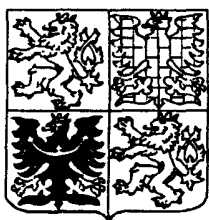


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 31.08.93
(32) 20.08.93
(31) 93/206345
(33) JP
(40) 11.09.96

(21) 3308-95

(13) A3

6(51)

C 08 F 4/654

C 08 F 4/642

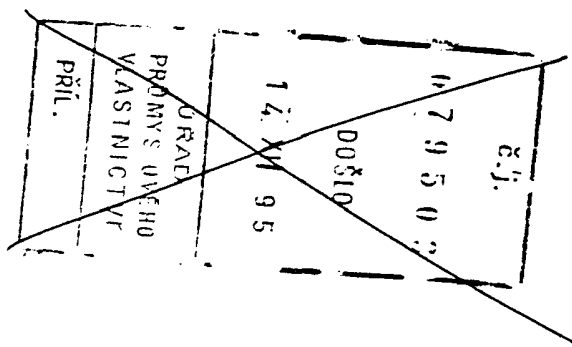
C 08 F 10/00

(71) MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.,
Tokyo, JP;

(72) Toida Tetsuya, Yamaguchi, JP;
Shinozaki Tetsunori, Yamaguchi, JP;
Kioka Mamoru, Yamaguchi, JP;

(54) Způsob polymerizace olefinů

(57) Olefin se polymeruje v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího [I] tuhou titanovou katalyzátorovou složku (A) obsahující (a) hořčík, 10 až 28 hmotn. %, (b) titan, 0,8 až 6 hmotn. %, (c) halogen, 38 až 72 hmotn. %, (d) sloučeninu mající alespoň dvě etherové vazby mezi 2 až 10 atomy uhlíku, 3 až 25 hmotn. %, (e) uhlovodík vybraný ze skupiny zahrnující alifatické uhlovodíky, alicyklické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, halogenované uhlovodíky a jejich směsi, 1 až 12 hmotn. %, a (f) donor elektronů jiný než je sloučenina (d), vybraný ze skupiny zahrnující alkoholy, estery, kovové estery kyselin a ethery jiné než je sloučenina (d) mající alespoň dvě etherové vazby, 0,15 až 4 hmotn. %, [II] organohinitou katalyzátorovou složku (B) a popřípadě [III] donor elektronů (C) vybraný ze skupiny zahrnující sloučeninu (d), sloučeninu (f) a silikonové sloučeniny.



Způsob polymerizace olefinů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu polymerizace olefinů, při němž se používá nový, účinnější katalyzátor.

Dosavadní stav techniky

Je známý v daném oboru katalyzátor obsahující aktivní hořčnatý halogenid a na něm nanesenou titanovou sloučeninu, používaný ve výrobě olefinového polymeru, včetně homopolymeru ethylenu nebo α -olefinu a kopolymeru ethylenu a α -olefinu. Takový známý katalyzátor pro polymerizaci olefinů se skládá například z tuhé titanové katalyzátorové složky, která obsahuje hořčík, titan, halogen, donor elektronů a organokovovou sloučeninu jako katalyzátorovou složku.

ke Pokud se jedná o způsob přípravy shora zmíněné tuhé titanové katalyzátorové složky, jež obsahuje hořčík, titan, halogen a donor elektronů jakožto podstatné složky, byly učiněny četné návrhy. Je ~~rovněž~~ známo, že polymer, který má vysokou sterickou pravidelnost (stereoregulárnost), lze vyrábět ve velkém výtěžku polymerizováním α -olefinu s alespoň třemi atomy uhlíku v přítomnosti tuhé titanové katalyzátorové složky.

3060m Při obvyklé přípravě tuhé titanové katalyzátorové složky se uhlovodíkový roztok halogenované hořčnaté sloučeniny uvede ve styk s kapalnou sloučeninou titanu za vzniku tuhého produktu. Při ~~tom~~ se připraví uhlovodíkový roztok halogenovaných sloučenin hořčíku a titanu, ~~načež~~ následuje vytvoření tuhého produktu v přítomnosti alespoň jednoho donoru elektronů, vybraného ze skupiny zahrnující polykarboxylové kyseliny, mnohokarboxylové estery, polykarboxylové estery, estery polyhydric-kých sloučenin, anhydridy kyselin, ketony, alifatické ethery, alifatické karbonáty, alkoxylované alkoholy, alkoholy obsahující

aryloxyskupinu, organokřemičité sloučeniny s vazbou Si-O-C a organofosforové sloučeniny s vazbou P-O-C.

