výjimkou toho, že při předběžné aktivaci podle příkladu 1, byl po sloučení dietylaluminiumchloridu s pevným produktem (III) přidán vodík a následovala pouze reakce propylenu, to znamená, že nebyl přidán reakční produkt trietylaluminia s triamidem kyseliny hexametylfosforečné. Příprava katalyzátoru, která se liší pouze v tom, že se při předběžné aktivaci nepřidává reakční produkt (RP) organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a polymerizace za použití takto připraveného katalyzátoru, jak je uvedeno v tomto srovnávacím příkladu 1 v porovnání s příkladem 1, bude dále označována jako „Polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu“ a bude uváděna v dalších srovnávacích příkladech. Výsledná polymerizační aktivita katalyzátoru připraveného podle tohoto srovnávacího příkladu byla nízká.

Srovnávací příklad 2

Postup příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že při předběžné aktivaci podle příkladu 1 byl po přidavku dietylaluminiumchloridu a pevného produktu (III) přidán reakční produkt trietylaluminia s triamidem kyseliny hexametylfosforečné bez reakce s propylenem. Výsledkem bylo to, že se tvořily aglomeráty a výtěžnost polymeru nevzrostla.

Srovnávací příklad 3

Byl opakován postup příkladu 1 s výjimkou toho, že při předběžné aktivaci podle příkladu 1 nebylo trietylaluminium zreagováno s triamidem kyseliny hexametylfosforečné, ale obě sloučeniny byly přidány separátně. Výsledkem byla nízká polymerizační aktivita a též nízký index izotakticity.

Srovnávací příklad 4

V postupu tohoto srovnávacího příkladu byl opakován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že při reakci, při níž se tvoří postupem podle příkladu 1 reakční produkt (I), se nepoužil žádný dietylaluminiumchlorid.

Srovnávací příklad 5

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že místo aby se přidalo 0,12 molu (19 gramů) diizoamyléteru v reakci, při níž se podle příkladu 1 vytváří pevný produkt (I), použije se toto množství do 16 gramů diizoamyléteru, které se využívají v reakci s pevným produktem (II).

Srovnávací příklad 6

V tomto srovnávacím příkladu byl zopa-

kován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že do reakce, při níž se tvoří podle příkladu 1 pevný produkt (III), nebyl použit diizoamyléter.

Srovnávací příklad 7

Byl dodržen stejný postup jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že namísto reakčního produktu (II) příkladu 1 byla použita látka získaná přidáním 0,05 molu dietylaluminiumchloridu do roztoku sestávajícího z 0,4 molu chloridu titaničitého a 0,12 molu diizoamyléteru a jejich vzájemným zreagováním.

Srovnávací příklad 8

Postup příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že namísto pevného produktu (III) byl použit pevný produkt (II) příkladu 1.

Srovnávací příklad 9

Byl opakován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že při reakci pro získání pevného produktu (III) příkladu 1 nebyl do reakce s pevným produktem (II) použit chlorid titaničitý.

Příklad 2

Při teplotě 30 °C bylo během 3 minut smíšeno 80 mililitrů n-heptanu, 0,10 molu di-n-butylaluminiumchloridu a 0,30 molu di-n-butyléteru. Poté následovala po dobu 20 minut reakce, kterou se získala reakční kapalina (I). Celé množství této reakční kapaliny (I) bylo po kapkách přidáváno po dobu 60 minut do roztoku sestávajícího z 50 mililitrů toluenu a 0,64 molu chloridu titaničitého, který byl udržován na teplotě 45 °C. Teplota vzniklé směsi byla zvýšena na 85 °C a v reakci bylo dále pokračováno po dobu 2 hodin. Reakční směs byla poté zchlazena na pokojovou teplotu, kalová kapalina byla odstraněna a dvakrát byl opakován postup přidávek 300 mililitrů n-heptanu a odstranění kalové kapaliny dekantací, čímž se získalo 49 gramů pevného produktu (II).

Celé množství produktu (II) bylo suspendováno ve 300 mililitrech n-heptanu a do vzniklé suspenze bylo v rozmezí přibližně 2 minut přidáno 20 gramů di-n-butyléteru a 150 gramů chloridu titaničitého při pokojové teplotě. Potom následovala reakce při teplotě 90 °C po dobu 2 hodin, ochlazení, dekantace, promytí n-heptanem a vysušení, čímž bylo získáno určité množství produktu (III).

Nakonec byla provedena předběžná aktivace katalyzátoru a polymerizace propylenu stejně jako v příkladu 1, (2) a (3).

Srovnávací příklad 10

Podle postupu tohoto srovnávacího příkladu byla provedena polymerizace bez přídavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 2.

Srovnávací příklad 11

Byl opakován postup příkladu 2 s tím rozdílem, že namísto pevného produktu (III) byl použit pevný produkt (II) příkladu 2.

Příklad 3

Postup tohoto příkladu byl stejný jako postup příkladu 1 s tím rozdílem, že reakce, při níž se vytváří pevný produkt (II) byla provedena tak, že se reakční kapalina (I) přidávala po kapkách do chloridu titaničitého udržovaného na teplotě 12 °C, při teplotě 12 °C po dobu 45 minut a vzniklá směs se potom udržovala dalších 60 minut při teplotě 35 °C. Vzniklý pevný produkt (III) měl hnědou barvu.

Srovnávací příklad 12

Podle postupu tohoto srovnávacího příkladu byla provedena polymerizace bez přídavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 3.

Příklad 4

V tomto příkladu byl opakován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že při reakci, při které se vytváří v příkladu 1 pevný produkt (II), byla zvýšená teplota 75 °C po přídavku reakční kapaliny (I) po kapkách do chloridu titaničitého změněna na 65 °C. Vzniklý pevný produkt (III) měl hnědou barvu.

Srovnávací příklad 13

V postupu tohoto srovnávacího příkladu byla provedena polymerizace bez přídavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 4.

Příklad 5

0,057 molu dietylaluminiumchloridu a 0,15 molu diizoamyléteru bylo v rozmezí 5 minut a při teplotě 18 °C po kapkách přidáváno do 40 mililitrů n-hexanu. Reakce prováděná při teplotě 35 °C trvala 30 minut. Vzniklá reakční kapalina byla při teplotě 35 °C a v rozmezí 180 minut po kapkách přidána do 0,5 molu chloridu titaničitého a vzniklá směs byla dále udržována při teplotě 35 °C po dobu 60 minut. Potom byla teplota zvýšena na 75 °C, směs byla při této teplotě zahřívána 60 minut, byla ochla-

zena na pokojovou teplotu (20 °C), kalová kapalina byla odstraněna a dvakrát byl opakován postup přidavků 400 mililitrů n-hexanu a odstranění kalové kapaliny dekantací, čímž bylo získáno 24 gramů pevného produktu (II).

Celé množství tohoto produktu bylo suspendováno ve 100 mililitrech n-hexanu a do vzniklé suspenze bylo přidáno 12 gramů diizoamyléru. Následovala reakce při teplotě 35 °C po dobu jedné hodiny, přidavek 12 gramů diizoamyléru a 72 gramů chloridu titaničitého při teplotě 35 °C a v rozmezí 2 minut, zvýšení teploty na 65 °C, reakce probíhající po dobu jedné hodiny, ochlazení na pokojovou teplotu (20 °C), dekantace, promytí n-hexanem a vysušení. Tímto postupem se získal pevný produkt (III). Předběžná aktivace a polymerizace propylenu byly potom provedeny stejně jako v příkladu 1.

