



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235326

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 4/64

(22) Přihlášeno 04 02 81
(21) (PV 4162-83)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 05 02 80
(12875/1980) Japonsko

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 01 87

(72) Autor vynálezu

SATO AKIHIRO, KIMITSUGUN, UWAI TOSHIHIRO, HANARI TOHRU,
KIKUTA KAZUTSUNE, MIYAJIMA MASAZUMI, ICHIHARASHI (Japonsko)

(73) Majitel patentu

CHISSO CORPORATION, OSAKA (Japonsko)

(54) Způsob výroby katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů

Způsob výroby katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů spočívá podle vynálezu v tom, že se nechá reagovat jeden molární díl organické sloučeniny hliníku s 0,1 až 8 molárními díly donoru elektronů v rozpouštědle při teplotě od -20 do 200 °C, čímž se získá pevný produkt (I), potom se tento pevný produkt (I) ponechá reagovat s chloridem titaničitým při teplotě od 0 do 100 °C při poměru počtu atomů hliníku ku počtu atomů titanu od 0,05 do 10, poté se odstraní kapalná část výsledného materiálu promytím, čímž se získá pevný produkt (II), neobsahující volný $TiCl_4$, načež se ponechá reagovat 100 hmotnostních dílů tohoto pevného produktu (II) s 10 až 1 000 hmotnostními díly donoru elektronů a 10 až 1 000 hmotnostními díly akceptoru elektronů při teplotě od 40 do 200 °C, čímž se získá pevný produkt (III), přičemž molární a hmotnostní díly se mají k sobě jako moly a gramy.

Tento vynález se týká způsobu výroby katalyzátoru pro polymeraci alfa-olefinů, který umožňuje zvláště polymeraci v plynné fázi a dále modifikaci této polymerace v plynné fázi, spočívající v kombinaci suspenze nebo blokové polymerace a polymeraci v plynné fázi.

Je dobře známo, že se alfa-olefiny polymerují za použití tak zvaných Ziegler-Natta-ových katalyzátorů, obsahujících sloučeninu přechodných kovů IV. až VI. skupiny periodické soustavy prvků a organo-keovou sloučeninu kovů I. až III. skupiny periodické soustavy prvků a dále modifikovaných katalyzátorů, získaných dalším přidáním donoru elektronů a podobně. Z této skupiny katalyzátorů se nejčastěji používají katalyzátory obsahující chlorid titaničitý, neboť tato sloučenina přechodného kovu je široce využívána pro přípravu vysoce krystalických polymerů, například propylenu, 1-buteny atd.

Uvedený chlorid titaničitý se může rozdělit podle způsobu výroby na tři druhy:

1. Sloučenina, získaná redukcí chloridu titaničitého vodíkem s následujícím mletím v kulovém mlýnu za účelem aktivace. Tato látka je označována jako chlorid titaničitý (HA)

2. Sloučenina, získaná redukcí titaničitého kovovým hliníkem, s následujícím mletím v kulovém mlýnu za účelem aktivace. Tato látka je vyjádřena obecným vzorcem $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{AlCl}_3$ a je označována jako chlorid titaničitý (AA).

3. Sloučenina, získaná redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou s následujícím tepelným zpracováním.

Vzhledem k tomu, že žádný z uvedených chloridů titaničitých není zcela vyhovující, byly navrhovány četné úpravy. Mimo jiné byl navržen způsob výroby, při kterém je chlorid titaničitý, získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou, ponechán reagovat s donorem elektronů a chloridem titaničitém, čímž se zvýší účinnost katalyzátoru a sníží se množství amorfního polymerního vedlejšího produktu (viz například japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 34 478/1972). Nevýhodou takto získaných katalyzátorů je jejich nižší tepelná stálost.

Dále byl navržen způsob, při kterém se chlorid titaničitý a organohlinitá sloučenina mísí odděleně s určitým množstvím komplexotvorného činidla (například donoru elektronů), a získané dvě kapalné směsi se smísí za reakce vedoucí k získání pevné katalytické složky (japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 9296/1978). Tento postup má rovněž nevýhodu, spočívající ve snížené tepelné stálosti, jako tomu bylo katalyzátoru popsáno v již jmenované japonské zveřejněné přihlášce č. 34 478/1972.

Dále byl publikován postup, při kterém se jednotný kapalný materiál, sestávající z organohlinité sloučeniny a etheru, přidá k chloridu titaničitému nebo ten se přidá k uvedené kapalné a dostane se kapalina obsahující chlorid titaničitý (japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 115 797/1977), a postup, při kterém se výše uvedený kapalný materiál zahřívá na teplotu 150 °C nebo nižší, aby se dosáhlo vyražení jemných částic chloridu titaničitého (japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 47 594/1977, atd.).

Nicméně rovněž tyto postupy měly za následek sníženou tepelnou stálost získaných katalyzátorů.

Na druhé straně, existují známé postupy polymerace alfa-olefinů za použití Ziegler-Natta-ových katalyzátorů, při kterých jsou alfa-olefiny v odlišné fázi; při polymeraci v suspenzi se používá rozpouštědlo, jako je n-hexan a podobně (například japonský patentový spis 10 596/1957), bloková polymerace probíhá při použití kapalného monomeru alfa-olefinu, jako kapalného propylenu (například japonské patentové spisy č. 6 686/1961 a 14 041/1963), a polymerace se provádí v plynné fázi, při použití plynného

propyleny (například japonské patentové spisy č. 14 812/1964 a 17 487/1967 atd.). Dále je znám způsob blokové polymerace následované polymerací v plynné fázi (například japonský patentový spis č. 14 862/1974, japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 135 987/1976 a podobně.) Mezi uvedenými polymeračními postupy je výhodná polymerace v plynné fázi, neboť odpadá regenerace a opětné upotřebení rozpouštědla při polymeraci, jako u způsobu polymerace v suspenzi, regenerace a opětné použití zkapalněného monomeru, jako zkapalněného propyleny, jako při způsobu blokové polymerace. Proto náklady na získání rozpouštědla nebo monomeru jsou malé a zjednodušuje se vybavení pro výrobu poly-alfa-olefinů. V případě polymeračního postupu v plynné fázi, avšak nestejné částice katalyzátoru v plynné fázi, však nestejné částice katalyzátoru jsou náchylné tvořit nestejné částice polymeru. To pak způsobuje spékání částic polymeru a ucpávání výstupu polymerační nádoby nebo dopravního vedení, což způsobuje potíže při dlouhodobé stabilizované nepřetržité operaci a jakost disperze polymerů je hrubší.

Autoři tohoto vynálezu navrhli způsob polymerace, který není zatížen uvedenými nedostatkami, ani v případě polymerace v plynné fázi, to znamená navrhli způsob výroby poly-alfa-olefinů za použití katalyzátoru, připraveného reakcí reakčního produktu donoru elektronů s organohlinitou sloučeninou a chloridem titaničitým v přítomnosti aromatické sloučeniny za vzniku pevného produktu, nebo reakcí tohoto pevného produktu dále s donorem elektronů za vzniku pevného produktu a sloučením takto získaného pevného produktu, s organohlinitou sloučeninou.

Autoři vynálezu pokračovali ve studiu a výsledkem jejich úsilí je nový katalyzátor. Bylo nalezeno, že při použití tohoto katalyzátoru k polymeraci alfa-olefinů se může dosáhnout lepších výsledků polymerace v porovnání s dosavadními katalyzátory. V tomto případě je možné při polymeraci v plynné fázi do značné míry překonat i nevýhody, vyskytující se při dosavadních běžných postupech.

Podstatou tohoto vynálezu je způsob výroby katalyzátoru pro polymeraci alfa-olefinů o jednotné velikosti částic, vysoké skladovatelnosti a tepelné stálosti katalyzátoru. Při použití tohoto katalyzátoru se u polymerace v plynné fázi nevyskytují výše uvedené nevýhody. Přitom se mohou dostatečně projevit přednosti polymerace v plynné fázi.

Způsob výroby katalyzátoru podle vynálezu se vyznačuje tím, že se ponechá reagovat reakční produkt (I) vymezené organohlinité sloučeniny (A1) s použitým donorem elektronů (B1), s chloridem titaničitým (C), za vzniku pevného produktu (II), tento pevný produkt (II) se ponechá dále reagovat s vymezeným donorem elektronů (B2) s vymezeným akceptorem elektronů (E), za vzniku pevného produktu (III) a pevný produkt (III) se váže s vymezenou organohlinitou sloučeninou (A2), aby se získal katalyzátor.

Lepší účinnost se dosáhne v případě, že se polymerace alfa-olefinů podle vynálezu provádí v přítomnosti předem aktivovaného katalyzátoru, získaného vázáním pevného produktu (III) s organohlinitou sloučeninou vymezenou výše a potom reakcí alfa-olefinu s výslednou kombinací. Zmíněná polymerace se může provádět v plynné fázi, v suspenzi nebo jako bloková polymerace. Zvláště v případě polymerace v plynné fázi nebo kombinace suspenzní polymerace nebo blokové polymerace s polymerací v plynné fázi jako modifikace polymerace v plynné fázi nebo v sytkém stavu, přičemž se plně projevují výhody vyplývající z polymerace v plynném stavu.

Dále se podrobněji popisuje způsob výroby katalyzátoru podle vynálezu.

Příprava katalyzátoru probíhá tak, že se vyrobí pevný produkt (III), který se váže s organohlinitou sloučeninou, nebo se výsledná sloučenina nechá dále reagovat s alfa-olefinem, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor, jak je zmíněno výše.

Výroba pevného produktu (III) probíhá následujícím způsobem:

Organohlinité sloučeniny se ponechá nejprve reagovat s donorem elektronu za vzniku reakčního produktu (I), který se nechá reagovat s chloridem titaničitým a potom dále s donorem elektronů a akceptorem elektronů za vzniku pevného produktu (II).

Reakce organohlinité sloučeniny (A1) s donorem elektronu (B1) se provádí v rozpouštědle (D), při teplotě od -20 do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou od -10 do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 sekund až 5 hodin. Postup přidávání složek (A1), (B1) a (D) nemá omezení a poměr reakčních složek se pohybuje od 0,1 do 8 molů, výhodně od 1 do 4 molů donoru elektronů a 0,5 až 5 litrů, výhodně 0,5 až 2 litrů rozpouštědla na mol organohlinité sloučeniny. Jako rozpouštědlo se výhodně používá alifatických uhlovodíků. Tímto způsobem se získá reakční produkt (I). Reakční produkt (I) může být vystaven další reakci v kapalném stavu po ukončení reakce (tato kapalina bude dále označována jako reakční kapalina (I)), bez oddělení pevného produktu (I).