V této souvislosti je známé, že výběr polykarboxylové kyseliny (např. ftálového anhydridu) jako donoru elektronů vede k získání tuhé titanové katalyzátorové složky, pomocí níž se může získávat olefinový (ko)polymer s jednotnou velikostí částic a menším množstvím prachu.

Původci tohoto vynálezu vypracovali titanový katalyzátor pro polymeraci olefinů, pomocí něhož lze vyrábět olefinový (ko)polymer s jednotnou velikostí částic, malým množstvím prachu s vysokou sypanou hmotností.

Podstata vynálezu

Bylo zjištěno, že (ko)polymer s jednotnou velikostí částic, menším množstvím prachu a vysokou sypanou hmotností lze vyrábět použitím katalyzátoru pro olefinovou polymerizaci obsahujícího tuhou titanovou katalyzátorovou složku, která obsahuje jako podstatné komponenty (a) hořčík, (b) titan, (c) halogen, (d) sloučeninu s alespoň dvěma etherovými vazbami mezi více atomy uhlíku, (e) uhlovodík a (f) donor elektronů jiný než je sloučenina (d).

~~(Předmětem vynálezu je způsob polymerizace olefinů, jehož podstata spočívá v tom, že se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinů, obsahujícího~~

~~[I] tuhou titanovou katalyzátorovou složku (A) obsahující~~

~~(a) hořčík v množství 10 až 28 hmot %,~~

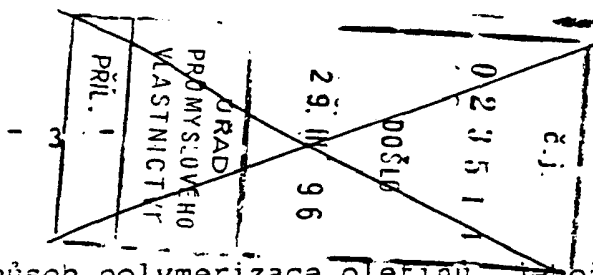
~~(b) titan v množství 0,8 až 6 hmot %,~~

~~(c) halogen v množství 38 až 72 hmot %,~~

~~(d) sloučeninu mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi 2 až 10 atomy uhlíku, v množství 3 až 25 hmot %,~~

~~(e) uhlovodík vybraný ze skupiny zahrnující alifatické uhlovodíky, alicyklické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, halogenované uhlovodíky a jejich směsi, v množství 1 až 12 hmot % a~~

~~(f) donor elektronů jiný než je sloučenina (d), vybraný ze skupiny zahrnující alkoholy, estery, kovové estery kyselin a ethery jiné než je sloučenina (d) mající alespoň dvě etherové vazby, v množství 0,15 až 4 hmot %.~~



Předmětem vynálezu je způsob polymerizace olefinů, jehož podstata spočívá v tom, že se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinů, obsahujícího

[I] tuhou titanovou katalyzátorovou složku A obsahující

- a) hořčík v množství 10 až 28 % hmotnostních,
- b) titan v množství 0,8 až 6 % hmotnostních,
- c) halogen v množství 38 až 72 % hmotnostních,
- d) sloučeninu mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi 2 až 10 atomy uhlíku, v množství 3 až 25 % hmotnostních,
- e) uhlovodík vybraný ze skupiny zahrnující alifatické C_{3-20} uhlovodíky, alicyklické C_{5-17} uhlovodíky, aromatické C_{6-12} uhlovodíky, halogenované C_{2-6} uhlovodíky a jejich směsi, v množství 1 až 12 % hmotnostních a

f) donor elektronů jiný než je sloučenina d), vybraný ze skupiny zahrnující C_{1-17} alkoholy, C_{2-18} estery, kovové C_{1-8} estery kyselin a C_{2-20} ethery jiné než je sloučenina d) mající alespoň dvě etherové vazby, v množství 0,15 až 4 % hmotnostních, a

[II] organohlinitou katalyzátorovou složku B.

Podle jednoho výhodného provedení způsobu podle vynálezu se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího dále

[III] donor elektronů C vybraný ze skupiny zahrnující sloučeninu d), sloučeninu f) a silikonové sloučeniny.

