



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

201521
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 08 F 4/64

(22) Přihlášeno 09 02 77
(21) [PV 315-79]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 12 10 76
(731267) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 01 80

(45) Vydáno 15 08 83

[72]
Autor vynálezu ARZOUANIDIS GREGORY GERASIMOS, STAMFORD (Sp. st. a.)
[73]
Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Katalytický systém pro polymeraci α -olefinů

1

Vynález se týká katalytického systému vhodného pro použití při polymeraci α -olefinů a způsobu polymerace α -olefinů pomocí tohoto katalyzátoru.

Při polymeraci α -olefinů se v široké míře používá katalytických systémů sestávajících z halogenidu titanu a organohlinité sloučeniny. Základní dvousložkový katalyzátor má však určité nevýhody, které odborníci znali a snažili se je překonat. Některé α -olefiny tvoří za použití těchto systémů obvykle polymer obsahující značné množství amorfního polymeru nebo polymeru rozpustného v uhlovodících, který se musí oddělovat od požadovaného produktu, který je krystalický nebo nerozpustný v uhlovodících. Při mnohých způsobech polymerace olefinů je výroba stereoregulárních krystalických polymerů obzvláště žádoucím imperativem.

Kromě snahy připravit stereoregulární polymery, je důležitým faktorem v této oblasti rovněž katalytická aktivita. Je tedy ekonomicky důležité vyrobit při polymeračním postupu vyšší množství polymeru za jednotku času, vztaženo na jednotku katalyzátoru.

Byly navrženy různé přístupy k řešení shora uvedených problémů. Tak je známo, že redukci halogenidu titanitího hliníkem a následujícím mletím se získá katalyzátor se zvýšenou aktivitou, když se mletá složka

2

smísí s organohlinitou sloučeninou. Zvýšená účinnost je však vykoupena výrobou velkých množství amorfního polymeru. Podle patentu US č. 3 701 763 (S. Wada a další) se stereoregulární polymery mohou získat tak, že se složka chloridu titanitího zpracovává na prášek v přítomnosti velkých množství pomocných složek, kterými jsou určité alifatické a aromatické ethery, amíny a ketony tak dlouho, až již nelze identifikovat α - nebo γ -typ difrakčního rentgenogramu krystalické formy chloridu titanitího a výsledná látka na podkladě chloridu titanitího se extrahuje určitými rozpouštědly. Podle patentu US č. 3 850 899 (rovněž S. Wada a další) se může jako rozpouštědla pro extrakci látky na podkladě chloridu titanitího použít některého z těchto ketonů. Použití alifatických a aromatických ketonů je rovněž popsáno v patentu US č. 3 210 332 (H. D. Lyons a C. W. Moberly) podle kterého se mají za účelem maximální produkce stereoregulárního polymeru tyto ketony přidávat přímo do polymerační směsi využívající běžných katalyzátorů na podkladě alkylhliníku a chloridu titanitího.

Mnohé pomocné složky podle dosavadního stavu techniky sice zlepšují do určité míry vlastnosti výsledného polymeru, ale mají současně nevýhody, které nejsou zlep-

šením vlastností polymeru vyváženy. Tak například nedávno se zjistilo, že hexamethylfosforamid, široce používaná pomocná složka, je karcinogenní a dimethylpropionamid je pravděpodobně rovněž karcinogenní. Mnohé z etherů, kterých se používá jako pomocných složek, jsou vysoce hořlavé, autooxidovatelné kapaliny, ze kterých mohou vzniknout vysoce explozivní peroxidy.

Aromatické ketony, jako benzofenon a substituované benzofenony jsou známými fotosenzitizátory, což je vlastnost, která by mohla ovlivnit stabilitu výsledného polymeru. Jiné aromatické ketony, jako benzantrón a benzosuberón poskytují polymery s nízkým obsahem isotaktického podílu.

Nyní se v souvislosti s vynálezem zjistilo, že pro přípravu polyolefinů se hodí katalytické systémy obsahující určité terpenické ketony. Tyto terpenické ketony nemají mnohé z nevýhod, které jsou vlastní až dosud známým pomocným složkám.

Katalytickou složku podle vynálezu tvoří látka na podkladě chloridu titanitého a nasycený monocyklický monoterpenický keton nebo bicyklický monoterpenický keton. Po aktivaci organohlinitou sloučeninou se z této složky získá katalytický systém, který poskytuje polymery se zlepšenou stereoregularitou.

Předmětem vynálezu je katalytický systém, vyznačený tím, že sestává z A) látky na podkladě chloridu titanitého zvolené ze skupiny zahrnující

a) látku získanou redukcí chloridu titanitého kovem,

b) látku získanou redukcí chloridu titanitého, vodíkem,

c) látku získanou redukcí chloridu titanitého organokovovou sloučeninou a

d) látku získanou mletím chloridu titanitého a halogenidu kovu ze III. skupiny periodického systému a z monocyklického monoterpenického ketonu nebo bicyklického monoterpenického ketonu, přičemž keton je v katalytické složce obsažen v množství od 2 do 15 % hmotnostních, vztaženo na látku na bázi chloridu titanitého a B) alkylhlinité sloučeniny.