Srovnávací příklad 14

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 5.

Příklad 6

Postup podle tohoto příkladu byl stejný jako v příkladu 5 s tím rozdílem, že v reakci, při níž se vytváří pevný produkt (I), se nechá zreagovat 0,06 molu diizopropylaluminiumchloridu s di-n-oktyléterem v množství 0,14 molu.

Srovnávací příklad 15

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 6.

Příklad 7

V tomto příkladu se postupovalo stejně jako v příkladu 5 s tím rozdílem, že v reakci, při níž se vytváří pevný produkt (II) příkladu 5, se množství chloridu titaničitého použitého pro reakci s reakčním produktem (I) změnilo na 0,12 molu.

Srovnávací příklad 16

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (G) odpovídajícího příkladu 7.

Příklad 8

24 gramů pevného produktu (II), který

byl získán stejně jako v příkladu 5, bylo suspendováno v 200 mililitrech toluenu a k vzniklé suspenzi bylo přidáno 10 gramů chloridu titaničitého a 26 gramů di-n-butyléru. Následující reakce probíhala při teplotě 50 °C po dobu 180 minut. Po ochlazení reakční směsi na pokojovou teplotu (20 °C), dekantací, promytí n-hexanem a vysušení se získal pevný produkt (III). Následující příprava předběžně aktivovaného katalyzátoru a polymerizace propylenu byly provedeny stejným způsobem, jak bylo uvedeno v příkladu 1.

Srovnávací příklad 17

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 8.

Příklad 9

0,03 molu triizobutylaluminia reagovalo s 0,07 molu di-n-dodecyléru ve 100 mililitrech n-hexanu po dobu 30 minut a při teplotě 20 °C. Vznikající reakční kapalina byla po kapkách přidána při teplotě 20 °C v průběhu 120 minut do 0,15 molu chloridu titaničitého. Vzniklá směs byla potom odstavena na dobu 30 minut při teplotě 30 stupňů Celsia. Po zvýšení teploty na 50 °C probíhala reakce dalších 60 minut, kalová kapalina byla dekantována a po promytí n-hexanem a vysušení se získalo 23 gramů pevného produktu (II), který byl potom suspendován v 50 mililitrech n-heptanu.

Do vzniklé suspenze bylo přidáno 21 gramů di-n-butyléru a 40 gramů chloridu titaničitého. Reakce probíhala při teplotě 50 stupňů Celsia po dobu 140 minut. Po ochlazení, dekantací kalové kapaliny, promytí n-hexanem a vysušení se získal pevný produkt (III). Následná příprava předběžně aktivovaného katalyzátoru a polymerizace propylenu byly provedeny stejně jako v příkladu 1.

Srovnávací příklad 18

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 9.

Výsledky příkladů 1 až 9 a srovnávacích příkladů 1 až 18 jsou uvedeny v tabulce 1. Výraz „pevná katalytická složka“ v této tabulce znamená obecně pevný produkt (III) a pevný produkt odpovídající pevnému produktu (III), jakož i pevný produkt (II) sloučený s organohlinitou sloučeninou, atd. a použitý pro polymerizaci ve srovnávacích příkladech. Tato definice se vztahuje též na další tabulky.

Tabulka 1

číslo	výtěžek polymeru na g pev- né katal. složky [g]	index izotak- ticity	IT ¹⁾	index žlutosti ²⁾	sypná hmot- nost ⁴⁾	podíl průchodu sítě 32— —60 mesh [%]	zádrž na sítě 4 mesh [%]	test na kongo- červen ³⁾ [čas do barev. změny]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
příkl. 1	10 100	99,0	3,8	0,8	0,48	98,0	0	bez změny
srov. příkl. 1	5 100	99,1	3,6	3,0	0,48	96,3	0	1 min
srov. příkl. 2	2 200	99,0	3,8	7,4	0,31	12,0	14,0	30 s
srov. příkl. 3	5 300	89,0	3,6	3,5	0,42	90,0	0	2 min
srov. příkl. 4	160	96,5	4,3	>20	0,25	50,0	48	5 s
srov. příkl. 5	110	—	—	—	—	—	—	—
srov. příkl. 6	3 000	98,0	4,1	7,6	0,40	49,0	18	1 min
srov. příkl. 7	2 600	96,0	4,3	6,8	0,40	55,0	14	40 s
srov. příkl. 8	1 800	98,5	3,9	15,0	0,42	58,0	25	30 s
srov. příkl. 9	3 400	95,0	4,4	4,8	0,40	80,0	12	1 min
příkl. 2	11 000	99,1	4,2	0,6	0,50	98,5	0	bez změny
srov. příkl. 10	4 700	99,0	3,6	3,8	0,49	94,6	0	1 min
srov. příkl. 11	3 300	98,4	4,1	5,6	0,40	79,0	18	1 min
příkl. 3	11 300	99,0	4,1	0,5	0,50	98,5	0	bez změny
srov. příkl. 12	4 400	99,1	4,2	3,7	0,49	96,5	0	1 min
příkl. 4	10 780	98,5	3,1	0,6	0,49	97,0	0	bez změny
srov. příkl. 13	4 200	98,5	4,1	4,0	0,49	98,0	0	50 s
příkl. 5	11 900	99,0	3,6	0,4	0,50	97,6	0	bez změny
srov. příkl. 14	5 100	99,0	3,8	3,1	0,49	96,7	0	1 min
příkl. 6	10 500	98,6	3,1	0,8	0,50	98,6	0	bez změny
srov. příkl. 15	4 200	98,4	3,6	4,0	0,46	90,0	0	40 s
příkl. 7	11 800	99,1	3,8	0,4	0,50	97,0	0	bez změny
srov. příkl. 16	4 900	99,0	3,1	3,2	0,48	95,0	0	1 min
příkl. 8	10 100	99,0	3,8	0,6	0,50	96,0	0	bez změny
srov. příkl. 17	4 700	99,0	3,3	3,5	0,49	93,2	0	1 min
příkl. 9	10 800	98,7	4,1	0,7	0,48	96,0	0	bez změny
srov. příkl. 18	4 200	98,6	3,6	4,0	0,45	92,0	0	30 s

poznámka:

1) index toku [dg/min] [podle ASTM D—1238 (L)]

2) index žlutosti [podle JIS K7103]

3) podle JIS K6723

4) [g/cm³]

Příklad 10

4 mililitry n-pentanu, 160 miligramů dietylaluminiumchloridu, 32 miligramů pevného produktu (III) získaného v příkladu 1 a 5 gramů polypropylenového prášku bylo smíseno a poté byl n-pentan odstraněn za sníženého tlaku. Vzniklá látka byla fluidizována v reaktoru z nerezové oceli o kapacitě 20 litrů, vnitřním průměru 20 centimetrů a vnitřní výšce 50 centimetrů plyným propylenem za parciálního tlaku propylenu 0,08 MPa, při teplotě 30 °C a po dobu 20 minut. Propylen reagoval v plynné fázi v množství 1,8 gramu propylenu na gram pevného produktu (III), potom následovalo odplynění nezreagovaného propylenu a přidání reakčního produktu získaného reakcí 30 miligramů trietylaluminia se 41 gramy etylesteru kyseliny benzoové v 10 mililitrech izopentanu při teplotě 20 °C během reakční doby 10 minut. Tímto postupem byl připraven předběžně aktivovaný katalyzátor. Nakonec byla provedena polymerizace v plynné fázi stejně jako v příkladu 1, (3).