Podle jiného výhodného provedení vynálezu se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinů, obsahujícího

[I] předpolymerovanou katalyzátorovou složku získanou předpolymerací olefinů v přítomnosti tuhé titanové katalyzátorové složky A a organohlinité sloučeniny jako katalyzátorové složky B, přičemž tuhá titanová katalyzátorová složka A obsahuje

- a) hořčík v množství 10 až 28 % hmotnostních,
- b) titan v množství 0,8 až 6 % hmotnostních,
- c) halogen v množství 38 až 72 % hmotnostních,
- d) sloučeninu mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi 2 až 10 atomy uhlíku, v množství 3 až 25 % hmotnostních,
- e) uhlovodík vybraný ze skupiny zahrnující alifatické

C_{3-20} uhlovodíky, alicyklické C_{5-12} uhlovodíky, aromatické C_{6-12} uhlovodíky, halogenované C_{2-6} uhlovodíky a jejich směsi, v množství 1 až 12 % hmotnostních a

f) donor elektronů jiný než je sloučenina d), vybraný ze skupiny zahrnující C_{1-17} alkoholy, C_{2-18} estery, kovové C_{1-8} estery kyselin a C_{2-20} ethery jiné než je sloučenina d) mající alespoň dvě etherové vazby, v množství 0,15 až 4 % hmotnostních,

[II] organohlinitou sloučeninu jako katalyzátorovou složku B a popřípadě

[III] donor elektronů C vybraný ze skupiny zahrnující sloučeninu d), sloučeninu f) a silikonové sloučeniny.

Při dalším provedení způsobu polymerizace olefinů podle vynálezu se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinů, obsahujícího donor elektronů f) jiný než je sloučenina d), vybraný ze skupiny zahrnující C_{1-17} alkoholy, C_{2-18} estery, kovové C_{1-8} estery kyselin a C_{2-20} ethery jiné než je sloučenina d) mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi 2 až 10 atomy uhlíku.

Katalyzátor pro polymeraci olefinů podle vynálezu má velkou polymerizační účinnost. Při jeho použití se může vyrábět olefinový homopolymer nebo kopolymer s jednotnou velikostí částic, malým množstvím prachu, vysokou sytnou hmotností a vysokou stereoregularností.

Význam zde používaného termínu "polymerizace" se neomezuje na

ke
ke
"homopolymerizaci", ale může se chápat jako "kopolymerizace". ~~Rev~~
Atěž význam zde používaného termínu "polymer" se neomezuje na "homo-
polymer", ale znamená ~~rovněž~~ "kopolymer".

Nyní budou popsány sloučeniny používané při způsobu přípravy
tuhé titanové katalyzátorové složky podle tohoto vynálezu, tj. ha-
logenovaná hořečnatá sloučenina, sloučenina volená ze skupiny zahr-
nující alkohol, ether a ester, zejména alkohol, uhlovodíkové rozpouš-
tadlo, sloučenina s alespoň dvěma etherovými vazbami mezi mnoha ato-
my, kapalná titanová sloučenina a donor elektronů (f) jiný než je
sloučenina s alespoň dvěma etherovými vazbami mezi mnoha atomy.

Jednotlivé příklady halogenovaných hořečnatých sloučenin pro
použití podle tohoto vynálezu zahrnují:

dihalogenidy hořečnaté, jako je chlorid hořečnatý, bromid ho-
řečnatý, jodid hořečnatý a fluorid hořečnatý,

alkoxymagnesiumhalogenidy, jako je methoxymagnesiumchlorid,
ethoxymagnesiumchlorid, isopropoxymagnesiumchlorid, butoxymagnesium-
chlorid a okto^{xy}magnesiumchlorid a

aryloxymagnesiumhalogenidy, jako je fenoxymagnesiumchlorid a
methylfenoxymagnesiumchlorid.

Tyto sloučeniny hořčíku se mohou používat jako komplexní nebo
podvojně sloučeniny s jinými kovy nebo jako směsi s jinými kovový-
mi sloučeninami. Dále se u tohoto vynálezu může používat směs ales-
poň dvou ze shora uvedených sloučenin hořčíku. Z těchto je nejvý-
hodnější halogenid hořečnatý, především chlorid hořečnatý.