Kritickou součástí katalytického systému podle vynálezu je určitý monoterpenický keton. Pod pojmem monoterpenický keton se v popisu a nárocích rozumí keton založený na dvou isoprenových jednotkách a obsahující 10 atomů uhlíku. Monoterpenické ketony vhodné pro použití podle vynálezu jsou nasycené monocyklické nebo bicyklické látky. Jako příklady monocyklických nasycených ketonů lze uvést menthon a karvomenthon. Jako příklad bicyklických monoterpenických ketonů lze uvést thujon, karon, verbanon, verbenon, kafr a fenchon. Může se rovněž použít směsí dvou nebo více shora uvedených monoterpenických ketonů.

Látka na bázi chloridu titanitého, která se hodí pro použití podle vynálezu se, jak již

bylo uvedeno, může vyrobit různými způsoby, tj.

a) redukcí chloridu titanitého kovem, jako hliníkem nebo titanem, přičemž redukováná látka obsahující titan může být buď rozemletá nebo nerozemletá, přednostně se používá nerozemleté látky;

b) redukcí chloridu titanitého vodíkem;

c) redukcí chloridu titanitého organokovovou sloučeninou, jako alkylhliníkem nebo

d) rozemláním směsi chloridu titanitého a halogenidu kovu ze III. skupiny periodického systému, jako halogenidu hlinitého.

Příklady vhodných výchozích látek na bázi chloridu titanitého jsou v tomto oboru dobře známé a jsou popsány v četných publikacích a patentech, například v patentech US č. 3 639 375 a 3 701 763. Uvedené patenty jsou zde citovány jako příklady pro ilustraci různých typů chloridu titanitého, kterých lze použít podle vynálezu jako výchozích látek.

Monoterpenického ketonu se může použít v množství od asi 2 do asi 15 % hmot., vztaženo na látku na podkladě chloridu titanitého, přednostně v množství od asi 2,5 do asi 10 %. Při výpočtu množství monoterpenického ketonu se uvažuje celková hmotnost látky na bázi chloridu titanitého, například pokud se použije halogenidu titanitého redukováného hliníkem, vztahuje se hmotnost ketonu na látku $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ a nikoli pouze na složku TiCl_3 této látky.

Při provádění vynálezu se přednostně před aktivací organohlinitou sloučeninou zpracovává látka na podkladě chloridu titanitého s monoterpenickým ketonem na prášek. Rozmělňování se může provádět v kulovém mlýně nebo v jiném mlecím zařízení v nepřítomnosti ředidel a v inertní atmosféře, jako je dusík nebo argon, která je v podstatě prostá kyslíku, vody a jiných katalytických jedů, při takové teplotě a po tak dlouhou dobu, které jsou nutné pro rozmělnění zpracované směsi na práškovitou hmotu, která po aktivaci organohlinitými sloučeninami poskytuje katalyzátor s dobrou aktivitou a stereoregularitou při polymeraci α -olefinů.

Za použití běžných kulových mlýnů se má mletí provádět po dobu od asi 30 do asi 90 hodin při teplotě od asi 30 do asi 70 °C. Obzvláště dobrých výsledků se dosáhne, když se teplota udržuje při asi 45 až asi 65 °C, přednostně při asi 50 až asi 60 °C a mletí se provádí po dobu asi 40 až asi 80 hodin. Jedno vhodné zařízení pro provádění mletí je popsáno v US patentu č. 3 688 992 (A. Schall's). V tomto konkrétním zařízení, které vykazuje vyšší rychlost mletí, se může použít kratších mlecích časů, například 3 až 12 hodin, i když i v tomto případě se mletí může provádět déle.

Při měření teploty se může buď měřit skutečná teplota uvnitř mlecího zařízení nebo

se může tato hodnota extrapolovat z předcházejících cyklů.

Při provádění vynálezu je rovněž často žádoucí používat třetí složky. Tato třetí složka může sloužit k dalšímu zlepšení stereoregularity polymeru, ke zlepšení aktivity katalyzátoru nebo k zabránění aglomerace katalytické složky v tom případě, že se zpracovává na prášek látka na bázi chloridu titanitěho dohromady s monoterpenickým ketonem. Taková látka reguluje agregační chování jemně rozdělených částic vyrobených při mletí a zajišťuje stabilitu výsledného práškovitého produktu tím, že zajišťuje rozpojenost individuálních částic a zabráňuje aglomeraci. Třetí složkou může být iontová nebo polární sloučenina.

Následující reprezentativní příklady vhodných iontových sloučenin:

1) Iontové soli kovů ze skupiny IA. Jako příklady lze uvést halogenidy, jako fluorid lithný, chlorid lithný, bromid lithný a jodid lithný a analogické halogenidy sodíku, draslíku, rubidia a cesia. Do této třídy látek náleží i soli alkalických kovů s jinými běžnými anionty, jako jsou sírany, dusičnany, stearáty, boráty, křemčitany, hlinítkany, citráty a thiosulfáty.