Srovnávací příklad 19

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 10.

Příklad 11

Di-n-butylaluminiumchlorid v množství 120 miligramů a pevný produkt (III) v množství 25 miligramů, který byl získán podle příkladu 2, byly zavedeny při teplotě 20 stupňů Celsia do 30 gramů propylenu. Následovala reakce za tlaku 1,0 MPa, která probíhala po dobu 10 minut při poměru reagujícího propylenu v gramech na gram pevného produktu (III) 120 : 1. Po odplynění nezreagovaného propylenu byl při teplotě 30 °C během 30 minut přidán reakční produkt (RP), získaný reakcí 54 miligramů triizobutylaluminia s 30 miligramy etylesteru kyseliny benzoové v 18 mililitrech n-hexanu. Tím byl získán předběžně aktivovaný katalyzátor. Potom byla, stejným způsobem jako v příkladu 1, (3), provedena polymerizace propylenu v plynné fázi.

Srovnávací příklad 20

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 11.

Příklad 12

Do 20 mililitrů n-pentanu bylo ve stejném reaktoru, který byl použit v příkladu 1, (2), zavedeno 280 miligramů dietylaluminiumchloridu a 25 miligramů pevného produktu (III), získaného v příkladu (III). Potom byl při teplotě 15 °C zvyšován parciální tlak propylenu s rychlostí 0,1 MPa/minutu až do hodnoty 0,5 MPa. Propylen reagoval v poměru 3,2 gramu na gram pevného produktu (III). Po odplynění nezreagovaného propylenu byl při teplotě 15 °C přidán v průběhu 30 minut reakční produkt (RP), získaný reakcí 23 miligramů trietylaluminia s 18 miligramy metylesteru kyseliny p-toluylové ve 20 mililitrech n-pentanu. Tímto postupem byl získán předběžně aktivovaný katalyzátor. Poté byla provedena polymerizace propylenu v plynné fázi, která probíhala stejným způsobem jako v příkladu 1, (3).

Srovnávací příklad 21

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 12.

Příklad 13 — 15

V tomto příkladu byl opakován postup příkladu 12 s tím rozdílem, že při předběžné aktivaci katalyzátoru byly namísto reakčního produktu trietylaluminia s metylesterem kyseliny p-toluylové použity následující reakční produkty (RP):

Příklad 13:

Reakční produkt 84 miligramů triizobutylaluminia s 90 miligramy N,N,N',N'-tetrametylhexaetylendiaminu.

Příklad 14:

Reakční produkt 24 miligramů dietylaluminiumchloridu, 40 miligramů trietylaluminia a 36 miligramů etylesteru kyseliny p-anýzové.

Příklad 15:

Reakční produkt 25 miligramů etylaluminiumdichloridu, 75 miligramů trietylaluminia a 28 miligramů N,N,N',N'-tetrametylmočoviny.

Příklad 16

V tomto příkladu byl opakován postup příkladu 12 s tím rozdílem, že při přípravě reakčního produktu (RP) byl namísto metylesteru kyseliny p-toluylové použit difenyléter v množství 34 miligramů.

Příklad 17

Bylo smíseno 10 mililitrů n-hexanu, 210 miligramů diethylaluminiumchloridu a 28 miligramů pevného produktu (III), který byl získán postupem podle příkladu 1; dále bylo při teplotě 28 °C přidáno v průběhu 30 minut množství reakčního produktu (RP) získané reakcí 11 miligramů triethylaluminia s 15 miligramy etylesteru kyseliny benzoové ve 20 mililitrech n-hexanu. Potom byl za sníženého tlaku odstraněn n-hexan.

Fluidizací vzniklé látky propylenem za parciálního tlaku propylenu 0,2 MPa při teplotě 30 °C a po dobu 10 minut byla provedena reakce v plyné fázi a byl získán předběžně aktivovaný katalyzátor. Nakonec následovala polymerizace propylenu v plyné fázi, jak bylo popsáno v příkladu 1, (3).

Srovnávací příklad 22

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 17.

Příklad 18

Ve 100 mililitrech n-hexanu, které byly obsaženy ve stejném reaktoru, jako byl reaktor popsán v příkladu 1, (2), byl nejprve rozpuštěn propylen, za parciálního tlaku propylenu 0,2 MPa a při teplotě 50 °C a do takto vzniklého roztoku bylo při teplotě 20 °C v průběhu jedné hodiny přidáno 180 miligramů diethylaluminiumchloridu, 20 miligramů pevného produktu (III) získaného podle příkladu 1 a reakční produkt (RP) získaný reakcí 18 miligramů triisobutylaluminia s 24 miligramy metylesteru kyseliny p-toluylové v 10 mililitrech n-he-

xanu. Potom se po dobu 7 minut udržoval daný parciální tlak propylenu, takže na gram pevného produktu (III) připadalo 20 gramů zreagovaného propylenu. Po odplynění propylenu (nezreagovaného) a odstranění n-hexanu za sníženého tlaku byla nakonec provedena polymerizace propylenu v plyné fázi tak, jak bylo popsáno v příkladu 1, (3).

Srovnávací příklad 23

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu (RP) odpovídajícího příkladu 18.

Příklad 19

V tomto příkladu byl opakován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že při přípravě předběžně aktivovaného katalyzátoru příkladu 1 byl namísto propylenu použit etylen za tlaku 0,1 MPa, při teplotě 35 °C a po dobu 10 minut, přičemž poměr reagujícího etylenu na gram pevného produktu (III) byl 2,4 gramu.

Příklad 20

V tomto příkladu byl opakován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že při přípravě předběžně aktivovaného katalyzátoru příkladu 1 byl namísto propylenu použit 1-butén za tlaku 0,05 MPa při teplotě 35 °C a po dobu 10 minut, přičemž poměr reagujícího 1-butenu v gramech na gram pevného produktu (III) byl 0,3.

Příklad 21

V tomto příkladu byl opakován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že namísto diethylaluminiumchloridu byl v příkladu 1 (2) použit diizopropylaluminiumchlorid v množství 380 miligramů.

Výsledky získané v příkladech 10 až 21 a ve srovnávacích příkladech 19 až 23 jsou zachyceny v tabulce 2. Poznámka za tabulkou 1 se vztahuje i k tabulce 2.