Alkohol pro použití v tomto vynálezu není nijak zvlášť vymezo-
ván pokud rozpouští shora uvedenou halogenovanou sloučeninu hořčí-
ku. Jednotlivé příklady těchto alkoholů jsou:

alifatické alkoholy, jako je ethylenglykol, methylkarbitol,
2-methylpentanol, 2-ethylbutanol, n-heptanol, n-oktanol, 2-ethylhe-
xanol, dekanol, dodekanol, tetradecylalkohol, undecanol, oleylalko-
hol a stearylalkohol,

alicyklické alkoholy, jako je cyklohexanol a methylcyklohexa-
nol,

aromatické alkoholy, jako benzylalkohol, methylbenzylalkohol,
isopropylbenzylalkohol, α -methylbenzylalkohol a α, α -dimethylben-
zylalkohol a

alkoxylované alifatické alkoholy, jako n-butylcellosolve a
1-butoxy-2-propanol.

Z těchto je výhodný alifatický alkohol a nejvýhodnější 2-ethylhexanol.

Ethery a estery jiné než je sloučenina (d) pro použití v tomto vynálezu budou popsány později.

Jednotlivé příklady uhlovodíkových rozpouštědel používaných v tomto vynálezu jsou:

alifatické uhlovodíky, jako propan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan, dekan, dodekan a petrolej,

alicyklické uhlovodíky, jako cyklopentan, cyklohexan a methylcyklopentan,

aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen a xylen,

halogenované uhlovodíky, jako ethylenchlorid a chlorbenzen a jejich směsi.

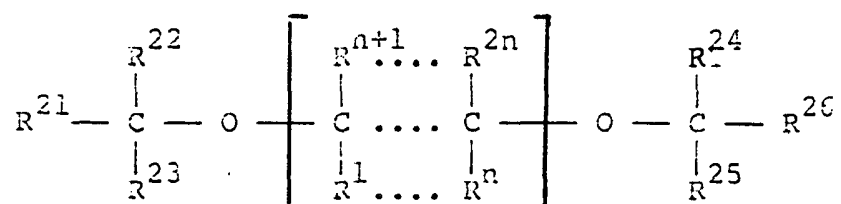
Z uvedených je vhodný alifatický uhlovodík a nejvýhodnější je dekan.

Ve sloučenině, která má alespoň dvě etherové vazby mezi množstvím atomů (uváděné zde někdy jako "polyether"), používané v tomto vynálezu, se množstvím atomů míní alespoň jedno zvolené ze skupiny zahrnující uhlík, křemík, kyslík, dusík, fosfor, bor a síru. Výhodné jsou sloučeniny, u nichž je poměrně objemný substituent vázaný na atomy mezi etherovými vazbami, přičemž uvedené atomy zahrnují s výhodou větší počet uhlíkových atomů.

Poměrně objemné substituenty mají více než 2 atomy uhlíku, s výhodou 3 atomy uhlíku a mají přímořetězcovou strukturu, rozvětvenořetězcovou strukturu a cyklickou strukturu. Je výhodnější, mají-li objemné substituenty strukturu rozvětveného řetězce nebo cyklickou strukturu.

Objemné substituenty obsahují 3 až 20 atomů uhlíku, s výhodou 3 až 10 atomů uhlíku a výhodněji 3 až 7 atomů uhlíku.

Takové sloučeniny s alespoň dvěma etherovými vazbami existujícími mezi množstvím atomů zahrnují etherové sloučeniny obecného vzorce



ve kterém n je celé číslo vyhovující vztahu $2 \leq n \leq 10$, R^1 až R^{26}

jsou substituenty, z nichž každý obsahuje alespoň jeden prvek jako je uhlík, vodík, kyslík, halogen, dusík, síra, fosfor, bor a křemík; případná kombinace R^1 až R^{26} , s výhodou R^1 až R^{20} , může tvořit společně jiný kruh než je benzenový; a v hlavním řetězci může být obsažený jiný atom než uhlíkový.

Jednotlivé příklady takových sloučenin, obsahujících alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi množstvím atomů, jsou:

2-(2-ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2-cyklohexyl-1,3-dimethoxypropan,
2-fenyl-1,3-dimethoxypropan,
2-kumyl-1,3-dimethoxypropan,
2-(2-fenylethyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-(2-cyklohexylethyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-(p-chlorfenyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-(difenylmethyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-(1-naftyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-(2-fluorfenyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-(1-dekahydronaftyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-(p-t-butylfenyl)-1,3-dimethoxypropan,
2,2-dicyklohexyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-dicyklopentyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-diethyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-dipropyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-diisopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-dibutyl-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-propyl-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-benzyl-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-fenyl-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-cyklohexyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-bis(p-chlorfenyl)-1,3-dimethoxypropan,
2,2-bis(2-cyklohexylethyl)-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropan,
2-methyl-2-(2-ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropan,