Reakce reakčního produktu (I) s chloridem titaničitým (C) se provádí při teplotě od 0 do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodně od 10 do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, po dobu 5 minut až 8 hodin. Ačkoliv probíhá reakce výhodně bez použití rozpouštědla použít alifatických nebo aromatických uhlovodíků. Přidávání složky (I), (C) a rozpouštědla může být prováděno v jakémkoliv pořadí a mísení celkového množství je s výhodou ukončeno během 5 hodin. Reakční složky se používají v tomto množství: rozpouštědlo, 0 až $3\ 000$ ml na mol chloridu titaničitého, poměr (Al/Ti) počtu atomů hliníku v (I) k počtu atomů titanu v chloridu titaničitém je $0,05$ až 10 , s výhodou $0,06$ až $0,2$. Po ukončení reakce se kapalná část oddělí a odstraní filtrací nebo dekantací, následovnou opakovaným promytím rozpouštědlem, čímž se získá pevný produkt (II), který může být použit v dalším stupni ve stavu, v jakém je suspendován v rozpouštědle, nebo může být dále vysušen a v dalším stupni použit ve formě pevného produktu.

Pevný produkt (II) se potom nechá reagovat s donorem elektronů (B2) a akceptorem elektronů (E).

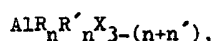
Ačkoliv tato reakce může být prováděna bez použití rozpouštědla, výhodné výsledky se dosahují při použití alifatických uhlovodíků. Výhodně se používá 10 až $1\ 000$ g, s výhodou 50 až 200 g složky (B2), 10 až $1\ 000$ g, výhodně 20 až 500 g složky (E) a 0 až $3\ 000$ ml, výhodně 100 až $1\ 000$ ml rozpouštědla, všechno vztaheno na 100 g pevného produktu (II). Je výhodné mísit tyto tři nebo čtyři látky při teplotě od -10 do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 sekund až 60 minut a ponechat je reagovat při teplotě 40 až $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodně 50 až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 sekund až 5 hodin. Pořadí přidávání pevného produktu (II), složky (B2), složky (E) a rozpouštědla není zvlášť omezeno, (B2) a (E) se mohou nechat reagovat předem, před jejich smísením s pevným produktem (II). Reakce (B2) s (E) se provádí při teplotě od 10 do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut až 2 hodin a výsledný produkt se ochladí na teplotu $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo nižší a použije. Po ukončení reakce reakčního produktu (II), (B2) a (E), se kapalná podíl separuje a odstraní filtrací nebo dekantací, následovnou opakovaným promytím, čímž se získá pevný produkt (III), který se použije v dalším postupu po vysušení a vyjmutí ve formě pevné látky nebo ve stavu, kdy je suspendován v rozpouštědle.

Takto připravený pevný produkt (III) je ve formě kulovitých částic o průměru od 2 do $100\text{ }\mu\text{m}$, výhodně 10 až $70\text{ }\mu\text{m}$, přičemž tyto částice vykazují úzkou distribuci velikostí částic, která je v blízkosti průměrné hodnoty shora uvedené velikosti. Při pozorování pevného produktu (III) v mikroskopu jsou patrné kanálky. Měrný povrch pevného produktu (III) je v rozmezí od 125 do $200\text{ m}^2/\text{g}$. Naproti tomu měrný povrch pevného produktu (II) je v rozmezí 100 až $120\text{ m}^2/\text{g}$. Výše zmíněný vyšší měrný povrch pevného produktu (III) se docílil reakcí donoru elektronů (B2) a akceptoru elektronů (E) s pevným produktem (II). V rentgenovém difrakčním spektru pevného produktu (III) se pozoruje široká a silná difrakce v blízkosti mřížky, kde $d = 48,5 \cdot 10^{-9}\text{ m}$, přičemž nebyla pozorována difrakce odpovídající povrchu, kde $d = 58,5 \cdot 10^{-9}\text{ m}$.

Podle měření infračerveného spektra povrchu pevného produktu (III) nebyla pozorována absorpce, způsobená hydroxyskupinou v blízkosti $3,450\text{ cm}^{-1}$. Pevný produkt (III) má zvláštní znak v tom, že je tepelně stálý a ani při skladování při vysokých teplotách 30 až 50 °C se vlastnosti výsledného katalyzátoru nezhorší, jak bude dále popsáno, přičemž vysoká tepelná stálost je založena na uvedené struktuře pevného produktu (III), jehož struktura se tvoří při reakčních podmínkách podle tohoto vynálezu.

Získaný produkt (III) se smísí s organohlinitou sloučeninou v poměru 0,1 až 500 g této sloučeniny na 1 g pevného produktu (III), za vzniku katalyzátoru, a popřípadě se ponechá tento katalyzátor dále reagovat s alfa-olefinem za vzniku předem aktivovaného katalyzátoru.

Organohlinité sloučeniny, použité při způsobu podle tohoto vynálezu jsou vyjádřeny obecným vzorcem



kde

R a R' každý značí uhlovodíkovou skupinu, jako je alkylová skupina, arylová skupina, alkarylová skupina, cykloalkylová skupina, atd., nebo alkoxy skupina,
X značí halogen, jako je fluor, chlor, brom nebo jod a
n a n' značí vždy libovolné číslo dané vztahem

$$0 < n+n' \leq 3,$$

Jako konkrétní příklady těchto sloučenin se uvádějí trialkylhliníky, jako je trimethylhliník, triethylhliník, tri-n-propylhliník, tri-n-butylhliník, tri-iso-butylhliník, tri-n-hexylhliník, triisohexylhliník, tri-2-methylpentylhliník, tri-n-oktylhliník, tri-n-decylhliník a podobně, dialkylaluminiummonohalogenidy, jako je diethylaluminiummonochlorid, di-n-propylaluminiummonochlorid, diisobutylaluminiummonochlorid, diethylaluminiummonofluorid, diethylaluminiummonobromid, diethylaluminiummonoiodid a podobně, alkylaluminiumhydridy, jako je diethylaluminiumhydrid, a alkylaluminiumhalogenidy, jako je methylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumdichlorid, isobutylaluminiumdichlorid a podobně. Dále mohou použít alkoxyhliníky, jako je monoethoxydiethylhliník, diethoxymonoethylhliník a podobně. Tyto organohlinité sloučeniny mohou být použity jako směs jedné nebo více sloučenin tohoto druhu. Organohlinité sloučeniny (A1) k výrobě pevného produktu (I) může být stejná nebo odlišná od organohlinité sloučeniny (A2), použité k vázání s pevným produktem (III).

Jako donory elektronů je možné při způsobu podle vynálezu použít různé druhy látek uvedených dále, avšak je výhodné, aby donory elektronů byly tvořeny pouze nebo převážně (více než 50 % molárních, vztaženo na celkový počet molů donoru) ethery, popřípadě aby látky odlišné od etherů byly použity společně s ethery. Pokud jde o použité donory elektronů, je možno použít organických sloučenin, obsahujících alespoň jeden atom kyslíku, dusíku, síry a fosforu, jako jsou ethery, alkoholy, estery, aldehydy, mastné kyseliny, aromatické kyseliny, ketony, nitrily, aminy, amidy, močovina, thiomčovina, isokyanáty, azosloučeniny, fosfíny, fosfity, fosfinity, thioethery, thioalkohol atd. Jako konkrétní příklady je možno jmenovat ethery, jako je diethylether, di-n-propylether, di-n-butylether, diisooamylether, di-n-pentylether, di-n-hexylether, di-isohexylether, di-n-oktylether, diisooktylether, di-n-dodecylether, difenylether, ethylenglykol, monomethylether, diethylenglykol dimethylether, tetrahydrofuran; alkoholy, jako je methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, oktanol, fenol, kresol, xylol, ethylfenol, naftol; estery, jako methylmetakrylát, ethylacetát, butylformiát, amylacetát, vinylaktát, vinylacetát, ethylbenzoát, propylbenzoát, butylbenzoát, oktylbenzoát, 2-ethylhexylbenzoát, methyltoluylát, ethyltoluylát, 2-ethylhexyltoluylát, methylanisát, ethylanisát, propylanisát, ethylcinnamát, methyl-

naftoát, ethylnaftoát, propylnaftoát, butylnaftoát, 2-ethylhexylnaftoát, ethylfenylacetát; aldehydy, jako je acetaldehyd, benzaldehyd; mastné kyseliny, jako je kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, kyseliny alifatické, kyseliny oxalové, kyselina jantarová, kyselina akrylová, kyselina maleinová; aromatické kyseliny, jako je kyselina benzoová; ketony, jako je methylethylketon, methylisobutylketon, benzofenon; nitrily, jako je acetonitril; aminy, jako je methylamin, diethylamin, tributylamin, triethanolamin, beta-(N,N-dimethylamino)ethanol, pyridin, chinolin, alfa-pikolin, N,N,N',N'-tetranethylhexaethylen-diamin, anilin, dimethylaminilin; amidy, jako je formamid, hexamethylamid kyseliny fosforečné, triamid kyseliny N,N,N',N'-pentamethyl-N'-beta-dimethylaminoethylfosforečné, oktamethylpyrofosforamid; močoviny, jako je N,N,N',N'-tetramethylmočovina; isokyanáty, jako je fenylisokyanát, toluylisokyanát; azoloučeniny, jako je azobenzen; fosfiny, jako je ethylfosfin, triethylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-n-oktylfosfin, trifenyfosfin, tri-fenyfosfinoxid; fosfity, jako je dimethylfosfit, di-n-oktylfosfit, triethylfosfit, tri-n-butylfosfit, trifenyfosfit; deriváty kyseliny dialkylfosforové, jako je ethyldiethylfosforan, ethyldibutylfosforan, fenyl-diethylfosforan; thioestery, jako je diethylthioether, difenylthioether, methylfenylthioether, ethylensulfid, propylensulfid; a thioalkoholy, jako je ethylthioalkohol, n-propylthioalkohol a thiofenol. Tyto donory elektronů mohou být použity ve směsi. Donor elektronů (B1) pro přípravu reakčního produktu (I) může být stejný nebo odlišný od donoru elektronů (B2) k reakci s pevným produktem (II).

Akceptory elektronů, použité v tomto vynálezu, jsou reprezentovány halogenidy prvků III. až VI. skupiny periodické tabulky prvků. Jako konkrétní příklady se mohou jmenovat bezvodý chlorid hlinitý, chlorid křemičitý, chlorid cínatý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid vanadičitý, chlorid antimonitý a podobně. Tyto sloučeniny mohou být použity ve směsi. Nejvýhodnější je chlorid titaničitý.