2) Iontové soli kovových iontů ze skupiny IIA, které jsou analogické solím uvedeným v podtřídě 1.

3) Iontové soli přechodných kovů. Obzvláště přednost se dává stearátu mědi a zinku.

4) Kvartérní amoniové soli obecného vzorce $R_4N^+X^-$, kde R představuje vodík, alkyl- nebo arylskupinu a X představuje halogenidový nebo síranový anion. Jako příklady vhodných sloučenin lze uvést hydrochloridy, hydrobromidy a hydrojodidy trialkylaminů, přednostně C₁-C₄-trialkylaminů, například triethylaminhydrochlorid.

5) Jemně rozdělená vodorozpustná amoniá sůl amidopolyfosfátu, ve které v podstatě všechny částice mají průměr menší než 5 μ . Tato látka se vyrábí reakcí suchého kysličníku fosforečného v plynné fázi s bezvodým amoniakem způsobem popsáným v patentu č. 2 122 122 [Woodstock]. Produkt má typicky následující složení

	%
P ₂ O ₅	76,1
NH ₃ , volný	15,4
NH ₃ , celkový	22,4
amidický N jako NH ₃	7
pH (1% roztok)	5,6

Vhodný produkt tohoto typu lze získat pod obchodním označením „Victamide“ od

Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut, USA, Victor Chemical Division.

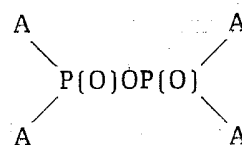
6) Soli alifatických trojsytných kyselin, například trojsytných alkankarboxylových kyselin s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku a hydroxysubstituované deriváty těchto kyselin. Jednou takovou kyselinou je 2-hydroxy-1,2,3-propantrikarboxylová kyselina, což je kyselina citrónová. Přednost se dává solím alkalických kovů, kovů alkalických zemin a přechodových kovů, které obsahují některý z uvedených aniontů. Jako příklady dvou účinných sloučenin lze uvést citran vápenatý a citran železitoamonný. Použití solí dikarboxylových kyselin, například vínanů není účinné.

7) Poloestery síranů alkalických kovů, například C₁-C₁₃ alkylsubstituované sloučeniny. Vhodnou sloučeninou je dodecylsulfát sodný.

Přednostně se jako iontových sloučenin vhodných jako třetí složky používá halogenidy alkalických kovů a halogenů, které nejsou plynné.

Jako příklady polárních sloučenin, které jsou vhodné jako třetí složky podle vynálezu lze uvést

1) Kyselé alkylpyrofosfáty obecného vzorce



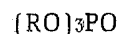
kde

A představuje skupinu OR nebo OH a

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a tou podmínkou, že alespoň jedna skupina A znamená skupinu OR.

Jako příklady lze uvést C₁-C₄-dialkylpyrofosfáty, jako kyselé dimethylpyrofosfát.

2) Trialkylfosfáty obecného vzorce



kde

R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Přednostní sloučeninou z této třídy je tributylfosfát.

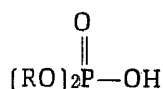
3) Polymerní sloučeniny křemíku zvolené ze skupiny zahrnující amorfni kysličník křemičitý a siloxany.

Amorfni kysličník křemičitý byl definován jako v podstatě dehydratovaný polymerní kysličník křemičitý, který může být považován za kondenzační polymer kyseliny křemíkové. Vhodným amorfni kysličníkem křemičitým, kterého lze použít podle před-

loženého vynálezu je koloïdní kysličník křemičitý. Je dostupný jako obchodní produkt, například pod označením „Cab-O-Sil“ od firmy Cabot Corporation a obsahuje částice koloïdního kysličníku křemičitého sintrované do útvarů podobajících se řetězcům.

Jako třetí složky jsou rovněž v souvislosti s vynálezem vhodné siloxany. Jedná se o sloučeniny s přímým řetězcem, které jsou analogické parafinickým uhlovodíkům, které se skládají z atomů křemíku vázaných ke kyslíku uspořádaných tak, že každý křemíkový atom je vázán ke dvěma kyslíkovým atomům. Přednostní siloxany jsou C₁-C₄ alkylsubstituované siloxany, například hexamethylsiloxan a polymethylsiloxan.

4) Dialkylfosforečné kyseliny obecného vzorce



kde

R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Jednou zvláště účinnou sloučeninou z této skupiny je diisoamylfosforečná kyselina, tj. sloučenina, ve které jsou alkylovými skupinami isoamylskupiny.

5) Dialkylmaleináty a fumaráty, přednostně C₁-C₄ dialkylmaleáty a fumaráty. Jednou takovou účinnou sloučeninou je diethylmaleinát.

6) Reakční produkt sloučeniny vzorce (C₆H₅)₂Si(OH)₂ a titanátu obecného vzorce Ti(OR)₄, kde R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Tento typ produktu se může získat podle patentu US č. 3 758 535 (L. Vizurraga).