Tabulka 2

číslo	výtěžek polymeru na g pev- né katal. složky (g)	index izotak- ticity	IT	index žlutosti	sytná hmot- nost	podíl průchodu sítě 32— —60 mesh (%)	zádrž na síti 4 mesh (%)	test na kongo- červen (čas do barevné změny)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
příkl. 10	11 300	99,4	3,2	0,5	0,49	97,6	0	bez změny
srov. příkl. 19	5 100	99,3	4,3	2,9	0,48	90,8	0	1 min
příkl. 11	10 900	99,0	3,6	0,8	0,49	92,5	0	bez změny
srov. příkl. 20	5 000	99,0	3,8	2,8	0,46	92,5	0	1 min
příkl. 12	9 800	99,5	4,1	1,2	0,48	97,4	0	bez změny
srov. příkl. 21	4 600	98,8	3,4	3,5	0,49	93,0	0	1 min
příkl. 13	9 600	98,9	3,2	1,4	0,49	96,0	0	bez změny
příkl. 14	9 200	98,9	4,1	1,3	0,48	95,6	0	bez změny
příkl. 15	9 100	99,0	4,2	1,4	0,49	97,4	0	bez změny
příkl. 16	9 000	98,5	4,1	1,6	0,48	96,0	0	bez změny
příkl. 17	9 900	99,1	4,2	1,0	0,49	95,3	0	bez změny
srov. příkl. 22	4 900	98,9	4,1	3,4	0,49	92,0	0	1 min
příkl. 18	9 950	99,0	4,3	1,1	0,49	96,8	0	bez změny
srov. příkl. 23	5 100	98,9	4,3	3,1	0,49	93,0	0	1 min
příkl. 19	9 100	98,5	3,2	1,1	0,46	92,0	0	bez změny
příkl. 20	9 400	98,8	3,6	1,0	0,47	96,0	0	bez změny
příkl. 21	9 900	99,1	3,4	0,6	0,48	96,0	0	bez změny

Příklad 22

Předběžně aktivovaný katalyzátor byl získán stejným způsobem jako v příkladu 12. Katalyzátor byl naplněn do reaktoru, do kterého bylo potom uvedeno 300 mililitrů vodíku a poté 600 gramů propylenu. Byla prováděna bloková polymerizace při teplotě 70 stupňů Celsia a za parciálního tlaku propylenu 3,1 MPa, která trvala 2 hodiny. Po dokončení reakce byl nezureagovaný propylen odstraněn a následná úprava polymeru byla provedena stejně jako v příkladu 1.

Příklad 23

Předběžně aktivovaný katalyzátor byl získán stejným způsobem jako v příkladu 12. Katalyzátor byl naplněn do reaktoru, do kterého bylo potom zavedeno 300 mililitrů vodíku a 200 gramů propylenu. Při teplo-

tě 60 °C a za parciálního tlaku propylenu 2,6 MPa probíhala po dobu 30 minut bloková polymerizace, při které zpolymerovalo 35 gramů propylenu.

Vzniklá suspenze obsahující nezureagovaný propylen byla potom vypuštěna do reaktoru pro polymerizaci ve vzhledu, který měl vnitřní průměr 20 centimetrů, objem 20 litrů a byl vybaven míchadlovými elementy. Cirkulaci propylenu při rychlosti 5 cm/s, při teplotě 70 °C a za parciálního tlaku propylenu 2,1 MPa, byl polymer udržován ve vzhledu a byla po dobu 2 hodin prováděna polymerizace v plynné fázi. Následná úprava polymeru byla provedena stejně jako v příkladu 1.

Příklad 24

Při tlaku 2,6 MPa a při teplotě 60 °C byla v tomto příkladu prováděna po dobu 30

minut bloková polymerizace stejně jako v příkladu 23. Potom byl nezreagovaný zkapalněný propylen zaveden do separátního dávkovacího tanku spojeného s reaktorem a teplota reaktoru byla zvýšena na 72 °C. Polymerizace v plynné fázi byla prováděna po dobu 2 hodin tak, že byl z dávkovacího tanku dávkován propylen do reaktoru v takovém množství, aby se udržoval polymerizační tlak 2,6 MPa. Následná úprava polymeru byla provedena stejně jako v příkladu 1.

Příklad 25

Stejně jako v příkladu 23 byla i v tomto příkladu provedena polymerizace v bloku při tlaku 2,6 MPa, při teplotě 60 °C a v rozmezí 30 minut. Po zvýšení polymerizační teploty na 70 °C dosáhl polymerizační tlak hodnoty 3,1 MPa. Při takto prováděné polymerizaci poklesl tlak po 40 minutách na 2,6 MPa, to znamená, že bloková polymerizace přešla kontinuálně na polymerizaci v plynné fázi. Přiváděním propyleny tak, aby se udržoval tlak 2,6 MPa, bylo v polymerizaci v plynné fázi pokračováno dalších 60 minut. Polymer byl získán stejnou dodatečnou úpravou jako v příkladu 1.

Příklad 26

Do reaktoru bylo zavedeno 1000 mililitrů n-hexanu, 206 gramů diethylaluminiumchloridu a 18 miligramů pevného produktu (III), který byl získán podle příkladu 2. Reakce propyleny byla provedena za parciálního tlaku propyleny 0,12 MPa při teplotě 20 °C a v rozmezí 10 minut; poměr reagujícího propyleny v gramech na gram pevného produktu (III) byl 0,6. Po odplynění nezreagovaného propyleny byl přidán reakční produkt získaný reakcí 23 miligramů triethylaluminia s 24 miligramy metylesteru kyseliny p-toluylové ve 20 mililitrech n-hexanu, při teplotě 20 °C v rozmezí 30 minut. Tím byl získán předběžně aktivovaný katalyzátor. Bylo přidáno 150 mililitrů vodíku a při parciálním tlaku propyleny 1,3 MPa byla při teplotě 70 °C prováděna po dobu 3 hodin roztoková srážecí polymerizace, po které následovalo odstranění n-hexanu stripováním parou, čímž byl získán výsledný polymer.

Srovnávací příklad 24

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu příkladu 26.

Příklad 27

Předběžně aktivovaný katalyzátor byl získán stejným způsobem jako v příkladu 26 s tím rozdílem, že namísto 1000 mililitrů n-hexanu bylo použito pouze 80 mililitrů. Po-

tom bylo do reaktoru, do něhož byl umístěn katalyzátor, zavedeno 200 mililitrů vodíku a při parciálním tlaku propyleny 1,0 MPa byla při teplotě 70 °C provedena v průběhu 60 minut roztoková srážecí polymerizace, při níž polymerizovalo 60 gramů propyleny; poměr polymerizovaného propyleny v gramech na gram pevného produktu (III) byl 3300. Vzniklá suspenze obsahující rozpuštědlo a nezreagovaný propylen byla zavedena do fluidního zařízení, které bylo vybaveno míchadlovými elementy a byla provedena polymerizace v plynné fázi jako v příkladu 23.

Příklad 28

Do fluidního reaktoru vybaveného míchacími elementy, který byl použit v příkladu 23, bylo vloženo 200 mililitrů n-hexanu, 1,8 gramu diethylaluminiumchloridu a 0,3 gramu pevného produktu (III), který byl získán postupem podle příkladu 2. Reakce propyleny byla uskutečněna při teplotě 25 stupňů Celsia, při parciálním tlaku propyleny 0,15 MPa a trvala 10 minut, přičemž poměr reagujícího propyleny v gramech na gram pevného produktu (III) byl 1,1. Dále byl při teplotě 20 °C přidáván v rozmezí 5 hodin reakční produkt (RP) získaný reakcí 0,45 gramu triethylaluminia s 0,36 gramu metylesteru kyseliny p-toluylové v 80 mililitrech n-hexanu. Tím byl získán předběžně aktivovaný katalyzátor.

Do reaktoru s katalyzátorem bylo zavedeno 3000 mililitrů vodíku a propylen reagoval za parciálního tlaku 2,1 MPa při teplotě 70 °C při cirkulační rychlosti 5 cm/s. Nejprve byla provedena srážecí polymerizace, ale po hodině (poměr polymerizovaného propyleny v gramech na gram pevného produktu (III) byl 5200) začal polymer způsobovat fluidizaci a po dobu další jedné hodiny byla prováděna polymerizace v plynné fázi. Po dokončení polymerizace byla provedena následná úprava jako v příkladu 1, čímž byl získán výsledný polymer.