Jako rozpouštědla je možné použít alifatické uhlovodíky, jako je n-heptan, n-oktan, isoktan a podobně. Dále je možno použít místo alifatických uhlovodíků nebo zároveň s nimi halogenových uhlovodíků, jako je tetrachlormethan, chloroform, dichlorethylen, trichlorethylen, tetrachlorethylen a podobně. Dále je možno použít aromatické sloučeniny, jako jsou aromatické uhlovodíky, například naftalen, a jejich deriváty substituované alkylovými substituenty, jako mesitylen, duren, ethylbenzen, isopropylbenzen, 2-ethylnaftalen, 1-fenylnaftalen a podobně, a halogenidy, jako například monochlorbenzen, o-dichlorbenzen atd.

Takto získaný pevný produkt (III) se dále smísí s organohlinitou sloučeninou, čímž se získá katalyzátor, který se dá použít o sobě známým způsobem k polymeraci alfa-olefinů, popřípadě se ponechá dále reagovat s alfa-olefinem, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor, který se dá dále také použít k polymeraci alfa-olefinu.

V případě polymerace v suspenzi nebo blokové polymerace vykazuje i katalyzátor, získaný smíšením pevného produktu (III) s organohlinitou sloučeninou postačující účinnost. V případě polymerace v plynné fázi je výhodnější použít předem aktivovaného katalyzátoru, získaného reakcí s alfa-olefinem, neboť takto aktivovaný katalyzátor vykazuje vyšší účinnost. V případě polymerace v suspenzi nebo blokové polymerace, po které následuje polymerace v plynné fázi, právě je možné použít původní (neaktivovaný) katalyzátor, neboť v tomto případě dojde k potřebné reakci s alfa-olefinem před tím, než dojde k polymeraci v plynné fázi, takže výsledný katalyzátor je podobný předem aktivovanému katalyzátoru a má lepší účinnost.

Předchozí aktivace se výhodně provádí za použití 0,1 až 500 g organohlinité sloučeniny, 0 až 50 litrů rozpouštědla, 0 až 1 000 ml vedíku a 0,05 až 5 000 g, s výhledem 0,05 až 3 000 g alfa-olefinu vztaženo na 1 g pevného produktu (III), přičemž reakce alfa-olefinu se provádí při teplotě od 0 do 100 °C po dobu 1 minuty do 20 hodin, kdy zreaguje 0,01 až 2 000 g, výhodně 0,05 až 200 g alfa-olefinu.

Reakce alfa-olefinu k předchozí aktivaci může probíhat v rozpouštědle tvořeném alifatickými nebo aromatickými uhlovodíky, nebo ve zkapalněném alfa-olefinu, jako například ve zkapalněném propylenu, zkapalněném 1-butenu a podobně. Dále je také možné provádět reakci alfa-olefinu, jako ethylenu, propylenu atd. v plynné fázi. Rovněž je možné provádět aktivaci v přítomnosti poly-alfa-olefinu připraveného předem nebo vodíku.

Existují různé postupy aktivace katalyzátoru, jako

1. postup, při kterém se provádí reakce v suspenzi, v bloku nebo v plynné fázi takovým způsobem, že se alfa-olefin uvede do styku s katalyzátorem, připraveným vázáním pevného produktu (III) s organohlinitou sloučeninou, nebo se

2. pevný produkt (III) váže s organohlinitou sloučeninou v přítomnosti alfa-olefinu, rovněž je možné

3. použít postup podle metody (1) nebo (2) v přítomnosti poly-alfa-olefinu,

4. postup se provádí tak, že se použije některého z postupů (1), (2) nebo (3), v přítomnosti vodíku, atd.

Z alfa-olefinů je možno použít pro předchozí aktivaci monoolefiny s přímým řetězcem, jako je ethylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-hepten, 1-okten, 1-decen a podobně, monoolefiny s rozvětveným řetězcem, jako je 4-methyl-1-penten, 2-methyl-1-penten, 3-methyl-1-buten atd. a styren. Tyto alfa-olefiny mohou být stejné nebo rozdílné od olefinů, které se mají polymerované použít pro předchozí aktivaci katalyzátoru, popřípadě mohou být použity ve směsi.

Po ukončení předchozí aktivace se odstraní rozpouštědlo a nezreagovaný alfa-olefin, například destilací za sníženého tlaku a po vysušení se získaný prášek použije pro následnou polymeraci, popřípadě je možno suspendovat pevný produkt v rozpouštědle v množství 80 litrů nebo méně na 1 g pevného produktu a použít získanou suspenzi k následné polymeraci.

Takto získaný předem aktivovaný katalyzátor může být použit pro polymeraci alfa-olefinů v suspenzi, prováděnou v rozpouštědle tvořeném uhlovodíkem, jako je n-hexan, n-oktan, benzen, toluen a podobně nebo pro blokovou polymeraci prováděnou ve zkapalněném monomerním alfa-olefinu, například na zkapalněném propylenu, zkapalněném butenu atd., avšak výhodně může být použit pro polymeraci v plynné fázi. Požadované účinnosti katalyzátoru se dosáhne i v případě modifikace polymerace v plynné fázi, to znamená při použití polymerace v suspenzi, následované polymerací v plynné fázi, nebo blokové polymerace, po které následuje polymerace v plynné fázi.

Polymerace alfa-olefinů v plynné fázi může být prováděna bez přítomnosti rozpouštědla, jako je n-hexan, n-heptan atd., a může být prováděna rovněž v přítomnosti rozpouštědla v množství 0 až 500 g na 1 kg částic poly-alfa-olefinu. Polymerace může být prováděna kontinuálně nebo v šaržích. Polymerace může být rovněž prováděna ve fluidním lóži nebo tak, že je fluidizace ovládána míchacími prvky. Polymeraci je možné rovněž provádět při použití vertikálního nebo horizontálního typu lopatek míchadla.

Polymerace alfa-olefinu v suspenzi nebo blokové polymerace následovaná polymerací v plynné fázi, může být prováděna v šaržích. Je možno například jmenovat postup (1) při kterém se po polymeraci v suspenzi nebo blokové polymeraci odstraní rozpouštědlo nebo zkapalněný alfa-olefin, a postupně se provádí polymerace v plynné fázi, přičemž se přivádí plynný alfa-olefin;

při postupu (2) se provádí polymerace v suspenzi nebo bloková polymerace a zatímco polymerace pokračuje bez odstranění rozpouštědla nebo alfa-olefinu, rozpouštědlo nebo zkapalněný alfa-olefin jsou osazeny v částicích polymeru, přičemž se ztrácí kapalná část, a proto předchozí forma polymerace se kontinuálně mění v polymeraci v plynné fázi;

při postupu (3) pokračuje polymerace v suspenzi nebo bloková polymerace dokud obsah rozpouštědla nebo alfa-olefinu na kg polymerních částic nečiní 500 g nebo méně, načež následuje polymerace v plynné fázi, přiváděním alfa-olefinu v plynné fázi atd.

Tato vícestupňová polymerace, spočívající v kombinaci polymerace v suspenzi nebo blokové polymerace s polymerací v plynné fázi, má za důsledek požadované výsledky, zvláště v případě kontinuální polymerace. Podle některé z uvedených metod je například možno provádět v prvním stupni polymeraci v suspenzi nebo blokovou polymeraci, přičemž tato polymerace pokračuje dokud se nezíská polymer, obsahující 30 % nebo méně rozpouštědla nebo zkapalněného alfa-olefinu, popřípadě se rozpouštědlo nebo zkapalněný alfa-olefin odstraní a potom se provádí polymerace alfa-olefinu v plynné fázi, ve druhém stupni, za současné fluidizaci částic polymeru.

Katalyzátor z prvního stupně se použije při polymeraci v plynné fázi z druhého stupně, avšak ani přídavek čerstvého katalyzátoru v tomto druhém stupni nezabrání účinnosti podle vynálezu. Dvoustupňová polymerace se výhodně provádí tak, že hmotnostní poměr polymeru z polymerace v suspenzi nebo blokové polymerace k polymeru z polymerace v plynné fázi, činí ve finálním polymeru 0,1 až 100 dílů později uvedeného polymeru na 1 díl polymeru dříve uvedeného.

Pokud jde o podmínky polymerace alfa-olefinů, je možné provádět libovolnou o sobě známou polymeraci v suspenzi, blokovou polymeraci nebo polymeraci v plynné fázi za podmínek, kdy polymerace alfa-olefinů probíhá při teplotě od teploty místnosti (20 °C) do 200 °C, za tlaku polymerace od tlaku atmosférického (100 kPa) do tlaku 5 MPa a obvykle po dobu 5 minut až 10 hodin. Při polymeraci je možné běžným způsobem přidávat vhodné množství vodíku k úpravě molekulové hmotnosti.

Jako alfa-olefiny je pro polymeraci podle vynálezu možné použít monoolefiny s přímým řetězcem, jako je ethylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-okten atd., monoolefiny s rozvětveným řetězcem, jako je 4-methyl-1-penten, 2-methyl-1-penten, 3-methyl-1-buten atd., diolefiny, jako je butadien, isopren, chloropren atd., styren a podobně. Tyto olefiny mohou být homopolymerovány nebo kopolymerovány ve vzájemné kombinaci, například v kombinaci propylenu s ethylenem, butenu s ethylenem, nebo propylenu s 1-butenem. V tomto případě je možné provádět polymeraci směsí monomerů nebo ve více stupních při použití různých alfa-olefinů v prvním stupni, kdy se provádí polymerace v suspenzi nebo blokové polymerace, načež následuje druhý stupeň v podobě polymerace v plynné fázi.

První výhodou postupu podle vynálezu je, že střední průměr částic polymeru je malý a tvar částic se blíží kulevitému, přičemž distribuce velikosti částic je malá a množství velkých a příliš malých částic je sníženo. I v případě polymerace v plynné fázi je proud polymerních částic plynulý a je možný dlouhodobě stabilizovaný kontinuální postup. Proto se ukazuje přednost polymerace v plynné fázi. V případě samotné polymerace v plynné fázi je možné snížit náklady na regeneraci rozpouštědla a monomeru. Kromě toho v případě polymerace v suspenzi nebo blokové polymerace následované polymeraci v plynné fázi, je možné dosáhnout koncentrace rozpouštědla nebo zkapalněného alfa-olefinu obsaženého v polymeru 30 % nebo méně, vztaženo na první stupeň polymerace v suspenzi nebo blokové polymerace a odpařit nezreagovaný monomer zahřátím polymerační reakční směsi v postupně prováděné plynné fázi.