2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-difenyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-bis(cyklohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan,
2,2-diisobutyl-1,3-diethoxypropan,
2,2-diisobutyl-1,3-dibutoxypropan,
2-isobutyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-(1-methylbutyl)-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-(1-methylbutyl)-2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-di-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-di-t-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-dineopentyl-1,3-dimethoxypropan,
2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan,
2-fenyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-fenyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2-benzyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-benzyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2-fenyl-2-benzyl-1,3-dimethoxypropan,
2-cyklopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-cyklopentyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2-cyklohexyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan,
2-cyklohexyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2-isopropyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan,
2-cyklohexyl-2-cyklohexylmethyl-1,3-dimethoxypropan,
2,3-difenyl-1,4-diethoxybutan,
2,3-dicyklohexyl-1,4-diethoxybutan,
2,2-dibenzyl-1,4-diethoxybutan,
2,3-dicyklohexyl-1,4-diethoxybutan,
2,3-diisopropyl-1,4-diethoxybutan,
2,2-bis(p-methylfenyl)-1,4-dimethoxybutan,
2,3-bis(p-chlorfenyl)-1,4-dimethoxybutan,
2,3-bis(p-fluorfenyl)-1,4-dimethoxybutan,
2,4-difenyl-1,5-dimethoxypentan,
2,5-difenyl-1,5-dimethoxyhexan,
2,4-diisopropyl-1,5-dimethoxypentan,
2,4-diisobutyl-1,5-dimethoxypentan,
2,4-diisoamyl-1,5-dimethoxypentan,

3-methoxymethyltetrahydrofuran,
3-methoxymethyldioxan,
1,3-dibutoxypropan,
1,2-diisobutoxypropan,
1,2-diisobutoxyethan,
1,3-diisoamyloxyethan,
1,3-diamyloxypropan,
1,3-diisoneopentyloxyethan,
1,3-diisoneopentyloxypropan,
2,2-tetramethylen-1,3-dimethoxypropan,
2,2-pentamethylen-1,3-dimethoxypropan,
2,2-hexamethylen-1,3-dimethoxypropan,
1,2-bis(methoxymethyl)cyklohexan,
2,8-dioxaspiro-5,5-undekan,
3,7-dioxabicyklo-3,3,1-nonan,
3,7-dioxabicyklo-3,3,0-oktan,
3,3-diisobutyl-1,5-oxononan,
6,6-diisobutyldioxyheptan,
1,1-dimethoxymethylcyklopentan,
1,1-bis(dimethoxymethyl)cyklohexan,
1,1-bis(methoxymethyl)bicyklo-2,2,1-heptan,
1,1-dimethoxymethylcyklopentan,
2-methyl-2-methoxymethyl-1,3-dimethoxypropan,
2-cyklohexyl-2-ethoxymethyl-1,3-diethoxypropan,
2-cyklohexyl-2-methoxymethyl-1,3-dimethoxypropan,
2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
2-isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
2-cyklohexyl-2-methoxymethyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
2-isopropyl-2-methoxymethyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
2-isobutyl-2-methoxymethyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
2-cyklohexyl-2-ethoxymethyl-1,3-diethoxycyklohexan,
2-cyklohexyl-2-ethoxymethyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
2-isopropyl-2-ethoxymethyl-1,3-diethoxycyklohexan,
2-isopropyl-2-ethoxymethyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
2-isobutyl-2-ethoxymethyl-1,3-diethoxycyklohexan,
2-isobutyl-2-ethoxymethyl-1,3-dimethoxycyklohexan,
tris(p-methoxyfenyl)fosfin,
methylfenylbis(methoxymethyl)silan,

difenylbis(methoxymethyl)silan,
methylcyklohexylbis(methoxymethyl)silan,
di-t-butylbis(methoxymethyl)silan,
cyklohexyl-t-butylbis(methoxymethyl)silan a
i-propyl-t-butylbis(methoxymethyl)silan.

Z uvedených sloučenin se přednost dává 1,3-dierherům. Zvláště výhodné jsou 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-bis(cyklohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan, 2-isopropyl-2-cyklohexyl-1,3-dimethoxypropan, 2-isopropyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-difenyl-1,3-dimethoxypropan a 2-isopropyl-2-cyklopentyl-1,3-dimethoxypropan.