7) Sloučeniny obecného vzorce RCONH₂, kde R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, a polymerní alkylamidy. Jako reprezentativní třetí složky z této třídy sloučenin je možno uvést propionamid, stearamid a polyakrylamid.

8) Pevné prvky zvolené ze skupiny zahrnující grafit, amorfni uhlík a síru. Dvěma přednostními látkami z této skupiny je grafit, který je jednou z krystalických allotropických forem uhlíku (druhou formou je diamant) a síra;

9) škrob;

10) alkylketony s tou podmínkou, že celkový počet atomů uhlíku v obou alkylových skupinách je 20 až 30. Jako některé příklady těchto ketonů je možno uvést lauron vzorce (C₁₁H₂₃)₂CO a 14-heptakosanon vzorce (C₁₃H₂₇)₂CO.

11) Epoxidy a polymerní deriváty těchto sloučenin. Dvěma sloučeninami z této třídy je jednak diepoxid cyklohexenylmethylcyklohexenkarboxylátu a polyethylenoxid, tj. vodorozpustný polymer vyrobený polymerací ethylenoxidu, například za použití alkalické katalýzy.

12) Trialkylboráty, přednostně C₁-C₄ trialkylboráty. Reprezentativní sloučeninou z této skupiny je trimethylborát.

13) Močovina a alkylsubstituované močoviny, přednostně C₁-C₄ alkylsubstituované močoviny. Dvěma sloučeninami z této třídy je močovina jako taková a tetramethylmočovina.

14) Alkylendiamintetraoctové kyseliny, přednostně sloučeniny s C₂-C₄ alkylenskupinou. Přednostní sloučeninou tohoto typu je kyselina ethylendiamintetraoctová.

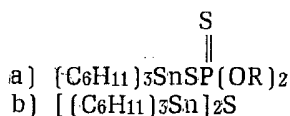
15) Vodorozpustné ethery celulózy, například methylcelulóza a vodná sůl karboxymethylcelulózy.

16) Ftalocyaninová barviva, například ftalocyanin mědi, chlorovaný ftalocyanin mědi a sulfonovaný ftalocyanin mědi. Přednostní sloučeninou je ftalocyanin mědi.

17) C₁-C₄ akryláty. Přednostní látkou z této skupiny je methylakrylát.

18) Sloučeniny obecného vzorce (PNX₂)_n, kde X představuje chlor nebo brom a n znamená číslo 2 až 4. Přednost se dává sloučeninám vzorce (PNCl₂)_n, kde n znamená číslo 3 nebo 4.

19) Sloučeniny vzorců



kde

R znamená alkyl o 1 až 6 atomech uhlíku. Způsob přípravy látek obecného vzorce a) je uveden v belgickém patentu č. 783 532 a látky b) v US patentu č. 3 264 177.

20) α-olefiny, které nejsou plynné, například 1-likosen.

Může se použít i směs dvou nebo více těchto složek, včetně směsí polárních sloučenin a iontových sloučenin.

Přednostními polárními sloučeninami jsou amidy popsané v odstavci 7) a alkylketony popsané v odstavci 10).

Množství použité třetí složky je zcela malé. Obvykle je účinné množství od asi 0,1 do asi 100 % hmot., vztaženo na monoterpenický keton. Přednostní množství je od asi

0,2 do asi 30,0 % hmot., přičemž obzvláštní přednost se dává množství od asi 0,5 do asi 20,0 % hmot.

Jako organohlinité sloučeniny jsou vhodné sloučeniny, kterých se běžně používá jako složek katalyzátorů pro polymeraci α -olefinů. Jako příklady lze uvést trialkylaluminium, alkylaluminiumseskvihalogenidy, dialkylaluminiumhalogenidy, alkylaluminiumdihalogenidy, dialkylaluminiumalkoxidy, alkylaluminiumalkoxyhalogenidy atd. Jednotlivé alkylové skupiny těchto sloučenin mohou obsahovat 1 až 18 atomů uhlíku a sloučeniny mohou obsahovat celkem až 40 atomů uhlíku. Jako příklady vhodných organohlinitých sloučenin lze uvést tyto látky: trimethylaluminium, triethylaluminium, tributylaluminium, triisobutylaluminium, trioktylaluminium, tridodecylaluminium, methylaluminiumseskvi-chlorid, ethylaluminiumseskvi-chlorid, diethylaluminiumchlorid, ethylaluminiumdichlorid, dibutylaluminiumchlorid, diethylaluminiumseskvi-bromid, a jejich směsi. Dialkylaluminiumhalogenidům, jako je diethylaluminiumchlorid se dává přednost z organohlinitých sloučenin v případě polymerace propylenu.