Druhá výhoda postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se zvýší skladovací stabilita katalyzátoru. Tak například v případě, že byl pevný produkt (III) ponechán při teplotě asi 30 °C po dobu 4 měsíců, nedošlo k podstatnému snížení polymerační aktivity. Z toho vyplývá, že není potřeba zvláštní skladovací zařízení, například pro skladování pevného produktu (III) při teplotě 0 °C. I když se pevný produkt (III) ponechá při vysoké koncentraci 1,0 % nebo vyšší při teplotě 30 °C nebo vyšší, po dobu jednoho týdne po skenčení pevného produktu (III) s organohlinitou sloučeninou, aniž by došlo k začátku polymerace, rozmělnění na jemný prášek způsobené při mýchání v katalyzátorevém zásobníku se setva vyskytne. Tvar polymerních částic nebyl degradován a nedošlo ke snížení polymerační účinnosti. Tato výhoda se dále zvýší předchozí aktivací katalyzátoru s alfa-olefinem.

Třetí výhodou postupu podle vynálezu je zlepšená tepelná stálost katalyzátoru během polymerace. I v případě, že se polymerace provádí při relativně vysoké teplotě 70 °C nebo vyšší, nejsou výsledné částice polymeru rozmělnovány na jemný prášek a v případě polymerace v suspenzi nejsou zvlhčovány rozpouštědlem. Z uvedeného vyplývá, že se rozšíří použitelné teplotní rozmezí k řízení teploty v polymerační nádobě během polymerace, výsledkem čeho je dlouhodobě stabilizovaný provoz.

Čtvrtá výhoda tohoto vynálezu spočívá v tom, že se získají polymerní částice s vysokou sypnou měrnou hmotností. Sypná měrná hmotnost polymeru činí 0,45 až 0,52, což umožňuje použití malého objemu polymerační nádoby nebo zásobníku při dané hmotnosti polymeru.

Pátou výhodou postupu podle vynálezu je, že se získá vysoce krystalický poly-alfa-olefin. Například při výrobě polypropylenů je isotaktický index (poměr hmotnostních dílů isotaktického polypropylenů nerozpustného v n-hexanu (při 20 °C) ku 100 hmotnostním dílům celkového množství vytvořeného polymeru), 98 až 99,8, a fyzikální vlastnosti, zvláště tuhost polymeru nejsou sníženy ani bez oddělení ataktického polymeru. Tím je možno vynechat další stupně.

Tento vynález bude objasněn formou příkladů provedení.

Příklady

1. Příprava katalyzátoru

n-Hexan (60 ml), diethylaluminiummonochlorid (DEAC) (0,05 mol) a diisomyylether (0,12 mol) byly míseny při 25 °C po dobu jedné minuty a poté ponechány reagovat po dobu 5 minut při stejné teplotě, čímž se získala reakční kapalina (I) (molární poměr diisomyyletheru k diethylaluminiummonochloridu činil 2,4). Do reaktoru propláchnutého dusíkem a zahřátého na 35 °C byl přiveden $TiCl_4$ v množství 0,4 mol. K reakční směsi bylo po kapkách přidáno celé množství výše uvedené reakční kapaliny (I). Přidávání trvalo 30 minut a reakční směs byla při stejné teplotě udržována dalších 30 minut, načež byla reakční teplota zvýšena na 75 °C a reakce pokračovala jednu hodinu. Potom byla reakční směs ochlazená na teplotu místnosti, za účelem odstranění vrchní vrstvy, načež byl postup opakován se přidávkou 400 ml n-hexanu a vrchní vrstva byla odstraněna dekantací. Tento postup byl opakován čtyřikrát, čímž se získalo 19 g pevného produktu (II). Celé množství produktu (II) bylo suspendováno ve 300 ml n-hexanu a k výsledné suspenzi bylo přidáno 16 g diisomyyletheru a 35 g $TiCl_4$ při 20 °C. Přidávání trvalo asi jednu minutu. Potom reakce pokračovala při 65 °C po dobu jedné hodiny. Po ukončení reakce byla výsledná látka ochlazená na teplotu místnosti (20 °C), načež byla provedena dekantace vrchní vrstvy tak, že se pětkrát přidalo 400 ml n-hexanu, reakční směs se míchala 10 minut a po stání se oddělila vrchní vrstva, načež se vysušením za sníženého tlaku získal pevný produkt (III).

2. Způsob výroby předem aktivovaného katalyzátoru

Reaktor z nerezavějící ocele o objemu 2 litrů a opatřený sešikmenými lopatkami, byl promyt dusíkem. Do reaktoru bylo vpraveno při teplotě místnosti 20 ml n-hexanu, 420 mg diethylaluminiummonochloridu a 30 mg pevného produktu (III). Dále bylo přivedeno 150 ml vodíku a reakce probíhala za parciálního přetlaku propylenu 500 kPa po dobu 5 minut. Potom se odstranil nezreagovaný propylen, vodík a n-hexan za sníženého tlaku, čímž se získal předběžně aktivovaný katalyzátor v práškové formě (zreagovaný propylen:80,0 g na pevného produktu (III)).

3. Způsob polymerace propylenu

Do uvedeného reaktoru, obsahujícího předem aktivovaný katalyzátor uvedený výše, bylo přivedeno 300 ml vodíku, načež byla prováděna polymerace v plynné fázi při parciálním přetlaku propylenu 2,5 MPa a teplotě polymerace 70 °C po dobu 2 hodin. Po ukončení reakce bylo přidáno 5 g methanolu, reakční směs byla zahřívána při 70 °C po dobu 30 minut, načež byla ochlazená na teplotu místnosti. Vysušením bylo získáno 156 g polymeru. Výtěžek polymeru činil 5 200 g na g pevného produktu (III); isotaktický index 99,8 ; a sypká měrná hmotnost 0,50. Tvar částic polymeru se blížil kulovému. 97,4 % částic polymeru vykazovalo velikost mezi 1 410 a 234 um, přičemž nebyl pozorován ani jemný prášek, ani hrudky. Nebyla zjištěna přítomnost zbarveného polymeru a index žlutosti byl 3,0.

Porovnávací příklad 1

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že místo pevného produktu (III) byl použit pevný produkt (II).

Porovnávací příklad 2

Pevný produkt, odpovídající pevnému produktu (III), byl připraven postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že při reakci pevného produktu (I) nebyl použit isoamylether (pevné produkty k míšení s organohlinitou sloučeninou, získané podle postupů, uvedených v porovnávacích příkladech, budou dále označovány jako finální pevný produkt (III) a tento finální pevný produkt dále označován souhrnným označením jako pevná katalytická složka). Finální pevný produkt byl předem aktivován postupem podle příkladu 1. Při použití tohoto aktivovaného katalyzátoru byl polymerován propylen postupem podle příkladu 1.

Porovnávací příklad 3

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že při výrobě reakčního produktu (I) nebyl použit diisoamylether (0,12 mol, 19 g), ale toto množství 19 g bylo přidáno k 16 g diisoamyletheru, použitému v následné reakci s pevným produktem (II).

Porovnávací příklad 4

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že při výrobě pevného produktu (III) s příkladem 1 nebylo k reakci s pevným produktem (II) použito $TiCl_4$.

Porovnávací příklad 5

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že při tvorbě pevného produktu (II) podle příkladu 1 nebyl použit diisoamylether.

Porovnávací příklad 6

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že pevný produkt (II) podle příkladu 1 byl nahrazen produktem, získaným přidáním 0,05 mol diethylaluminiumchloridu k roztoku, tvořenému 0,4 mol TiCl_4 a 0,12 mol diisocamyletheru při 35 °C. Přidávání bylo prováděno po dobu 30 minut, za udržování směsi při teplotě na stejné hodnotě. Potom byla teplota zvýšena na 75 °C a reakce pokračovala celkem jednu hodinu.

Porovnávací příklad 7

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že nezreagovaný TiCl_4 nebyl odstraněn z reakční směsi po vytvoření pevného produktu (II), avšak objem reakční směsi byl doplněn na 400 ml n-hexanem a výsledná směs byla použita pro následující reakci.

Výsledky příkladu 1 a porovnávacích příkladů 1 až 7 jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad číslo	Výtěžek polymeru na g pevné složky katal.	Isotakt. index	Synpá měrná hmot.	Podíl procházející okem			
				1 410 až 234 μm (%)	4 699 μm (%)	$RTT^x)$	$I\bar{Z}^{xx})$
1	5 200	99,8	0,50	97,4	0	4,2	3,0
Porovnávací příklady							
1	1 100	98,5	0,40	60,0	30	3,9	17,5
2	80	96,5	0,25	60,0	34	4,3	>20
3	50	—	—	—	—	—	—
4	2 800	95,0	0,40	80,0	12	4,5	8,8
5	1 800	98,0	0,40	58,3	10	4,1	9,9
6	1 400	96,0	0,40	56,0	15	4,3	12,6
7	1 900	95,0	0,41	54,0	22	3,5	9,0

Vysvětlivky k tabulce 1 až 13:

$x) RTT$ = rychlost toku taveniny (podle ASTM D-1238(L))

$xx) I\bar{Z}$ = index žlutosti (podle JIS K7103)

Příklad 2

Postup, uvedený v příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že při přípravě pevného produktu (II) z příkladu 1, byl TiCl_4 za přikapávání reakční kapaliny (I) po dobu 45 minut udržován při teplotě 12 °C a výsledná směs byla udržována na teplotě 35 °C po dobu 60 minut. Výsledný pevný produkt (III) byl hnědé barvy.

Příklad 3

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že při výrobě pevného produktu (II) podle příkladu 1 bylo zvýšení teploty na 75 °C po přikapávání reakční kapaliny (I) k TiCl_4 změněno na 65 °C. Výsledný produkt (III) byl hnědé barvy.

Příklad 4

Namísto reakce diisocamyletheru a TiCl_4 s pevným produktem (II) podle příkladu 1, bylo během jedné minuty přidáváno k 200 ml n-hexanu při teplotě místnosti (20 °C) 38 g diisocamyletheru, 12 g SiCl_4 a 17 g TiCl_4 , načež byl přidán pevný produkt (II) (19 g) a probíhala reakce po dobu 2 hodin při teplotě 75 °C. Potom byla reakční směs promyta n-hexanem, vysušena a výsledkem byl pevný produkt (III). Aktivace katalyzátoru a polymerace propylenu byla prováděna postupem, uvedeným v příkladu 1, 2 a 3.