Mezi kapalně titanové sloučeniny používané v tomto vynálezu patří například halogenované sloučeniny čtyřmocného titanu obecného vzorce $Ti(OR)_m X_{4-m}$, v němž R je uhlovodíková skupina, X je halogen a m vyhovuje vztahu $0 \leq m < 4$.

Jednotlivé příklady takových titaničitých sloučenin jsou: halogenidy titaničité, jako $TiCl_4$, $TiBr_4$ a TiI_4 ,

alkoxytrihalogenidy titaničité, jako $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(On-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ a $Ti(Oiso-C_4H_9)Br_3$,

dialkoxydihalogenidy titaničité, jako $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ a $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$,

trialkoxymonohalogenidy titaničité, jako $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ a $Ti(OC_2H_5)_3Br$ a

tetraalkoxytitany, jako $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(On-C_4H_9)_4$, $Ti(Oiso-C_4H_9)_4$ a $Ti(O-2-ethylhexyl)_4$.

Z těchto jsou výhodné tetrahalogenidy titaničité a přednost se dává především chloridu titaničitému.

Tyto titaničité sloučeniny se mohou používat samotné nebo v kombinaci. Před použitím mohou se zředovat shora zmíněným uhlovodíkovým rozpouštědlem.

Elektronový donor (f) jiný než sloučenina (d) zahrnuje alkoholy, estery včetně kovových esterů kyselin a ethery. Tyto elektronové donory (f) mohou způsobovat, že se uvedené halogenované hořečnaté sloučeniny stávají rozpustnými.

Příklady alkoholů, které způsobují rozpustnost halogenované hořečnaté sloučeniny, jsou uvedené shora.

Příklady esterů, které mohou způsobovat rozpustnost halogenované hořečnaté sloučeniny, jsou estery organických kyselin mající 2 až 18 atomů uhlíku, jako je methylformiát, methylacetát, ethylacetát, vinylacetát, propylacetát, oktylacetát, cyklohexylacetát, ethylpropionát, methylbutyrát, ethylvalerát, methylchloracetát, ethyldichloracetát, methylmethakrylát, ethylkrotonát, ethylcyklohexankarboxylát, methylbenzoan, ethylbenzoan, propylbenzoan, butylbenzoan, oktylbenzoan, cyklohexylbenzoan, fenylbenzoan, benzylbenzoan, methyltoluát, ethyltoluát, amyltoluát, ethylethylbenzoát, methylanisát, ethylanisát, ethylethoxybenzoát, γ -butyrolakton, δ -valerolakton, kumartin, ftalid a ethylkarbonát.

Příklady kovových esterů kyselin, které mohou způsobovat rozpustnost halogenované hořečnaté sloučeniny, jsou titanáty, vanadáty, niobáty a zirkonáty.

Konkrétní příklady titaničitanů jsou:

orthotitaničitany, jako je methylortotitaničitan, ethylortotitaničitan, n-propylortotitaničitan, i-propylortotitaničitan, n-butylortotitaničitan, i-butylortotitaničitan, n-amylortotitaničitan, 2-ethylhexylortotitaničitan, n-oktylortotitaničitan, fenylortotitaničitan a cyklohexylortotitaničitan, a

polytitaničitany, jako polymethyltitaničitan, polyethyltitaničitan, poly-n-propyltitaničitan, poly-i-propyltitaničitan, poly-n-butyltitaničitan, poly-i-butyltitaničitan, poly-n-amyltitaničitan, poly-2-ethylhexyltitaničitan, poly-n-oktyltitaničitan, polyfenyltitaničitan a polycyklohexyltitaničitan.

Podobně ke shora příkladmo uvedeným titaničitanům lze se například zmínit o ortovanadátech, polyvanadátech, ortoniobátech, polyniobátech, ortozirkonátech, polyzirkonátech jako příkladech vanadátů, niobátů a zirkonátů.

Příklady etherů, které mohou způsobovat rozpustnost halogenované hořečnaté sloučeniny, jsou ethery se 2 až 20 atomy uhlíku, jako je methyether, ethylether, isopropylether, butylether, amylether, tetrahydrofuran, anisol a difenylether.

Tuhá titanová katalyzátorová složka pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu ^{může} obsahovat elektronový donor (g) jiný než je sloučenina (d).