Srovnávací příklad 25

V tomto srovnávacím příkladu byla provedena polymerizace bez přidavku reakčního produktu příkladu 28.

Příklad 29

Pevný produkt (III) získaný stejným postupem jako v příkladu 1 byl skladován při teplotě 30 °C po dobu 4 měsíců. Poté byla provedena polymerizace propyleny stejně jako v příkladu 1 (2) a (3).

Příklad 30

Předběžně aktivovaný katalyzátor, který byl získán stejným postupem jako v příkladu 12, se nechal stát za míchání při teplo-

tě 30 °C po dobu jednoho týdne. Potom následovala polymerizace propylenu jako v příkladu 12.

Srovnávací příklad 26

Katalyzátor byl připraven stejně jako v příkladu 12 s výjimkou toho, že po zavedení diethylaluminiumchloridu a pevného produktu (III) do n-pentanu nebyla provedena reakce propylenu. Potom se nechal ka-

talyzátor při teplotě 30 °C a za současného míchání stát po dobu jednoho týdne a následovala polymerizace propylenu jako v příkladu 12. Polymerizační aktivita značně poklesla, též se snížila sypná hmotnost polymeru a vytvořily se polymerní aglomeráty.

Výsledky příkladů 22 až 30 a srovnávacích příkladů 24 až 26 jsou zachyceny v tabulce 3 (srovnej též poznámku za tabulkou 1).

Tabulka 3

číslo	výtěžek polymeru na g pev- né katal. složky (g)	index izotak- ticity	IT	index žlutosti	sypná hmot- nost	podíl průchodu sítě 32— —60 mesh (%)	zádrž na síti 4 mesh (%)	test na kongo- červeň (čas do barevné změny)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
příkl. 22	10 200	99,0	3,8	0,4	0,48	97,0	0	bez změny
příkl. 23	11 000	98,8	3,2	0,3	0,49	96,8	0	bez změny
příkl. 24	10 800	98,9	2,6	0,4	0,48	93,0	0	bez změny
příkl. 25	10 600	98,9	3,8	0,6	0,49	96,0	0	bez změny
příkl. 26	8 800	99,3	4,1	1,4	0,50	97,4	0	bez změny
srov. příkl. 24	4 200	99,0	4,4	4,0	0,48	92,0	0	30 s
příkl. 27	9 900	99,4	3,8	1,0	0,49	96,8	0	bez změny
příkl. 28	10 050	99,0	4,2	0,4	0,50	96,9	0	bez změny
srov. příkl. 25	5 100	99,0	4,2	3,2	0,49	95,0	0	1 min
příkl. 29	8 800	99,0	3,2	1,2	0,48	97,6	0	bez změny
příkl. 30	8 100	99,0	3,1	1,6	0,46	93,0	0	bez změny
srov. příkl. 26	2 430	92,0	4,5	16	0,21	10,0	25	30 s

Příklad 31

Za použití katalyzátoru, který byl připraven postupem podle příkladu 1, byla při teplotě 85 °C provedena polymerizace etylénu. Parciální tlak vodíku činil 1,2 MPa a parciální tlak etylénu 1,2 MPa.

Příklad 32

Polymer (propylen-etylénový blokový kopolymer) byl získán stejným způsobem jako v příkladu 27 s tím rozdílem, že roztoková srážecí polymerizace prvního stupně byla provedena s propylenem a polymerizace v plynné fázi druhého stupně byla provedena s etylénem za parciálního tlaku vodíku 0,8 MPa, parciálního tlaku etylénu

1,2 MPa a při teplotě 70 °C, přičemž reakce probíhala 2 hodiny.

Příklad 33

Polymer (propylen-etylénový blokový kopolymer) byl získán stejným způsobem jako v příkladu 23 s výjimkou toho, že namísto 200 gramů propylenu se použila olefinická směs 200 gramů propylenu a 20 gramů etylénu.

Příklad 34

Polymer (propylen-1-buténový kopolymer) byl získán stejným způsobem, jak bylo popsáno v příkladu 33 s tím rozdílem, že na-

místo 20 gramů etylénu bylo použito 30 gramů 1-butenu.

Příklad 35

Za použití předběžně aktivovaného katalyzátoru, který byl připraven stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že namísto diethylaluminiumchloridu v příkladu 1 (2) bylo použito 320 miligramů triethylaluminia, byla provedena polymerizace etylénu stejným způsobem jako v příkladu 31.

Příklad 36

941 miligramů diethylaluminiumchloridu, 480 miligramů pevného produktu (III) připraveného jako v příkladu 1 a 132 miligramů reakčního produktu (RP) (molární poměr 0,30), který byl získán reakcí 95 miligramů, tj. 0,83 milimolu triethylaluminia s 37 miligramy, tj. 0,25 milimolu metylesteru kyseliny p-toluylové v n-hexanu při teplotě 28 °C během jedné hodiny, bylo přidáno do 500 mililitrů n-hexanu. Reakcí propyleny za parciálního tlaku 0,2 MPa, při teplotě 35 °C a po dobu 10 minut [poměr reagujícího propyleny v gramech na gram pevného produktu (III) byl 17], která byla následovaná odplyněním nezreagovaného propyleny, byl získán předběžně aktivovaný katalyzátor.

Potom bylo do reaktoru uvedeno 3900 mililitrů vodíku a za přívodu etylénu v množství 1,6 gramu za minutu a za parciálního tlaku propyleny 2,2 MPa byla provedena při teplotě 60 °C propylen-etylenová kopolymerizace, která trvala 120 minut. Obsah etylénu v polymeru činil 3,4 %.

Srovnávací příklad 27

V tomto srovnávacím příkladu byla pro-

vedena polymerizace bez přídavku reakčního produktu (RP) příkladu 36.

Srovnávací příklady 28—30

V postupu tohoto příkladu byl opakován postup příkladu 36 s tím rozdílem, že při předběžné aktivaci příkladu 36 bylo namísto reakčního produktu (RP) použito 95 miligramů, tj. 0,83 milimolu triethylaluminia (srovnávací příklad 28) nebo 37 miligramů (0,25 milimolu) metylesteru kyseliny p-toluylové (srovnávací příklad 29), nebo triethylaluminium (95 miligramů) se nenechalo reagovat s metylesterem kyseliny p-toluylové (37 miligramů), ale obě látky byly přidány separátně a ve stejné době (srovnávací příklad 30). Ve všech těchto případech vzrůstá obsah ataktického polymeru.

Srovnávací příklad 31

Byl opakován postup příkladu 36 s tím rozdílem, že při přípravě předběžně aktivovaného katalyzátoru nebyl vzat do reakce žádný propylen. Tvořily se polymerní aglomeráty a výtěžnost polymeru nevzrostla.

Příklad 37

Byl opakován postup příkladu 36 s tím rozdílem, že etylén byl přiváděn v množství 2,3 gramu za minutu. Obsah etylénu v polymeru byl 5,1 %.

Výsledky příkladů 36 a 37 a srovnávacích příkladů 27 až 31 jsou zachyceny v tabulce 4 (viz též pozn. za tabulkou 1).