Výsledky příkladů 2 až 4 jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Příklad číslo	Výtěžek poly- meru na g pevné složky katal.	Isotakt index	Sypná měrná hmot.	Podíl procházející		RTI^{x}	IZ^{xx}
				okem 1 410 až 234 μm (%)	okem 4 699 μm (%)		
2	5 100	98,9	0,49	96,5	0	4,3	3,0
3	5 000	98,5	0,50	98,0	0	4,2	3,1
4	5 200	99,2	0,50	92,0	0	4,3	3,0

Příklad 5

80 ml n-heptanu, 0,16 mol di-n-butylaminiummonochloridu a 0,10 mol di-n-butyletheru bylo smícháno při 30 °C během 3 minut a ponecháno reagovat 20 minut k získání reakční kapaliny (I). Celé množství tohoto produktu (I) bylo po kapkách přidáváno po dobu 60 minut k roztoku, sestávajícímu z 50 ml toluenu a 0,64 mol TiCl_4 , přičemž byla reakční směs udržována při 45 °C. Potom byla teplota zvýšena na 85 °C a reakce pokračovala 2 hodiny. Poté se teplota reakční směsi snížila na teplotu místnosti za účelem odstranění vrchní vrstvy a dvakrát bylo přidáno 300 ml n-heptanu a vrchní vrstva složek se odstranila dekantací. Uvedeným postupem bylo získáno 49 g pevného produktu (II). Celkové množství tohoto produktu (II) bylo suspendováno ve 300 ml n-heptanu, a k získané suspenzi bylo po dobu 2 minut přidáváno při teplotě místnosti 20 g di-n-butyletheru a 150 g TiCl_4 . Následující reakce probíhala při teplotě 90 °C po dobu 2 hodin, potom byla reakční směs ochlazená, provedena dekantace, p promytí n-heptanem a vysušení, čímž se získal pevný produkt (III). Následující aktivace katalyzátoru a polymerace propylenu probíhala postupem, popsaným v příkladu 1, 2 a 3.

Porovnávací příklad 8

Postup podle příkladu 5 byl opakován s tím rozdílem, že místo pevného produktu (III) byl použit pevný produkt (II) podle příkladu 5.

Příklad 6

0,057 mol diethylaluminiummonochloridu a 0,15 mol diisomyletheru bylo po kapkách přidáváno ke 40 ml n-hexanu při 18 °C po dobu 5 minut, načež byla směs ponechána reagovat při 35 °C po dobu 30 minut. Výsledná reakční kapalina byla po kapkách přidávána k 0,5 mol TiCl_4 při 35 °C po dobu 180 minut, reakce pokračovala při 35 °C po dobu 60 minut, poté se teplota zvýšila na 75 °C a směs byla zahřívána 60 minut, dále byla teplota snížena na teplotu místnosti (20 °C), vrchní vrstva se odstranila, dvakrát se vždy přidalo 400 ml n-hexanu a vrchní vrstvy se odstranily dekantací. Uvedeným postupem byl získán pevný produkt (II) v množství 24 g. Celé množství získaného produktu bylo suspendováno ve 100 ml n-hexanu a k výsledné suspenzi bylo přidáno 12 g diisomyletheru a reakce pokračovala při 35 °C jednu hodinu.

Dále bylo během 2 minut při teplotě 35 °C přidáno 12 g diisomyletheru a 72 g TiCl_4 , teplota byla zvýšena na 65 °C a reakce pokračovala po dobu jedné hodiny, poté byla reakční směs ochlazená na teplotu místnosti (20 °C), provedena dekantace, promytí n-hexanem a vysušení, čímž se získal pevný produkt (III). Následná příprava předem aktivovaného katalyzátoru a polymerace propylenu byla prováděna postupem, popsaným v příkladu 1.

Příklad 7

Postup podle příkladu 6 se opakoval s tím rozdílem, že při přípravě reakčního produktu (I) bylo ponecháno reagovat 0,06 mol diisopropylaluminiummonochloridu a 0,14 mol di-n-oktyletheru.

Příklad 8

Postup podle příkladu 6 byl opakován s tím rozdílem, že při přípravě pevného produktu (II) se k reakci s pevným produktem (I) použilo 0,72 mol TiCl_4 .

Příklad 9

24 g pevného produktu (II), získaného postupem podle příkladu 6 bylo suspendováno ve 200 ml toluenu a k výsledné suspenzi bylo přidáno 10 g TiCl_4 a 26 g di-n-butyletheru a reakce probíhala při 50 °C po dobu 180 minut, načež byla reakční směs ochlazená na teplotu místnosti (20 °C), provedena dekantace, promytí n-hexanem a vysušení, čímž se získal pevný produkt (III). Následná příprava předem aktivovaného katalyzátoru a polymerace propylenu, byly prováděny postupem podle příkladu 1.

Příklad 10

0,03 mol triisobutylhlinitku a 0,07 mol di-n-dodecyletheru bylo ponecháno reagovat ve 100 ml n-hexanu při teplotě 20 °C po dobu 30 minut. Výsledná reakční kapalina byla po kapkách přidána k 0,15 mol TiCl_4 po dobu 120 minut při 20 °C a následně byla po dobu 30 minut udržována teplota 30 °C. Poté byla teplota zvýšena na 50 °C a reakce pokračovala 60 minut. Po ukončení reakce byla provedena dekantace k odstranění vrchní vrstvy, promytí n-hexanem a vysušení, čímž se získalo 23 g pevného produktu (II), který byl následně suspendován v 50 ml n-heptanu. K výsledné suspenzi bylo přidáno 21 g di-n-butyletheru a 40 g TiCl_4 , reakce pokračovala při 50 °C po dobu 140 minut. Potom se reakční směs ochladila, vrchní vrstva odstranila dekantací, zbytek promyl n-hexanem a vysušil, čímž se získal pevný produkt (III). Následná příprava předem aktivovaného katalyzátoru a polymerace propylenu byla provedena postupem, popsaným v příkladu 1.

Příklad 11

0,07 mol triethylhliníku a 0,15 mol di-n-propyletheru bylo smíšeno se 45 ml oktanu při 20 °C během 2 minut a reakce pokračovala při stejné teplotě po dobu 30 minut, čímž se získal reakční produkt (I), který byl dále po kapkách přidán během 4 hodin při teplotě 32 °C k 0,6 mol TiCl_4 a teplota byla jednu hodinu udržována na 35 °C, načež byla zvýšena na 78 °C a reakce pokračovala 2 hodiny, poté byla reakční směs ochlazena na 20 °C, vrchní vrstva odstraněna opakovaným přidáním 400 ml n-hexanu a dekantací (5krát), což bylo potvrzeno nepřítomností TiCl_4 , následovala filtrace a vysušení, čímž se získalo 23 g pevného produktu (II).

47 mol di-n-pentyletheru a 5 g bezvodého AlCl_3 bylo přidáno ke 300 ml n-heptanu a reakce probíhala při 80 °C po dobu 2 hodin, přičemž byl rozpuštěn AlCl_3 , reakční směs byla následně ochlazena na 30 °C, přidáno 23 g uvedeného pevného produktu (II), reakce pokračovala 2 hodiny při 80 °C, poté byla reakční směs ochlazena na teplotu místnosti, vrchní vrstva se trojnásobně odstranila přidáním 300 ml n-hexanu a dekantací, následovala filtrace a vysušení zbytku, čímž se získal pevný produkt (III).

Následná příprava předem aktivovaného katalyzátoru a polymerace propylenu byla prováděna postupem, uvedeným v příkladu 1, 2 a 3.

Výsledky příkladů 5 až 11 a porovnávacího příkladu 8 jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Příklad číslo	Výtěžek polymeru na g pevné složky katalyzátoru	Isotakt. index	Synná měrná hmotnost	Podíl procházející okem		RTI^{x}	I_2^{xx}
				1 410 až 234 μm (%)	4 699 μm (%)		
5	5 100	99,6	0,50	94,8	0	3,8	2,9
8	3 100	98,6	0,40	80,0	12	4,5	8,1
Porevnávací příklady							
6	5 900	99,0	0,50	96,8	0	3,6	1,8
7	5 000	98,4	0,46	90,0	0	3,8	3,1
8	5 600	99,0	0,48	95,0	0	3,6	2,0
9	5 200	99,0	0,50	93,8	0	3,3	2,1
10	5 000	98,6	0,45	92,1	0	3,8	3,1
11	5 100	99,5	0,50	94,8	0	4,1	3,5

Příklad 12

4 ml n-pentanu, 160 mg diethylaluminiummonochloridu, 32 mg pevného produktu (III), získaného postupem podle příkladu 1 a 5 g polypropylenového prášku bylo smíšeno v reaktoru, popsaném v příkladu 1 a 2, načež se n-pentan odstranil za sníženého tlaku. Reakce v plynné fázi byla prováděna za parciálního přetlaku propylenu 80 kPa při 30 °C po dobu 20 minut, zatímco byl katalyzátor fluidizován propylenem. Potom byl nezreagovaný propylen odstraněn, čímž se získal předem aktivovaný katalyzátor (poměr zreagovaného propylenu na g pevného produktu (III) činil 1,8 g). Použití získaného katalyzátoru a polymeru propylenu v plynné fázi byla prováděna postupem uvedeným v příkladu 1 a 3.

Příklad 13

Při 20 °C bylo ke 30 g propylenu přidáno 120 mg di-n-butylaluminiumchloridu a 25 mg pevného produktu (III), získaného z příkladu 5, a reakce byla prováděna za parciálního tlaku propylenu 980 kPa po dobu 10 minut, načež byl nezreagovaný propylen odstraněn, čímž se získal práškovitý předem aktivovaný katalyzátor (zreagovaný propylen na g pevného produktu (III):120 g). Použití výsledného katalyzátoru a polymerace v plynné fázi byla prováděna postupem, popsaným v příkladu 1 a 3.

Příklad 14

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že při aktivaci katalyzátoru podle příkladu 1 byl místo propylenu použit ethylen. Ethylen byl ponechán reagovat za parciálního tlaku ethylenu 100 kPa při 35 °C po dobu 10 minut (poměr zreagovaného ethylenu na g pevného produktu (III):2,4 g).

Příklad 15

Příklad 1 se opakoval s tím rozdílem, že místo propylenu k oběžné aktivaci z příkladu 1 byl použit 1-buten, přičemž byla reakce prováděna za parciálního tlaku 1-butenu 50 kPa při 35 °C po dobu 10 minut (podíl zreagovaného 1-butenu na g pevného produktu (III):0,3 g).

Příklad 16

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že namísto 420 mg diethylaluminiummonochloridu v příkladu 1 a 2 bylo použito 380 mg diisopropylaluminiummonochloridu.

Příklad 17

Předběžná aktivace podle příkladu 1 a 2 byla opakována s tím rozdílem, že namísto 420 mg diethylaluminiummonochloridu použitého v příkladu 1 a 2, bylo použito 320 mg triethylhliníku. Následně byla opakována polymerace podle příkladu 1 (3) s tím rozdílem, že ethylen byl polymerizován za tlaku vodíku 1,2 MPa a parciálního tlaku ethylenu 1,2 MPa při 85 °C.