Elektronový donor (g) tvoří alkoholy, jež jsou jiné než shora popsané, fenoly, ketony, aldehydy, karboxylové kyseliny, halogeni-

dy organických kyselin, amidy kyselin, anhydridy kyselin, alkokysilany, amonia, aminy, nitrily, pyridiny a isokyanáty.

Konkrétní příklady takového elektronového donoru (g) jsou:

alkoholy, jako methanol, ethanol, propanol, butanol, trichlor-methanol, trichlorethanol a trichlorhexanol,

fenoly se 6 až 20 atomy uhlíku, které mohou obsahovat nižší alkylovou skupinu, jako fenol, kresol, xylenol, ethylfenol, propylfenol, nonylfenol, kumylfenol a naftol,

ketony se 3 až 15 atomy uhlíku, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon, acetofenon, benzofenon a benzochinon,

aldehydy se 2 až 15 atomy uhlíku, jako je acetaldehyd, propionaldehyd, oktylaldehyd, benzaldehyd, tolualdehyd a naftaldehyd,

halogenidy kyselin se 2 až 15 uhlíkovými atomy, jako acetylchlorid, benzoylchlorid, toluylchlorid a anisoylchlorid,

amidy kyselin, jako N,N-dimethylacetamid, N,N-diethylbenzamid a N,N-dimethyltoluamid,

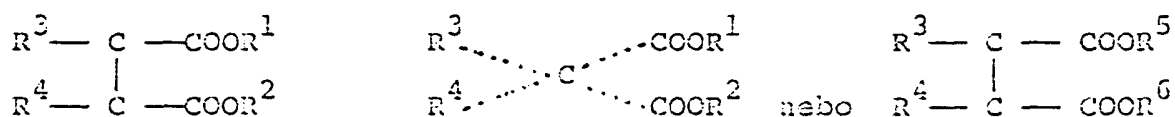
aminy, jako trimethylamin, triethylamin, tributylamin, tri-benzylamin a tetramethylethylen-diamin,

nitrily, jako acetonitril, benzonitril a trinitril,

pyridiny, jako je pyridin, methylpyridin, ethylpyridin a dimethylpyridin a

anhydridy kyselin, jako je acetanhydrid, ftalanhydrid a benzo-ový anhydrid.

Výhodnými příklady esterů organických kyselin jsou polykarbo-xyláty se skeletem představovaným vzorcem



V těchto vzorcích R^1 je uhlovodíková skupina, popřípadě substituovaná, R^2 , R^5 a R^6 značí jednotlivě a nezávisle vodík nebo uhlovodíkovou skupinu, popřípadě substituovanou, a R^3 a R^4 jsou jednotlivě a nezávisle vodík nebo uhlovodíková skupina, popřípadě substituovaná, s výhodou je alespoň jedna z nich uhlovodíková, popřípadě substituovaná skupina. R^3 a R^4 mohou být navzájem vázané a tvoří cyklickou strukturu. Je-li uhlovodíková skupina R^1 až R^6 substituovaná, obsahuje substituent heteroatom, jako je N, O a S, a patří sem skupiny C-O-C, COOR, COOH, OH, SO_3H , -C-N-C- a NH_2 .

Jednotlivé příklady polykarboxylátu jsou: alifatické, alicyklické, aromatické a heterocyklické polykarboxyláty.

Výhodné příklady polykarboxylátů jsou n-butylmaleát, diisobutylmethylemaleát, di-n-hexylcyklohexankarboxylát, diethylnadiát, diisopropyltetrahydronaftalát, diethylftalát, diisobutylftalát, di-n-butylftalát, di-2-ethylhexylftalát a dibutyl-3,4-furandikarboxylát.

Zvláště výhodné z polykarboxylátů jsou ftaláty.

Ze shora uvedených elektronových donorů jsou zvláště vhodné sloučeniny s alespoň dvěma etherovými vazbami existujícími mezi množstvím atomů.

Tuhá titanová katalyzátorová složka pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu se připravuje následujícím způsobem.

Shora uvedená halogenovaná hořečnatá sloučenina se nejprve uvede do styku se shora uvedeným alkoholem ve shora uvedeném uhlovodíkovém rozpouštědle, čímž se získá homogenní roztok (hořečnaté sloučeniny), v němž je rozpuštěná halogenovaná hořečnatá sloučenina v rozpouštědle tvořeném alkoholem a uhlovodíkem.