Tabulka 4

číslo	výtěžek poly- meru na g pevné katal. složky (g)	obsah etylénu v polymeru (%)	index izotak- ticity	IT	index žlutosti	sypná hmot- nost	podíl průchodu sítě 32—60 mesh (%)	zadrž na sítě 4 mesh (%)	test na kongo- červen (čas do barevné změny)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
příkl. 31	8 300		—	2,6	1,8	0,46	90,0	0	bez změny
příkl. 32	10 100		98,5	3,6	0,6	0,49	93,0	0	bez změny
příkl. 33	11 200		98,5	3,1	0,3	0,50	93,4	0	bez změny
příkl. 34	11 300		98,8	3,2	0,4	0,48	93,6	0	bez změny
příkl. 35	9 200		—	2,8	0,9	0,47	97,0	0	bez změny
příkl. 36	11 000	3,4	98,5	4,1	0,4	0,46	96,0	0	bez změny
srov. příkl. 27	5 100	3,3	97,8	4,0	3,0	0,42	92,0	0	1 minuta
srov. příkl. 28	5 800	3,2	84,0	4,1	3,2	0,21	12,0	12	1 minuta
srov. příkl. 29	4 200	3,4	94,0	4,2	4,1	0,42	95,0	0	1 minuta
srov. příkl. 30	4 100	3,5	90,0	4,1	4,4	0,35	22,0	8	1 minuta
srov. příkl. 31	2 200	3,6	92,0	4,1	8,9	0,28	18,0	14	30 sekund
příkl. 37	10 800	5,1	98,0	4,1	0,2	0,42	96,0	0	bez změny

Příklad 38

Při teplotě 20 °C bylo během dvou minut smíseno 0,07 molu trietylaluminia s 0,15 molu di-n-propyléteru ve 45 mililitrech n-oktanu a tyto látky spolu reagovaly po dobu dalších 30 minut při stejné teplotě, čímž se získal pevný produkt (I). Uvedený pevný produkt (I) byl potom při teplotě 32 °C po kapkách přidán v rozmezí 4 hodin do 0,6 molu chloridu titaničitého, po dobu další jedné hodiny byla teplota udržována na 35 stupňů Celsia, potom byla teplota zvýšena na hodnotu 78 °C a reakce probíhala při této teplotě 2 hodiny. Reakční směs byla potom ochlazená na pokojovou teplotu (20 °C), kalová kapalina byla odstraněna, 5krát byl opakován postup přidavku 400 mililitrů n-hexanu a odstranění kalové kapaliny dekantací tak, že v dekantované kapalině nebyl zjištěn chlorid titaničitý a po filtraci a vysušení bylo získáno 23 gramů pevného produktu (II).

Di-n-pentyléter v množství 47 mililitrů a bezvodý chlorid titaničitý v množství 5 gramů byly přidány do 300 mililitrů n-heptanu a reagovaly spolu při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin do rozpuštění bezvodého chloridu titaničitého. Po ochlazení na teplotu 30 °C byl přidán shora uvedený pevný produkt (II) v množství 23 gramů, teplota byla zvýšena na 80 °C a reakce probíhala při této teplotě 2 hodiny. Reakční směs byla ochlazená na pokojovou teplotu, kalová kapalina byla odstraněna dekantací, 3krát byl opakován postup přidavku 300 mililitrů n-hexanu a odstranění kalové kapaliny dekantací a filtrací a po vysušení se získal pevný produkt (III).

Následující předběžná aktivace katalyzátoru a polymerizace propylenu byly provedeny stejně jak bylo uvedeno v příkladu 1, (2) a (3).

Příklad 39

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 1, pouze namísto reakce reakčního pro-

duktu (II) s diizoamyléterem a chloridem titaničitým bylo do 200 mililitrů n-hexanu přidáno při pokojové teplotě v průběhu jedné minuty 38 gramů diizoamyléteru, 12 gramů chloridu křemičitého a 17 gramů chloridu titaničitého a poté bylo přidáno 19 gramů pevného produktu (II). Reakce probíhala při teplotě 75 °C po dobu 2 hodin a po promytí n-hexanem a vysušením se získal pevný produkt (III). Následující předběžná aktivace katalyzátoru a polymerizace propylenu byly provedeny stejně jako v příkladu 1, (2) a (3).

Srovnávací příklad 31

V tomto srovnávacím příkladu byl opakován postup příkladu 1 s tím rozdílem, že při přípravě pevného produktu (III) nebyla po reakci chloridu titaničitého s reakčním produktem (I) odstraňována kalová kapalina, ale byl přidán n-hexan do objemu 300 mililitrů a vzniklá kapalina byla použita namísto suspenze pevného produktu (II) pro následující reakci s diizoamyléterem a chloridem titaničitým.

Srovnávací příklad 32

Byl opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že při přípravě pevného produktu (III) z příkladu 1 bylo 60 mililitrů n-hexanu a 0,05 molu dietylaluminiumchloridu přidáno do roztoku sestávajícího z 0,4 molu chloridu titaničitého a 0,12 molu diizoamyléteru při teplotě 35 °C a v průběhu 30 minut, potom se udržovala stejná teplota po dobu dalších 30 minut, po zvýšení teploty na 75 °C probíhala reakce další jednu hodinu, reakční směs se ochladila na pokojovou teplotu a promyla se n-hexanem, čímž se získalo 19 gramů pevného produktu, který byl použit namísto pevného produktu (II).

Výsledky příkladů 38 a 39 a srovnávacích příkladů 31 a 32 jsou zachyceny v tabulce 5 (viz pozn. za tabulkou 1).

Tabulka 5

číslo	výtěžek polymeru na g pev- né katal. složky (g)	index izotak- ticity	IT	index žlutosti	sypná hmot- nost	podíl průchodu sítě 32— —60 mesh (%)	zádrž na sítu 4 mesh (%)	test na kongo- červeň (čas do barevné změny)
příkl. 38	9 800	99,0	3,8	0,6	0,50	98,0	0	bez změny
příkl. 39	10 200	99,0	3,2	0,4	0,50	96,0	0	bez změny
srov. příkl. 31	3 600	98,0	3,8	5,0	0,44	50,0	25,0	30 sekund
srov. příkl. 32	4 400	97,8	3,2	4,0	0,44	55,0	26,0	30 sekund

Příklad 40

Do reaktoru z nerezové oceli, který byl vybaven šikmými lopatkami, bylo za teploty 20 °C zavedeno 800 mililitrů n-hexanu, 2880 miligramů diethylaluminiumchloridu a 540 miligramů pevného produktu (III) získaného podle příkladu 1 a při teplotě 20 °C se nechal reagovat propylen za parciálního tlaku 0,15 MPa po dobu 7 minut [poměr reagujícího propyleny v gramech na gram pevného produktu (III) byl 14]. Následovalo odplynění nezreagovaného propyleny a přidavek reakčního produktu (RP) v množství 419 miligramů, který byl získán reakcí 181 miligramů (1,59 milimolu) triethylaluminia s 238 miligramy (1,59 milimolu) metylesteru kyseliny p-toluylové (molární poměr byl 1,0) ve 200 mililitrech n-hexanu při teplotě 20 °C během 3 hodin. Tím byl připraven předběžně aktivovaný katalyzátor.

Potom bylo do reaktoru uvedeno 7200 mililitrů vodíku a při polymerizační teplotě 70 °C byla po dobu 2 hodin prováděna polymerizace v plynné fázi za parciálního tlaku propyleny 2,2 MPa. Potom bylo přidáno 48 gramů metanolu, čímž došlo při teplotě 70 °C během jedné hodiny k otrávení katalyzátoru, obsah reaktoru byl zchlazen na pokojovou teplotu (20 °C) a vysušením se získal polymer.