Výsledky získané v příkladu 12 až 17 jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Příklad číslo	Výtěžek poly- meru na g pevné složky katalyzátoru	Isotakt. index	Sypná měrná hmotnost	Podíl procházející			
				okem 1 410 až 234 μm (%)	okem 4 699 μm (%)	RTT ^{x)}	I ^{zxx)}
12	5 100	99,3	0,48	90,8	0	4,3	2,9
13	5 000	99,0	0,46	92,5	0	3,8	2,8
14	5 000	98,8	0,45	92,0	0	3,8	2,8
15	5 100	98,9	0,45	92,0	0	3,6	2,9
16	5 000	99,5	0,48	96,5	0	3,8	2,9
17	5 800	-	0,46	92,0	0	4,1	2,3

P ř í k l a d 18

Předběžná aktivace katalyzátoru byla prováděna postupem, uvedeným v příkladu 1, (1) a (2). K výslednému katalyzátoru bylo přidáno 1 000 ml n-hexanu a dále 150 ml vodíku. Polymerační reakce v suspenzi byla následně prováděna za parciálního přetlaku propylenu 1,2 MPa při 70 °C po dobu 2,5 hodin, načež byl n-hexan odstraněn stripováním vodní párou. Uvedeným postupem se získal polymer.

P ř í k l a d 19

Předem aktivovaný katalyzátor byl připraven postupem podle příkladu 1, (1) a (2) a bloková polymerace byla prováděna po přidavku 300 ml vodíku a 600 g propylenu za parciálního přetlaku propylenu 3,1 MPa při 70 °C po dobu 1 hodiny. Po ukončení reakce byl nezreagovaný propylen vyčištěn a polymer byl dále zpracován způsobem popsaným v příkladu 1.

P ř í k l a d 20

Práškovitý, předem aktivovaný katalyzátor byl připraven v reaktoru, popsaném v příkladu 1, (1) a (2). Po přivedení 300 ml vodíku a 200 g propylenu, byla prováděna bloková polymerace při parciálním přetlaku propylenu 2,6 MPa při 60 °C po dobu 30 minut, čímž se získalo 35 g zreagovaného propylenu. Následně byla výsledná suspenze, obsahující nezreagovaný propylen, přivedena do fluidního lože, majícího průměr 20 cm a objem 20 litrů a vybaveného míchadly, přičemž k fluidizaci polymeru se cirkuloval propylen při rychlosti proudění 5 cm/s a byla prováděna polymerace v plynné fázi při parciálním přetlaku propylenu 2,1 MPa při reakční teplotě 70 °C po dobu 2 hodin. Dodatečné zpracování k získání polymeru bylo prováděno způsobem popsaným v příkladu 1.

P ř í k l a d 21

Bloková polymerace byla prováděna jako v příkladě 8 za přetlaku 2,6 MPa po dobu 30 minut při 60 °C. Potom byl nezreagovaný kapalný propylen převeden do odděleného dávkovacího zásobníku, spojeného s reaktorem. Teplota reaktoru byla zvýšena na 72 °C a za přívodu propylenu z dávkovacího zásobníku do reaktoru tak, aby vznikl polymerační přetlak 2,6 MPa, byla prováděna polymerace v plynné fázi po dobu 2 hodin. Následující pozdější zpracování bylo provedeno postupem popsaným v příkladu 1, čímž se získal polymer.

P ř í k l a d 22

Bloková polymerizace byla prováděna za přetlaku 2,6 MPa při 60 °C po dobu 30 minut postupem popsaným v příkladu 20. Poté byla polymerační teplota zvýšena na 70 °C, čímž se získal polymerační přetlak 31 MPa. Pokud byla polymerace ponechána bez zásahu, tlak se snížil na 2,6 MPa během 40 minut. To znamená, že se bloková polymerace kontinuálně měnila na polymeraci v plynné fázi. Při přívodu propylenu v množství, odpovídajícímu přetlaku 2,6 MPa po dobu 60 minut, probíhala polymerace v plynné fázi. Dodatečné zpracování k získání polymeru bylo provedeno postupem popsaným v příkladu 1.

P ř í k l a d 23

1 000 ml n-hexanu, 320 mg diethylaluminiummonochloridu a 18 mg pevného produktu (III), získaného postupem podle příkladu 5, bylo ponecháno reagovat s propylenem za parciálního přetlaku propylenu 120 kPa při 20 °C po dobu 10 minut, za účelem předběžné aktivace katalyzátoru (poměr zreagovaného propylenu na g pevného produktu (III):0,6 g). Nezreagovaný propylen byl odebrán a bylo přivedeno 120 ml vodíku. Polymerace v suspenzi byla prováděna za parciálního přetlaku propylenu 1,0 MPa při 70 °C po dobu 2,5 hodin. n-Hexan byl následně odstraněn stripováním parou, čímž se získal polymer.

P ř í k l a d 24

80 ml n-pentanu, 280 mg diethylaluminiummonochloridu a 25 mg pevného produktu (III), získaného postupem podle příkladu 5 bylo přivedeno k reakci. Propylen byl ponechán reagovat při 15 °C, přičemž se jeho parciální přetlak zvýšil. Zvýšení přetlaku na 500 kPa proběhlo v 5 minutách (100 kPa/min). Předběžná aktivace katalyzátoru byla provedena po dobu 5 minut (poměr zreagovaného propylenu na g pevného produktu (III):3,2 g). Nezreagovaný propylen byl odebrán a do reakční směsi bylo převedeno 200 ml vodíku.

Polymerace v suspenzi byla prováděna za parciálního přetlaku propylenu 1,0 MPa při 70 °C po dobu 60 minut (zreagovaný propylen:63 g). Výsledná suspenze, obsahující rozpouštědlo, byla přivedena do fluidního lože opatřeného míchadly, načež byla prováděna polymerace propylenu v plynné fázi postupem, uvedeným v příkladu 20.

P ř í k l a d 25

1 000 ml n-hexanu, 320 mg diethylaluminiummonochloridu a 30 mg pevného produktu (III), získaného v příkladu 5 (1) bylo ponecháno reagovat bez předchozí aktivace, přičemž bylo přivedeno 120 ml vodíku a následující polymerace v suspenzi probíhala za parciálního přetlaku propylenu 10 MPa při 70 °C, po dobu 2,5 hodiny. Potom byl odstraněn n-hexan stripováním vodní párou, čímž se získal polymer.

P ř í k l a d 26

Při použití katalyzátoru bez předchozí aktivace, byla prováděna polymerace propylenu v suspenzi postupem, uvedeným v příkladu 25. Následně byly odebrány nezreagovaný propylen a vodík, a n-hexan byl oddestilován za sníženého tlaku do obsahu n-hexanu v polymeru 30 %. Tento polymer, obsahující rozpouštědlo, byl přiveden do fluidního lože, opatřeného míchadly, popsaného v příkladu 20. Potom bylo přivedeno 450 ml vodíku a prováděna polymerace v plynné fázi, při parciálním přetlaku propylenu 2,1 MPa při 70 °C po dobu 2 hodin, jak bylo popsáno v příkladu 20. Následující zpracování k získání polymeru bylo prováděno postupem, popsaným v příkladu 1.

Výsledky získané v příkladech 18 až 26 jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Příklad číslo	Výtěžek polymeru na g pevné složky katalyzátoru	Isotakt. index	Sypná měrná hmotnost	Podíl procházející		RTT ^x)	IZ ^{xx})
				okem 1 410 až 234 μm (%)	okem 4 699 μm (%)		
18	5 400	99,8	0,48	97,6	0	2,6	2,3
19	5 000	99,6	0,47	95,0	0	2,9	2,8
20	5 800	99,3	0,48	93,6	0	2,6	2,9
21	5 900	99,2	0,46	94,5	0	2,8	2,1
22	5 700	99,2	0,48	93,6	0	2,8	2,4
23	5 300	99,6	0,50	93,2	0	1,8	2,6
24	5 800	99,0	0,49	92,0	0	2,4	2,8
25	4 500	98,2	0,45	91,0	0	1,6	3,5
26	5 980	98,5	0,45	90,0	0	1,8	2,1

Příklad 27

Bloková kopolymerace propylenu s ethylenem byla prováděna postupem, popsaným v příkladu 26 s tím rozdílem, že v prvním stupni byla prováděna polymerace propylenu v suspenzi a ve druhém stupni byla prováděna polymerace v plynné fázi za parciálního přetlaku vodíku 800 kPa a parciálního přetlaku ethylenu 1,2 MPa při 70 °C po dobu 2 hodin, k dosažení polymerace ethylenu.

Příklad 28

Příklad 20 byl opakován s tím rozdílem, že místo 200 g propylenu bylo použito směsi alfa-olefinů, obsahující 200 g propylenu a 20 g ethylenu. Uvedeným postupem byl získán kopolymer propylenu a ethylenu.

Příklad 29

Příklad 28 byl opakován s tím rozdílem, že místo 20 g ethylenu bylo použito 30 g *t*-butenu, čímž se získal kopolymer propylenu a *t*-butenu.

Příklad 30

Příklad 1 byl pro získání polymeru opakován s tím rozdílem, že při použití předem aktivovaného katalyzátoru byla prováděna polymerace ethylenu za přetlaku vodíku 1,2 MPa a parciálního přetlaku ethylenu 1,2 MPa při 85 °C, místo použití 300 ml vodíku a parciálního přetlaku propylenu 2,5 MPa při 70 °C.

Výsledky příkladů 27 až 30 jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Příklad číslo	Výtěžek poly- meru na g pevné složky katalyzátoru	Isotakt. index	Sypná měrná hmotnost	Pedíl procházející		RTT ^(x)	I _Z ^(xx)
				ekem 1 410 až 234 μm (%)	ekem 4 699 μm (%)		
27	5 900	98,0	0,45	90,0	0	1,6	2,3
28	5 900	98,1	0,46	91,5	0	3,6	2,1
29	5 800	98,5	0,46	90,0	0	3,8	2,0
30	5 300	-	0,45	90,0	0	4,2	2,5

Příklad 31

Pevný produkt, získaný v příkladu 1 byl skladován při 30 °C po dobu 4 měsíců. Potom byla prováděna polymerace postupem, uvedeným v příkladu 1, (2) a (3).

Porovnávací příklady 9 až 12

Pevné produkty, získané v následujícím příkladu a porovnávacích příkladech, byly skladovány po dobu 4 měsíců za teploty 30 °C. Poté bylo prováděno při použití těchto sloučenin namísto pevného produktu (III) předchozí aktivační zpracování a polymerace propylenu postupem, uvedeným v příkladu 1, (2), (3).