Produktu podle předloženého vynálezu se může používat při výrobě polymerů α -olefinů obsahujících 2 až 8 atomů uhlíku, jako jsou propylenové homopolymery, ethylenové homopolymery, kopolymery propylenu, a ethylenu a homopolymery 1-buteny, 3-methyl-1-buteny, 4-methyl-1-penteny atd. Polymerace takových monomerů se obecně provádí při teplotě v rozmezí od asi 10 do asi 150 °C za tlaku od asi 49 kPa do asi 9810 kPa. Pokud byla látka na bázi chloridu titanitého mletá s monoterpenickými ketony buď sama, nebo v přítomnosti třetí složky, prášková katalytická složka se buď smísí s organohlinitou sloučeninou před přidáním do polymeračního reaktoru, nebo se může rozemletá látka a organohlinitá sloučenina přidat do reaktoru odděleně. Pokud látka na podkladě chloridu titanitého a monoterpenický keton nebyly společně zpracovány na prášek, jednotlivé složky se přidávají do reakční směsi buď odděleně nebo ve směsi s organohlinitou sloučeninou. Při tomto způsobu provedení se případná třetí složka může přidávat odděleně nebo ve směsi s kteroukoli z potřebných přísad.

Namísto toho, aby se monoterpenického ketonu používalo ve formě modifikované titanité složky, jak je uvedeno shora, může se keton též přímo přidávat do polymeračního reaktoru. Při této druhé alternativě se obvykle používá asi 5 až 200 % hmot. ketonu, vztaheno na látku na bázi chloridu titanitého, přednostně se však používá množství pod 100 % hmot. Poklesne-li po přidání velkého množství ketonu aktivita, může se dosáhnout jejího zvýšení zvýšením množství alkylhlinité sloučeniny použité pro aktivaci katalyzátoru.

I když se může při provádění vynálezu

použít jakýchkoli ze shora popsaných monoterpenických ketonů, podle přednostního provedení se používá bicyklických ketonů. Obzvláštní přednost se dává kafru.

Následující příklady slouží pro bližší objasnění vynálezu, jeho rozsah však v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

A. Příprava katalytické složky

Do laboratorního kulového mlýnku o vnitřním průměru 11 cm a délce 15 cm se vloží 875 g zmagnetizovaných ocelových koulí o průměru 1 cm. Mlýnek se propláchne chemicky čistým acetonem, vysuší při 60 °C v sušárně a pak umístí do suché skříně obsahující dusíkovou atmosféru, do které je striktně vyloučen vstup vzduchu a vlhkosti.

Do mlýnku se předloží kafr (asi 2,7 g) a mlýnkem se zatřeše, aby se kafr důkladně dispergoval. Pak se do mlýnku přidá 50 g chloridu titanitého, který byl získán redukcí chloridu titanického kovovým hliníkem. Jedná se o kokrystalický produkt odpovídající vzorci $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ („ TiCl_3A “ Stauffer Chemical Company Speciality Chemical Division, Westport, Connecticut, USA). Mlýnkem se znovu zatřeše, aby se obsah promíchal, pak se mlýnek uzavře, aby byl vzduchotěsný a nechá se otáčet 45 hodin při 110 ot/min. při teplotě 50 °C. Teplota se udržuje pomocí systému sestávajícího z termočlánku umístěného v jímce uvnitř mlýnku, regulátoru teploty a zapisovače teploty. Vnější teplota se dodává infračerveným zářením. Na konci 45hodinové periody se jemně rozmělněná složka katalyzátoru, která v podstatě neobsahuje žádné shluky, převede v suché skříně do nádoby a zkouší se způsobem uvedeným v odstavci B na aktivitu a index isotakticity.

B. Příprava polymeru

V tomto příkladě je uveden zkušební postup použitý pro stanovení aktivity katalyzátoru a indexu isotakticity vzniklého produktu za použití katalytických složek typu popsaného v odstavci A.

Do autoklávu o obsahu 3,8 litru vybaveného duplikátorovým pláštěm míchadlem nastaveným na 600 ot/min, se předloží 1 litr suchého heptanu. V heptanu se pod dusíkovou atmosférou suspenduje asi 0,3 g produktu získaného podle odstavce A, přidá se dalších 50 ml heptanu a pak 8 ml 20% (hmot.) roztoku diethylaluminiumchloridu v heptanu. Pak se přidá do autoklávu dalších 0,5 litru suchého heptanu a autokláv se uzavře. Teplota se zvýší na 70 °C a autokláv se odvětrá, aby se uvolnil přetlak dusíku. Pak se uvádí plynný vodík do parciálního tlaku 22,08 kPa a připustí se propylen do celkového tlaku 979,8 kPa. Během polymerace se dávkuje další propylen, aby se

hladina tlaku udržovala konstantní. Propylen se předem čistí v koloně naplněné katalyzátorem na bázi mědi, aby se odstranila stopová množství kyslíku a v koloně naplněné pryskyřicí fungující jako molekulové síto (typ Linde YA), aby se odstranila stopová množství vody. Polymerace se provádí po dobu 3 hodin. Na konci této periody se katalyzátor rozloží přidavkem směsi isopropylalkohol/methanol, polymerní produkt se odfiltruje, promyje směsí isopropylalkoholu a vody, suší přes noc při 70 °C a pak se zváží. Asi 10 g suchého polymeru se extrahuje 3 hodiny heptanem v Soxhletově přístroji. Procentuální podíl neextrahované části polymeru se označí jako C_{7i} . Z alikvotního vzorku spojených filtrátů a promývacích louhů se odpaří rozpouštědla a zjistí se množství rozpustného polymeru přítomného ve filtrátech.