Tento polymer byl potom při teplotě 200 stupňů Celsia lisován tlakem 1 MPa po dobu 3 minut, čímž se získala fólie, která se potom ochladila vodou, zkondicionovala při teplotě 135 °C po dobu 120 minut a podrobila se měření IR— τ metodou podle Luonga [viz J. P. Luongo, J. Appl. Polymer Sci., **3**, 302 (1960)] a též měření modulu pružnosti v ohybu podle JIS K—7203. Hodnoty dalších měření jsou zachyceny v tabulce 6.

Příklady 41—44

V těchto příkladech byl opakován postup příkladu 40 s tím rozdílem, že bylo méně-

no množství metylesteru kyseliny p-toluylové, a to následovně:

Příklad 41:

477 mg (3,18 mmol), molární poměr výchozích látek reakčního produktu (RP) = 2,0, množství (RP) = 658 mg.

Příklad 42:

119 mg (0,79 mmol), molární poměr výchozích látek reakčního produktu (RP) = 0,50, množství (RP) = 300 mg.

Příklad 43:

60 mg (0,4 mmol) molární poměr výchozích látek reakčního produktu (RP) = 0,25, množství (RP) = 241 mg.

Příklad 44:

36 mg (0,24 mmol), molární poměr výchozích látek reakčního produktu (RP) = 0,15, množství (RP) = 217 mg.

Srovnávací příklad 33

Příklad 40 byl opakován s tím rozdílem, že při přípravě katalyzátoru nebyl přidán reakční produkt (RP).

Srovnávací příklad 34

Byl opakován postup příkladu 40 s tím rozdílem, že při přípravě katalyzátoru bylo namísto reakčního produktu (RP) použito 181 miligramů (1,59 milimolu) triethylaluminia.

Srovnávací příklady 35—39

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 40 s tím rozdílem, že při přípravě katalyzátoru bylo namísto reakčního produktu (RP) použito různých množství metylesteru kyseliny p-toluylové.

Srovnávací příklad 35: 477 mg (3,18 mmol)
Srovnávací příklad 36: 238 mg (1,59 mmol)
Srovnávací příklad 37: 119 mg (0,79 mmol)
Srovnávací příklad 38: 60 mg (0,4 mmol)
Srovnávací příklad 39: 36 mg (0,24 mmol)

Hodnoty IR— τ a ohybového modulu zůstaly nezměněny.

Výsledky získané u příkladů 40—44 a srovnávacích příkladů 33—39 jsou zachyceny v tabulce 6 (viz pozn. za tab. 1).

Tabulka 6

číslo	výtěžek polymeru na g pevné katal. složky (g)	index izotaktičity	IR— τ	ohybový modul $\times 10^3$ MPa	IT	index žlutosti	sypná hmotnost	podíl průchodu sítí 32—60 mesh (%)	zádrž na sítu 4 mesh (%)	test na kongočervení (čas do barevné změny)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
příkl. 40	11 300	99,2	0,94	1,4	4,1	0,4	0,50	98,0	0	bez změny
příkl. 41	10 100	99,0	0,96	1,5	4,2	0,6	0,50	96,5	0	bez změny
příkl. 42	11 500	99,5	0,93	1,3	4,1	0,3	0,49	98,1	0	bez změny
příkl. 43	11 700	99,0	0,91	1,1	4,2	0,2	0,49	98,2	0	bez změny
příkl. 44	11 900	99,0	0,88	0,90	4,1	0,1	0,49	98,5	0	bez změny
srov. příkl. 33	5 050	99,0	0,93	1,30	4,0	3,5	0,48	96,0	0	1 min
srov. příkl. 34	6 100	89,0	0,86	0,90	4,1	3,0	0,35	42,0	12	5 min
srov. příkl. 35	3 300	99,0	0,94	1,4	4,0	12	0,48	95,0	0	1 min
srov. příkl. 36	4 300	99,0	0,94	1,4	4,1	6,0	0,48	96,0	0	1 min
srov. příkl. 37	4 800	99,2	0,94	1,4	4,2	4,0	0,48	96,2	0	1 min
srov. příkl. 38	4 900	99,0	0,94	1,4	4,1	4,1	0,48	96,0	0	1 min
srov. příkl. 39	5 100	99,0	0,94	1,4	4,2	3,8	0,48	95,8	0	1 min

Příklad 45 a srovnávací příklad 40:

Příklad 45

Pevné produkty (III) získané v příkladech 1, 2, 5 a 8 byly podrobeny měření měrného povrchu a infračerveného spektra povrchu, difrakce X paprsků, analýze hliníku, titanu, chloru a diizoamyléteru a byly pozorovány pod optickým mikroskopem. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 7 a infračervená spektra jsou zobrazena na obr. 1.

— Měření měrného povrchu:

Měrný povrch byl zjišťován při teplotě kapalného dusíku jednobodovou metodou BET za použití automatického zařízení pro měření měrného povrchu Micromeritics 2200.

— Měření infračerveného spektra povrchu:

Difúzně-reflexní spektrum vzorků umístěných mezi dvěma deskami KRS-5 bylo měřeno za použití FT spektrofotometru (JIR-400), výrobce Nihon Denshi Kabushiki Kaisha.

— Difrakce X paprsků:

Difrakce X paprsků byla provedena práškovou metodou za použití goniometru (PMG-S2), výrobce Rigaku Denki Ka-

bushiki Kaisha a také použitím linie Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) a niklu jako filru, při 40 kV a 20 mA.

— Analýza složení:

Zvážené vzorky byly rozloženy vodou a poté byla provedena analýza hliníku a titanu metodou atomové absorpční spektroskopie. Donory elektronů byly extrahovány n-hexanem a měřeny metodou plynové chromatografie. Obsah byl vypočten z kalibračních křivek.

— Sledování pomocí optického mikroskopu:

Vzorky umístěné mezi dvěma skleněnými destičkami byly pozorovány pod optickým mikroskopem (výrobek Olympus Kogaku Co.).

Srovnávací příklad 40

Pro srovnání byl měřen katalytický komplex připravený podle příkladu 1, který byl uveden v japonské patentové bezprůzkumové přihlášce č. Sho 47-34478/1972 (USP 4 210 738). Výsledky jsou zachyceny v tabulce 7 a infračervená spektra na obr. 2.

Měření zobrazená na obr. 1 a 2 byla provedena za následujících podmínek:

rychlost snímání: 1,0, rozlišení: 400, doba záznamu: 300.

Tabulka 7

číslo příkladu	měrný povrch (m ² /g)	hydroxylová skupina	difrakce X paprsků					
příklad 1	138	není	4,85 m, široká	2,71 s	2,15 w	1,77 m	1,70 w	1,48 ww
příklad 2	143	není	4,90 s	2,72 s	2,14 m	2,00 w	1,78 m	1,49 w
příklad 5	136	není	4,87 s	2,71 s	2,15 m	1,77 m	1,70 w	1,48 w
příklad 8	130	není	5,02 s	2,72 s	2,13 m	1,98 w	1,78 m	1,48 w
srovnávací příklad 40	180	ano	5,85 m	5,27 m	2,97 w	2,71 s	1,77 m	1,70 w

Intenzita: s (silná) > m (střední) > w (slabá) > ww (velmi slabá)

Tabulka 7 (pokračování)

číslo příkladu	Analýza směsi (mg/g)			donor elektronů	kanálky
	Al	Ti	Cl		
příklad 1	0,89	252	541	100	ano
příklad 2	0,80	256	545	108	ano
příklad 5	0,60	256	548	115	ano
příklad 8	1,00	265	589	93	ano
srovnávací příklad 40	2,5	271	600	75	nejsou

Srovnávací příklad 41

V tomto srovnávacím příkladu byl pevný produkt (III) nahrazen katalytickým komplexem, který byl získán podle srovnávacího příkladu 20 a byla provedena polymerizace propylenu stejným způsobem, jak bylo popsáno v příkladu 1; výtěžek polymeru na gram katalytického komplexu byl 4700 gramů.