Porovnávací př. 9: Pevný produkt (II), získaný v příkladu 1

Porovnávací př. 10: Finální pevný produkt, získaný v porovnávacím příkladu 4.

Porovnávací př. 11: Finální pevný produkt, získaný v porovnávacím příkladu 6.

Porovnávací př. 12: Finální pevný produkt, získaný v porovnávacím příkladu 7.

Výsledky příkladu 31 a porovnávacích příkladů 9 až 12 jsou uvedeny v tabulce 7.

T a b u l k a 7

Příklad číslo	Výtěžek poly- meru na g pevné složky katalyzátoru	Isotakt. index	Sypná měrná hmotnost	Podíl procházející		RTT ^x)	I _Z ^{xx})
				okem 1 410 až 234 μm (%)	okem 4 699 μm (%)		
31	4 600	99,0	0,45	91,8	0	4,1	3,0
Porovnávací příklady							
9	600	98,0	0,40	55,0	25	4,3	18
10	1 200	95,0	0,40	75,0	18	4,1	14
11	700	96,0	0,40	53,0	18	4,3	18
12	900	95,1	0,40	52,0	19	3,8	16

P ř í k l a d 32

300 mg pevného produktu (III), získaného postupem podle příkladu 1 a 3 000 mg diethylaluminiummonochloridu bylo suspendováno ve 200 ml n-hexanu, načež následovala reakce za parciálního přetlaku propylenu 130 kPa při 20 °C po dobu 10 minut, poté byl nezreagovaný propylen odebrán a zbytek uložen za míchání při 30 °C po dobu jednoho týdne. Výsledná katalyzátorová suspenze, obsahující 25 mg pevného produktu (III) byla přivedena do polymerační nádoby, kde byla prováděna polymerace v suspenzi a v plynné fázi.

Porovnávací příklady 13 až 16

Při použití následujících pevných produktů namísto pevného produktu (III), získaného v příkladu 1, byly katalyzátorové suspenze uloženy při 30 °C po dobu jednoho týdne, jak bylo popsáno v příkladu 32, načež byla prováděna polymerace propylenu.

Porovnávací př. 13: Pevný produkt získaný v příkladu 1

Porovnávací př. 14: Finální pevný produkt, získaný v porovnávacím příkladu 4

Porovnávací př. 15: Finální pevný produkt získaný v porovnávacím příkladu 6

Porovnávací př. 16: Finální pevný produkt, získaný v porovnávacím příkladu 7.

Výsledky příkladu 32 a porovnávacích příkladů 13 až 16 jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8

Příklad číslo	Výtěžek polymeru na g pevné složky katalyzátoru	Isotakt. index	Sypná měrná hmotnost	Podíl procházející			
				okem 1 410 až 234 μ m (%)	okem 4 699 μ m (%)	RTT ^x)	IZ ^{xx})
32	4 900	98,5	0,45	90,0	0	2,3	2,9
Porovnávací příklady							
13	700	97,5	0,32	50,0	28	4,2	18
14	1 300	94,8	0,30	61,0	22	4,3	13
15	800	95,8	0,31	62,0	24	4,2	17
16	1 280	94,8	0,29	49,0	35	3,8	12

Kombinace polymerace v suspenzi s polymerací v plynné fázi byla prováděna postupem podle příkladu 24 s tím rozdílem, že byla prováděna polymerace v suspenzi při 78 °C při použití pevného produktu (III), získaného v příkladu 1, namísto polymerace v suspenzi při 70 °C, při použití pevného produktu (III), získaného při provádění postupu podle příkladu 5.

Porovnávací příklad 18

Při použití pevného produktu (II), získaného postupem podle příkladu 1 namísto pevného produktu (III), získaného v příkladu 1, byla prováděna polymerace v suspenzi při 78 °C, následovaná polymerací v plynné fázi, popsanou v příkladu 33. Ve stupni, kdy byla polymerace propylenu v suspenzi prováděna při 78 °C, byl polymer nabobtnán n-pentanem, přičemž ve stupni polymerace v plynné fázi se nemohl polymer fluidizovat, protože tvořil hrudky.

Porovnávací příklad 19

Při použití finálního pevného produktu, získaného v porovnávacím příkladu 7, namísto pevného produktu (III), získaného v příkladu 1, byla prováděna polymerace propylenu v suspenzi při 78 °C, následovaná polymerací v plynné fázi, jak bylo popsáno v příkladu 33. Při stupni polymerace v suspenzi, prováděné při 78 °C byl polymer nabobtnán n-pentanem a ve stupni polymerace v plynné fázi, nepodlehly polymer fluidaci, protože vytvářel hrudky.

Výsledky příkladu 33 a porovnávacích příkladů 18 a 19 jsou uvedeny v tabulce 9.

T a b u l k a 9

Příklad číslo	Výtěžek poly- meru na g pevné složky katalyzátoru	Isotakt. index	Sypná měrná hmotnost	Podíl procházející			
				okem 1 410 až 234 μm (%)	okem 4 699 μm (%)	RTT ^x)	I _Z ^{xx})
33	5 950	98,2	0,49	91,0	0	2,9	2,0
Porovnávací příklady							
18	400	92,0	-	-	-	2,3	>20
19	180	90,0	-	--	-	2,1	>20

Příklad 34 a porovnávací příklad 20

P ř í k l a d 34

Pevné produkty (III), získané v příkladech 1, 4, 6 a 11, byly podrobeny měření měrného povrchu a infračerveného spektra povrchu, difrakci rentgenovými paprsky, analýze Al, Ti, Cl a diisomylotheru a pozorování optickým mikroskopem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10 a infračervená spektra na obr. 1.

(1) měření měrného povrchu:

Měrný povrch byl měřen při teplotě kapalného dusíku, postupem podle BET, za použití automatického zařízení 2 200 pro mikrometrické měření měrného povrchu.

(2) měření infračerveného spektra povrchu:

Difúze odrazu spektra sendvičů mezi deskami KRS-5 byla měřena při použití Fourierova transformačního spektrofotometru (JIR-400) firmy Nihon Denshi Kabushiki Kaisha.

(3) difrakce rentgenovými paprsky:

Difrakce rentgenovými paprsky byla prováděna práškovým postupem při použití goniometru (PMG-82) firmy Rigaku Denki Kabushiki Kaisha a při použití Cu K alfa čáry ($\lambda = 15,4 \cdot 10^{-9}$ m) a Ni jako filtru, při 40 KV a 20 mA.

(4) analýza složení:

Zvážené vzorky byly rozpuštěny ve vodě, načež byla prováděna analýza Al a Ti podle metody absorpce atomu. Donory elektronu byly extrahovány n-hexanem, načež bylo prováděno měření plynovou chromatografií. Obsah byl vypočten z kalibrační křivky.

(5) pozorování optickým mikroskopem:

Sendvičové vzorky, umístěné mezi skleněnými deskami, byly pozorovány optickým mikroskopem (firmy Olympus Kogaku Co.).

Porovnávací příklad 20

Pro porovnání bylo prováděno měření katalytického komplexu, připraveného postupem, uvedeným v příkladu 1 popsáno v japonské zveřejněné přihlášce vynálezu č. 47-34478/1972 (USP 4 210 738). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10 a infračervená spektra na obr. 2.

Na obr. 1 a 2 jsou uvedeny výsledky měření, prováděných za následujících podmínek: rychlost odebrání vzorku: 1,00, rozlišení: 4,00 a časování: 300.

T a b u l k a 10

Příklad číslo	Měrný povrch m^2/g	Hydroxy-skupina	Difrakce rentg. paprsky					
			4,85	2,71	2,15	1,77	1,70	1,48
1	138	ne	m, šir.	s	w	m	w	ww
4	142	ne	4,90	2,73	2,13	2,00	1,78	1,49
			s	s	m	w	m	w
6	135	ne	4,87	2,71	2,15	1,77	1,70	1,48
			s	s	m	m	w	w
11	130	ne	5,02	2,72	2,13	1,98	1,78	1,48
			s	s	m	w	m	w
Porovnávací příklad								
20	180	ano	5,85	5,27	2,97	2,71	1,77	1,70
			m	m	w	s	m	w

Příklad číslo	Analýza složení mg/g				Kanál
	Al	Ti	Cl	Donor elektr.	
1	0,89	252	541	100	ano
4	0,80	254	245	120	ano
6	0,60	256	548	115	ano
11	1,00	265	589	90	ano
Porovnávací příklad					
20	2,5	271	600	75	ne

Intensita: s> m> w> ww

Porovnávací příklad 21

Na rozdíl od postupu, uvedeného v příkladu 1 byl při polymeraci propylenu použit místo pevného produktu (III) katalytický komplex, získaný v porovnávacím příkladu 20. Výtěžek polymeru na g katalytického komplexu činil 3 000 g.

P ř í k l a d 35 a porovnávací příklad 22

Pevný produkt (III), získaný v příkladu 1 a katalytický komplex, získaný v porovnávacím příkladu 20 byly zahřívány v atmosféře dusíku na teplotu 55 °C po dobu 4 dnů, načež byly ochlazeny a prováděna polymerace propylenu podle příkladu 1. Pevný produkt (III), získaný v příkladu 1 vykazoval lepší tepelnou stálost a snížení výtěžku polymeru činilo 5 % nebo méně, zatímco v případě použití katalytického komplexu, získaného postupem podle porovnávacího příkladu 20, činilo snížení výtěžku polymeru 71 %.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

T a b u l k a 11

Příklad číslo	Výtěžek polymeru na g pevného produktu (III)	Isotakt. index	Sypná měrná hmot.	Podíl procházející okem 1 410 až 234 μm (%)	okem 4 699 μm (%)	RTT ^x)	IŽ ^{xx})
Porovnávací příklad							
21	3 000	98,0	0,45	93,0	0	3,2	8,6
Porovnávací příklad							
35	4 980	99,6	0,50	97,0	0	4,1	3,0
Porovnávací příklad							
22	870	93,0	0,45	93,5	0	3,8	16,0

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby katalyzátoru pro polymeraci alfa-olefinů vyznačující se tím, že se nechá reagovat jeden molární díl organické sloučeniny hliníku s 0,1 až 8 molárními díly donoru elektronů v rozpouštědle při teplotě od -20 °C do 200 °C, čímž se získá pevný produkt (I), potom se tento pevný produkt (I) ponechá reagovat s chloridem titaničitým při teplotě od 0 do 100 °C při poměru počtu atomů hliníku ku počtu atomů titanu od 0,05 do 10, poté se odstraní kapalná část výsledného materiálu promytím, čímž se získá pevný produkt (II), neobsahující volný TiCl₄, načež se ponechá reagovat 100 hmotnostních dílů tohoto pevného produktu (II) s 10 až 1 000 hmotnostními díly donoru elektronů a 10 až 1 000 hmotnostními díly akceptoru elektronů při teplotě od 40 do 200 °C, čímž se získá pevný produkt (III), přičemž molární a hmotnostní díly se mají k sobě jako moly a gramy.