Aktivita katalyzátoru se definuje jako množství suchého pevného polymeru získaného reakcí v gramech na gram katalytické složky obsahující chlorid titanitý, připravené podle odstavce A. Průměrná aktivita ve dvou pokusech byla 999.

Index isotakticity (II), který je měřítkem množství vyrobeného nerozpustného polymeru, se definuje následujícím vztahem

$$II = \frac{C_{7i} \times \text{hmotnost pevného polymeru}}{\text{celková hmotnost vyrobeného polymeru}}$$

Celkový vyrobený polymer zahrnuje shora popsanou nerozpustnou látku (isotaktický podíl) a polymer rozpustný ve vřoucím heptanu a rozpustný ve spojeném filtrátu a promývacích loužích. Průměrná hodnota indexu isotakticity ze dvou pokusů, při kterých se používá pro výrobu polymeru katalytické složky podle odstavce A, je 93,3.

Srovnávací příklady 1

Pro demonstraci účinnosti kafru se 48 hodin při 50 °C mele 50 g samotného „TiCl₃A“. Polymer se připravuje za podmínek uvedených v příkladě 1. Ze dvou polymeračních pokusů se zjistí průměrná aktivita 796 a průměrný index isotakticity 89,6. Vyrobí se nová dávka mletého produktu „TiCl₃A“. Z následujících dvou polymeračních pokusů s touto látkou se zjistí průměrná aktivita 828 a průměrný index isotakticity 89,6. Tato data odrážejí jak nižší aktivitu katalyzátoru, tak nižší index isotakticity produktu, když se nepoužije terpenického ketonu.

Příklad 2

Opakuje se příklad 1 s tím rozdílem, že se použije asi 2,8 g kafru. Kafr se před přidáním do mlýnku smísí s asi 0,058 g bromidu sodného a mletí se provádí 43 hodin při 50 °C. Polymerace se provádí podle příkladu 1, ale použije se 5 ml 20% (hmot.) roztoku

diethylaluminiumchloridu v heptanu. Aktivita katalyzátoru je 1350 a index isotakticity 94,4.

Příklad 3

Způsobem podle příkladu 1 se za použití katalyzátoru z příkladu 2 připraví polymer. Aktivita je 1386 a index isotakticity 92,3.

Příklad 4

Použije se další části katalyzátoru z příkladu 2 pro přípravu polymeru postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se na polymeraci použije asi 0,627 g katalytické složky. Aktivita je 1188 a index isotakticity je 94,6.

Příklady 5 a 6

V těchto dvou příkladech se zkouší opět katalyzátor z příkladu 2 při polymeračním postupu podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije 5 ml 20% (hmot.) diethylaluminiumchloridového roztoku v heptanu. Polymerační teplota je v příkladě 5 65 °C a v příkladě 6 60 °C. V příkladě 5 se zjistí aktivita katalyzátoru 1247 a index isotakticity 93,6, v příkladě 6 je aktivita 1147 a index isotakticity 94,0.

Příklad 7

Aby se ukázala účinnost kafru, jako donoru elektronů za použití jiného typu mlecího zařízení, provede se tento pokus.

6,525 g „TiCl₃A“ a 367 g kafru se 11 hodin mele při 48 až 50 °C v zařízení popsaném v patentu US č. 3 688 992 (A. Schallis). Zařízení obsahuje 90,7 kg zmagnetizovaných ocelových koulí o průměru 12,7 mm. Příkon je 7,5 A a rychlost otáčení je 285 ot/min. Rozemletá složka TiCl₃A—kafr se prosije, aby se odstranily všechny částice s průměrem nad 2,69 mikronu.

Za použití prosetého systému TiCl₃A—kafr popsaného shora se obecným způsobem popsaným v příkladě 1 odstavec 3 provede polymerace. Polymerace se provádí 4 hodiny při 70 °C.

Zjistí se, že průměrná aktivita katalyzátoru je 1483 a průměrný index isotakticity je 92,8.

Příklad 8

Opakuje se příklad 7 s tím rozdílem, že se použije 6200 g TiCl₃A. Průměrná aktivita ze dvou polymeračních pokusů je 1270 a průměrný index isotakticity je 90,8. Vzhledem k tomu, že vlastnosti tohoto katalyzátoru nebyly tak dobré jako vlastnosti katalyzátoru z příkladu 7, vzniklo podezření, že došlo ke znečištění katalytické složky během mletí.

Příklad 9

Znovu se opakuje příklad 7, ale za použití 5860 g TiCl_3A a 330 g kafru. Průměrná aktivita ze dvou polymeračních pokusů je 1222 a průměrný index isotakticity je 93,4.

Srovnávací příklad 2

Asi stejné množství TiCl_3A použité v příkladu 7 se mele samotné bez přísady kafru použitého v příkladě 7. Ze dvou pokusů se zjistí průměrná aktivita 1150 a průměrný index isotakticity 90,1.