Příklad 46 a
Srovnávací příklad 42

Pevný produkt (III), který byl připraven

postupem podle příkladu 1 a katalytický komplex, který byl připraven podle srovnávacího příkladu 40, se zahřívaly v dusíkové atmosféře při teplotě 55 °C po dobu 4 dnů. Potom následovalo ochlazení a polymerizace propylenu stejně jako v příkladu 1. Pevný produkt (III) získaný podle příkladu 1 byl vynikající z hlediska tepelné stálosti a snížení výtěžnosti polymeru bylo 5 % nebo nižší, zatímco v případě katalytického komplexu připraveného podle srovnávacího příkladu 40 bylo snížení výtěžnosti polymeru 75 %.

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 8 (viz poznámka za tabulkou 1).

Tabulka 8

číslo příkladu	výtěžek polymeru na g pevného produktu (III) nebo kat. komplexu (g)	index izotakticity	IT	index žlutosti	sypná hmotnost	podíl průchodu síty 32—60 mesh (%)	zádrž na sítu 4 mesh (%)	test na kongočerveně (čas do barev. změny)
srov. příklad 41	4700	99,0	5,2	3,0	0,48	93,0	0	1 min
příklad 46	9700	99,2	3,7	0,8	0,49	97,2	0	bez změny
srov. příklad 42	1200	2,5	3,7	18,0	0,48	93,6	0	30 s

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby katalytického systému pro výrobu poly- α -olefinů vyznačující se tím, že

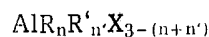
— 1 molární díl organohlinité sloučeniny $O-Al_1$ se nechá reagovat s 0,1 až 8 molárními díly donoru elektronů ED_1 v rozpouštědle při teplotě od -20 do 200 °C za vzniku pevného produktu I,

— tento pevný produkt I se nechá reagovat s chloridem titaničitým v poměru počtu atomů hliníku k počtu atomů titanu v $TiCl_4$, tj. Al/Ti , od 0,05 do 10, při teplotě od 0 do 200 °C a poté se odstraní vzniklý kapalný podíl a volný chlorid titaničitý promýváním, čímž se získá pevný produkt II,

— 100 hmotnostních dílů tohoto pevného produktu II se nechá reagovat s 10 až 1000 hmotnostními díly donoru elektronů ED_2 a 10 až 1000 hmotnostními díly akceptoru elektronů při teplotě od 40 do 200 °C za vzniku pevného produktu III,

— 1 hmotnostní díl tohoto pevného produktu III se uvede do reakce s 0,1 až 500 hmotnostními díly organohlinité sloučeniny $O-Al_2$ a 0,05 až 10 hmotnostními díly reakčního produktu RP získaného reakcí 1 molárního dílu organohlinité sloučeniny $O-Al_3$ s 0,01 až 5 molárními díly donoru elektronů ED_3 při teplotě od -30 do 100 stupňů Celsia, přičemž látky použité v té-

to kombinaci budou dále označovány jako katalytické složky, a část nebo všechny katalytické složky této kombinace se podrobí polymerační úpravě pomocí 0,01 až 5000 hmotnostních dílů α -olefinu, přičemž polymerační úprava se provádí přinejmenším v přítomnosti pevného produktu III a organohlinité sloučeniny $O-Al_2$, přičemž organohlinité sloučeniny $O-Al_1$, $O-Al_2$ a $O-Al_3$ mohou být stejné nebo různé a jsou vyjádřeny obecným vzorcem



ve kterém

R a R' znamenají vždy alkylovou skupinu, arylovou skupinu, alkarylovou skupinu, cykloalkylovou nebo alkoxyskupinu,

X znamená atom fluoru, chloru, bromu nebo jódu, a

n a n' znamená vždy číslo zvolené v intervalu $0 < n+n' \leq 3$, a donory elektronů ED_1 , ED_2 a ED_3 mohou být stejné nebo rozdílné a každý je tvořen jedním nebo více členy zvolenými ze skupiny zahrnující étery, alkoholy, estery, aldehydy, mastné kyseliny, aromatické kyseliny, kořony, nitrily, amíny, amidy, močovinu, thiomčovinu, izokyanáty, azosloučeniny, fosfíny, fosfity, fos-

finitý, thioétery a thioalkoholy a akceptor elektronů je tvořen jedním nebo více členy, zvolenými ze skupiny zahrnující bezvodý chlorid hlinitý, chlorid křemičitý, chlorid cínatý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid antimoničitý a chlorid vanadičitý, kde molární a hmotnostní díly se k sobě mají jako moly ke gramům.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že donory elektronů ED_1 a ED_2 jsou oba složeny hlavně z éterů a jiné donory elektronů než étery se použijí společně s étery.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že uvedeným rozpouštědlem je alifatický uhlovodík.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že reakce reakčního produktu II s donorem elektronů ED_2 a akceptorem elektronů se provede v alifatickém uhlovodíku.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že reakce reakčního produktu II s donorem elektronů ED_2 a akceptorem elektronů se provede tak, že se nejprve nechá reagovat donor elektronů ED_2 s akceptorem elektronů při teplotě od 10 do 100 °C během 30 minut až 2 hodin, takto vzniklý reakční produkt se ochladí na teplotu 40 °C nebo nižší a reaguje s reakčním produktem II.

6. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se předběžně aktivovaný katalyzátor připravuje sloučením pevného produktu III s organohlinitou sloučeninou $O-Al_2$, vzniklá směs se podrobí polymerační úpravě α -olefinem a poté se přidá reakční produkt RP.

7. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se předběžně aktivovaný katalyzátor připravuje sloučením pevného produktu III s organohlinitou sloučeninou $O-Al_2$ v přítomnosti α -olefinu, čímž se zároveň podrobí obě látky polymerační úpravě α -olefinem, a poté se přidá reakční produkt RP.

8. Způsob podle bodu 6 nebo 7 vyznačující se tím, že látka, která byla získána polymerační úpravou, a která sestává z pevného produktu III, organohlinité sloučeniny $O-Al_2$ a polymeru uvedeného α -olefinu, a pevný produkt RP se skladují odděleně a smísí se spolu bezprostředně před provedením polymerace.

9. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že předběžně aktivovaný katalyzátor se připravuje sloučením pevného produktu III s organohlinitou sloučeninou $O-Al_2$, přidáním vzniklé směsné látky k pevnému produktu RP a poté podrobením této směsi polymerační úpravě α -olefinem.

10. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že předběžně aktivovaný katalyzátor se připravuje sloučením pevného produktu III s organohlinitou sloučeninou $O-Al_2$, přidáním vzniklé směsné látky k pevnému produktu RP, podrobením výsledné směsi polymerační úpravě α -olefinem a dále přidáním reakčního produktu RP k takto zpracované látce.

11. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že polymerační úprava se provede za použití polymerovaného α -olefinu v množství od 0,01 do 2000 hmotnostních dílů na 1 hmotnostní díl pevného produktu III.

231980