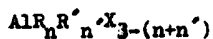
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se katalyzátor předem aktivuje polymerační reakcí s alfa-olefinem.

3. Způsob podle bodu 2 vyznačující se tím, že se aktivační polymerace s alfa-olefinem provádí v plynné fázi.

4. Způsob podle bodu 1 nebo 2 vyznačující se tím, že se aktivační polymerace s alfa-olefinem provádí v suspenzi a poté v plynné fázi.

5. Způsob podle bodu 1 nebo 2 vyznačující se tím, že se aktivační polymerace s alfa-olefinem provádí v bloku a poté v plynné fázi.

6. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako organická sloučenina hliníku použije sloučenina obecného vzorce



ve kterém

- R a R' každý značí alkylovou, arylovou, alkarylovou, cykloalkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu,
 X značí fluor, chlor, brom nebo jod, a
 n a n' každé značí číslo, optimální v rámci vztahu $0 < n+n' \leq 3$.

7. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že donory elektronů mohou být stejné nebo rozdílné a jsou tvořeny alespoň jedním členem náležejícím do skupiny tvořené ethery, alkoholy, estery, aldehydy, mastnými kyselinami, aromatickými kyselinami, ketony, nitrily, aminy, amidy, močovinou, thiomčovinou, isokyanáty, azosloučeninami, fosfiny, fosfity, fosfinity, thioethery a thioalkoholy.

8. Způsob podle bodu 1 nebo 7 vyznačený tím, že donory elektronů mohou být stejné nebo rozdílné a jsou tvořeny pouze nebo převážně ethery, a dále sloučeninami rozdílnými od etherů, avšak použitými s ethery.

9. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že akceptor elektronů je tvořen alespoň jedním členem zvoleným ze skupiny zahrnující bezvodý chlorid hlinitý, chlorid křemičitý, chlorid cínatý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid vanadičitý a chlorid antimonitý.

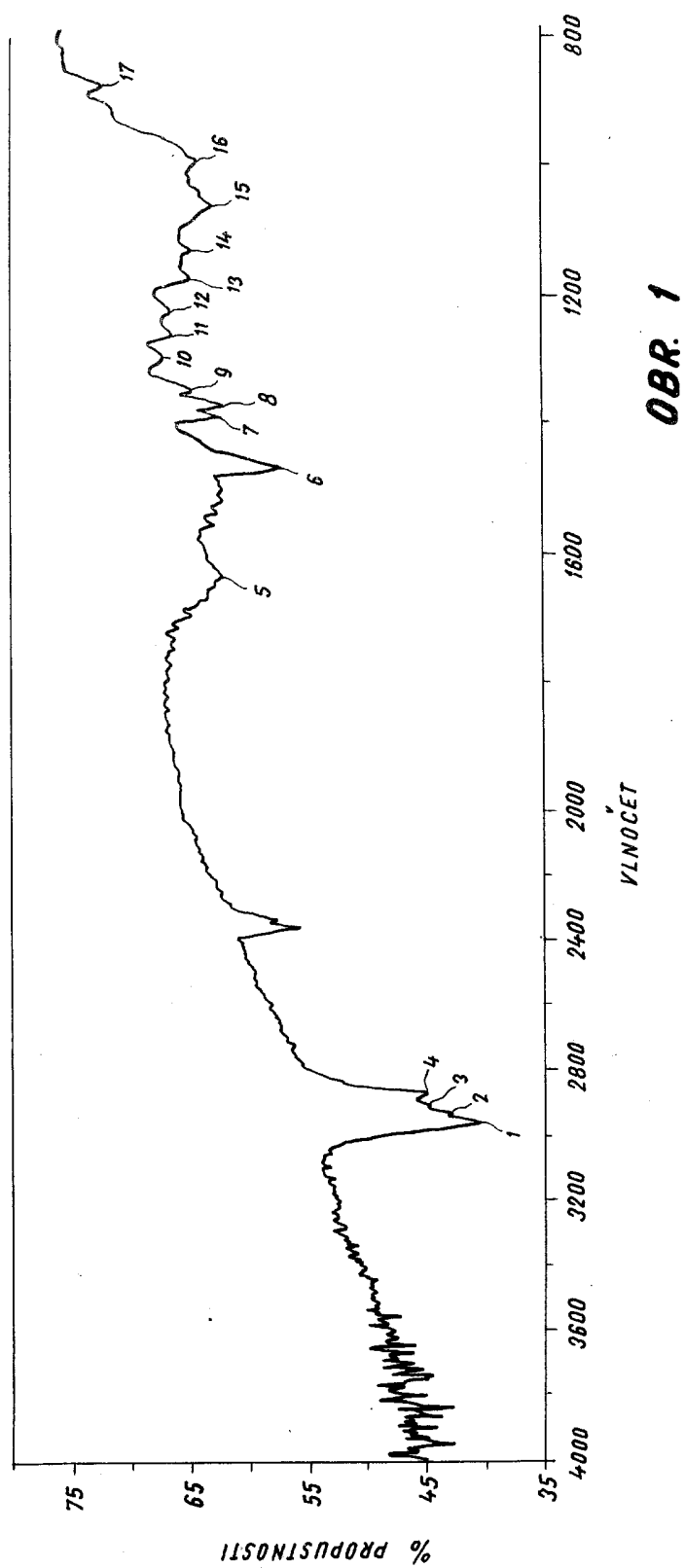
10. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako rozpouštědlo použije alifatický uhlovodík.

11. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se reakce pevného produktu (II) s donorem elektronů a akceptorem elektronů provádí v alifatickém uhlovodíku.

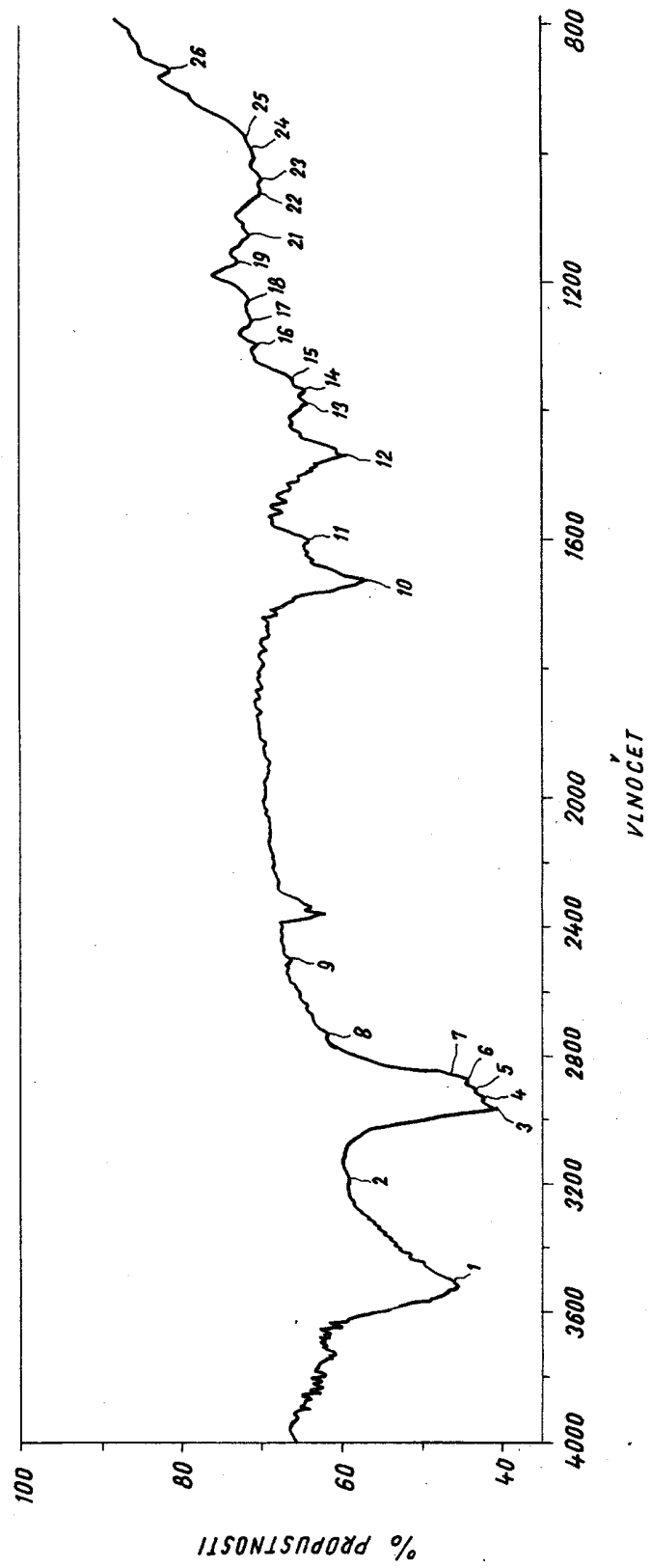
12. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se reakce pevného produktu (II) s donorem elektronů a akceptorem elektronů provádí tak, že se ponechá nejprve reagovat donor elektronů a akceptorem elektronů při teplotě od 10 do 100 °C po dobu 30 minut až 2 hodin, potom se reakční produkt ochladí a ochlazený reakční produkt nechá reagovat s pevným produktem (II).

13. Způsob podle některého z předchozích bodů, vyznačující se tím, že se ponechá reagovat jeden molární díl organické sloučeniny hliníku s 1 až 4 molárními díly donoru elektronů v 0,5 až 5 objemových dílech rozpouštědla tvořeného alifatickým uhlovodíkem při teplotě od -10 do 100 °C, čímž se získá pevný produkt (I), pevný produkt (I) se potom nechá reagovat s chloridem titaničitým při teplotě od 10 do 90 °C, v poměru počtu atomů hliníku ku počtu atomů titanu 0,06 do 0,2, poté se odstraní kapalný podíl ze získaného materiálu promytím, čímž se získá pevný produkt (II) bez obsahu chloridu titaničitého, potom se nechá reagovat 100 hmotnostních dílů tohoto pevného produktu (II) s 50 až 200 hmotnostními díly donoru elektronů a 20 až 500 hmotnostními díly akceptoru elektronů v 0,1 až 1 objemovém díle rozpouštědla tvořeného alifatickým uhlovodíkem při teplotě od 50 do 100 °C, čímž se získá pevný produkt (III), přičemž molární, hmotnostní a objemové díly se mají k sobě jako moly, gramy a litry.

235326



235326



OBR. 2