Příklady 10 až 17

Obecným postupem uvedeným v příkladě 7 se vyrobí katalytické složky z TiCl_3A , kafru a bromidu sodného. Množství jednotlivých látek a podmínky odlišující se od dat v příkladě 7, a to jak v případě výroby katalytické složky, tak v případě polymerace, jsou spolu s výslednou aktivitou katalyzátoru a indexem isotakticity uvedeny v tabulce 1. V případě provádění více než jednoho polymeračního pokusu jsou aktivita a index isotakticity průměrnými hodnotami z provedených pokusů.

TABULKA 1.

Příklad	Kafr (% hmot. NaBr (% hmot. vztaženo na „TiCl ₃ .A“))	Teplota mletí (°C)	Doba mletí (hod.)	Počet pokusů	Aktivita	Index iso-takticity
10	6,7	0,13	1 h při 35–42 8 h při 45–53	2	1460	93,9
11	6,9	0,14	1 h při 36–45 8 h při 38–53	2	1280	95,8
12	5,13	0,10	2 h při 35–47 9 h při 47–54	2	1296	91,9
13	5,4	0,11	3 h při 40–48 8 h při 40–53	3	1452	95,0
14 ⁽¹⁾	5,9	0,13	3 h při 28–45 8 h při 40–50	2	1270	95,6
15	5,4	0,11	1,25 h při 37–47 9,75 h při 40–50	2	1227	96,0
16	5,3	0,11	1,5 h při 35–45 9,5 h při 45–51	3 (3	1268 1407	96,5 96,4
17	4,8	0,10	2,5 h při 36–45 9,5 h při 40–49	3 (2	před proseváním) 1321 1524 před proseváním)	94,0 93,5

⁽¹⁾ Jako složek se použije 5500 g TiCl₃.A, 1000 g mleté složky TiCl₃.A—kafr z příkladu 13, 350 g čerstvého kafru a 7 g bromidu sodného.

Příklady 18 až 19

Aby se ukázala účinnost vynálezu při sníženém stupni mletí, použije se zařízení popsaného v příkladě 7, ale umístí se do něho 68 kg ocelových koulí. Příkon zařízení je 6 A a rychlost otáčení je 285 ot/min. Pokud není uvedeno jinak, pracuje se za podmínek uvedených v příkladě 1.

V příkladě 18 se mele 8100 g TiCl_3A , 455 g kafru a 9,1 g bromidu sodného při 24 až 40 °C po dobu 2 hodin a pak při 48 až 52 °C po dobu 11 hodin. Ze dvou polymeračních pokusů je průměrná aktivita 1173 a průměrný index isotakticity 95,2.

Příklad 19 se provádí stejně jako příklad 18, pouze s tím rozdílem, že se použije 8165 g TiCl_3A a složky se melou první 1,5 hodiny při 40 až 48 °C a pak 11,5 hod. při 48 až 52 °C. Ze dvou polymeračních pokusů je průměrná aktivita 1107 a průměrný index isotakticity 95,3.

Srovnávací příklad 3

8625 g TiCl_3A se mele bez přísady kafru a

bez přísady bromidu sodného jako je popsáno v příkladech 18 a 19. Mletí se provádí při 24 až 40 °C po dobu 3 hodin a pak při 48 až 52 °C po dobu 11 hodin. Ze dvou pokusů je průměrná aktivita 1164 a průměrný index isotakticity 89,8.

Příklady 20 až 34

Tyto příklady ilustrují použití různých jiných terpenických ketonů než je kafr, a to jak samotných, tak v přítomnosti třetí složky. Používá se jak postupu, tak zařízení popsaného v příkladě 1. Jednotlivé složky, podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Ve všech případech se při polymeraci používá 8 ml roztoku diethylaluminiumchloridu a polymerace se provádějí při 70 °C. Srovnávací příklad 1 může sloužit pro srovnání s pokusy, při kterých je délka polymerace 3 hodiny, srovnávací příklad 4 (S-4 v tabulce 2) je analogický srovnávacímu příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že se polymerace provádějí po dobu 4 hodin.

TABULKA 2

Příklad	Množství ketonu v % hmot., vztaheno na TiCl ₃ A	Množství TS v hmot. % vztaheno na keton ⁽¹⁾	Teplota mletí {°C}	Doba mletí {hod.}	Doba polymerace {hod.}	Počet pokusů	Aktivita	Index isotakticity
S-4	—	—	50	48	4	2	1065	88,6
S-4 (opakování)	—	—	50	48	4	3	998	98,1
20	3,4 % d,l-fenchonu	—	50	48	3	3	830	90,5
21	3,5 % d,l-fenchonu	—	45	48	3	2	702	92,7
22	3,5 % d,l-fenchonu	3,3 % I ₂	50	43	3	3	987	91,5
23	3,5 % d,l-fenchonu	3,3 % I ₂	50	43	4	1	964	91,4
24	3,4 % d,l-fenchonu	3,5 % stearamidu	50	48	3	2	856	93,8
25	3,4 % d,l-fenchonu	3,5 % stearamidu	50	48	4	1	986	86,5
26	5,1 % thujonu (α a β)	—	50	48	3	2	1014	92,3
27	5,2 % thujonu (α a β)	2,2 % NaBr	50	48	3	2	1054	92,5
28	5,2 % thujonu (α a β)	2,3 % terc. fosforečnanu vápenatého	50	48	3	2	978	95,0
29	3,1 % menthonu	—	47—50	48	3	2	1115	92,1
30	3,1 % menthonu	—	47—50	48	4	2	1179	91,2
31 ⁽³⁾	3,1 % menthonu	3,6 % I ₂	50	48	3	1	543	86,2
32	3,3 % menthonu	3,0 % I ₂	50	48	3	2	864	93,5
33	3,1 % menthonu	3,1 % lauronu	50	48	4	1	1021	93,4
34	3,1 % menthonu	3,1 % lauronu	50	48	3	2	765	92,1

(1) TS = třetí složka

(2) „Cab-O-Sil“ koloidní kysličník křemičitý (Cabot Corporation)

(3) Pravděpodobně znečištěn, pozorována 25% aglomerace.

Příklady 35 až 49

Aby se prokázala účinnost přidávání terpenických ketonů in situ, provede se série pokusů, při kterých se do autoklávu přidá látka na bázi chloridu titanitého, pak kafr a dále 8 ml 20% (hmot.) roztoku diethylaluminiumchloridu v heptanu. V příkladě 51 se přidá 92 ml roztoku diethylaluminium-

chloridu. Použitý chlorid titanitý je $\text{TiCl}_3 \cdot 1,1$, který odpovídá produktu $\text{TiCl}_3 \cdot \text{A}$ z předcházejících příkladů, který byl mlet 48 hod. při 50 až 60 °C a poté z něho byly odstraněny větší kousky a jemné částice. Použije se zařízení a postupu popsaného v příkladě 1 část B. (V příkladě 46 se nejprve nadávkuje diethylaluminiumchlorid, pak kafr a pak $\text{TiCl}_3 \cdot 1,1$.)

TABULKA 3

Příklad	„ $\text{TiCl}_3 \cdot 1,1$ “ (mg)	% hmot. kafru vztaženo na „ $\text{TiCl}_3 \cdot 1,1$ “	Aktivita	Index isotakticity
S-5 (7 pokusů)	358,1 (průměrně)	—	934 ± 67	89,0 ± 1,3
35	663,1	0,23	783	92,2
36	532,6	0,23	821	90,5
37	642,9	5,5	822	89,9
38	580,4	5,5	891	90,4
39	517,8	11,0	1045	91,4
40	638,2	11,0	855	92,5
41	472,4	13,3	825	92,7
42	548,1	22,0	828	90,1
43	623,1	22,0	849	91,6
44	716,8	44,0	827	89,5
45	558,5	44,0	831	90,4
46	623,6	75,0	733	88,8
47	442,2	100,0	805	91,8
48	651,8	100,0	762	89,1
49	519,8	200,0	331	89,8
50	650,8	200,0	35	55,1
51	587,8	200,0	670	89,6

Příklad 52

Postupuje se způsobem popsaným v příkladu 1 a 50,0 g $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}$ se mele s 5,6 % hmot. kafru, vztaženo na $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}$, 48 hodin při teplotě 43 °C. Produkt „ $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}$ “ se získá redukcí chloridu titaničitého vodíkem a je obchodně dostupný od Stauffer Chemical Company, Speciality Chemicals Division, Westport, Connecticut, USA). Polymerace se provádí způsobem popsaným v příkladě 1 a použije se na ní dvou dávek mleté katalytické složky, jedné o hmotnosti 571,1 mg a

druhé o hmotnosti 605,7 mg. Průměrná aktivita je 584 a průměrný index isotakticity je 85,5.

Příklad 6

Opakuje se příklad 52 pouze s tím rozdílem, že se nepoužije kafru a mletí se provádí 48 hodin při 50 °C. Provedou se dva polymerační pokusy za použití 556,6 mg a 532,1 mg katalytické složky. Průměrná aktivita je 367 a průměrný index isotakticity je 87,6.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Katalytický systém pro polymeraci α -olefinů vyznačený tím, že sestává z A) látky na podkladě chloridu titanitého zvolené ze skupiny zahrnující

a) látku získanou redukcí chloridu titaničitého kovem,

b) látku získanou redukcí chloridu titaničitého vodíkem,

c) látku získanou redukcí chloridu titaničitého organokovovou sloučeninou a

d) látku získanou mletím chloridu titaničitého a halogenidu kovu ze III. skupiny periodického systému,

a z monocyklického monoterpenického ketonu nebo bicyklického monoterpenického ketonu, přičemž keton je v katalytické složce obsažen v množství od 2 do 15 % hmotnostních, vztaženo na látku na bázi chloridu titanitého a B) alkylhlinité sloučeniny.