Alkohol se používá v množství 1 až 40 mol, s výhodou 1,5 až 20 mol na mol halogenované hořečnaté sloučeniny. Uhlovodíkové rozpouštědlo se používá v množství 1 až 30 mol, s výhodou 1,5 až 15 mol na mol halogenované hořečnaté sloučeniny. Je výhodné, provádě-li se kontakt při teplotě 65 až 300 °C, zejména při 100 až 200 °C, po dobu 15 až 300 minut, s výhodou 30 až 120 minut.

Potom se roztok hořečnaté sloučeniny uvede ve styk se sloučeninou mající alespoň dvě etherové vazby mezi množstvím atomů, čímž se získá homogenní roztok (polyetheru hořečnatého).

Sloučenina s alespoň dvěma etherovými vazbami umístěnými mezi množstvím atomů se používá v množství 0,01 až 1,0 mol, s výhodou 0,1 až 0,5 mol na mol halogenované hořečnaté sloučeniny roztoku hořečnaté sloučeniny. Je výhodné, když se reakce provádí při teplotě -20 až 300 °C, zejména 20 až 200 °C, po dobu 5 až 240 minut, zejména 10 až 120 minut.

Potom se hořečnatý polyetherový roztok uvede v kontakt s kapalnou titanovou sloučeninou za vzniku kapalně směsi obsahující halogenovanou hořečnatou sloučeninu a kapalnou titaničitou sloučeninu (hořečnato-titaničitý roztok).

Kapalná titaničitá sloučenina se používá v množství 2 až 100 gramatomů, s výhodou 4 až 50 gramatomů, na gramatom hořčíku v hořeč-

natém etherovém roztoku. Je výhodné provádět reakci při teplotě -70 až 200°C , zejména při -70 až 50°C , po dobu 5 až 300 minut, zejména 30 až 180 minut.

Zahřátím takto získaného hořečnatu-titaničitého roztoku na 20 až 300°C , s výhodou 50 až 150°C , se dosáhne toho, že se tuhá titanová katalyzátorová složka sráží a tvoří suspenzi v uhlovodíkovém rozpouštědle. Je výhodné provádět zahřívání po 10 až 360 minut, s výhodou 30 až 300 minut.

Po uvedení hořečnatého polyetherového roztoku do styku s kapalnou titaničitou sloučeninou se může hořečnatu-titaničitý roztok uvést dále ve styk s elektronovým donorem. Při uskutečňování kontaktu s elektronovým donorem je výhodné hořečnatu-titaničitý roztok předem zahřát. Sloučenina mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi množstvím atomů, používaná jako donor elektronů, může být stejná nebo odlišná od sloučeniny, která se používá při přípravě hořečnatého polyetherové roztoku.

Donor elektronů se používá v množství $0,01$ až 5 mol, s výhodou $0,1$ až 1 mol na mol hořečnaté sloučeniny.

Shora uvedená suspenze se může rozdělit na tuhou látku a kapalinu filtrací a podobně, čímž se získá tuhá látka (tuhá titanová katalyzátorová složka) a v případě potřeby se tuhá látka uvede ve styk s kapalnou titanovou sloučeninou.

Takto získaná tuhá titanová katalyzátorová složka se s výhodou promyje shora uvedeným uhlovodíkovým rozpouštědlem.

Získaná tuhá titanová katalyzátorová složka se může suspendovat v uhlovodíkovém rozpouštědle a používat jako katalyzátorová složka pro polymeraci olefinů. Může se však filtrací a podobnými postupy rozdělit na tuhou látku a kapalinu a tuhá složka se po vysušení může používat při olefinové polymerizaci.

Tuhá titanová katalyzátorová složka podle tohoto vynálezu obsahuje jako hlavní složky:

- (a) hořčík: 5 až 35 % hmotnostních,
- (b) titan: $0,3$ až 10 % hmotnostních,
- (c) halogen: 30 až 75 % hmotnostních,
- (d) sloučeninu s alespoň dvěma etherovými vazbami existujícími mezi množstvím atomů: $0,5$ až 30 % hmotnostních,
- (e) uhlovodík: $0,05$ až 20 % hmotnostních a
- (f) elektronový donor jiný než je sloučenina (d): $0,05$ až 7 %

hmotnostních.

Elektronový donor (f) je shora popsaná látka a konkrétně lze zde uvést alkoholy, ethery a estery, které mohou způsobovat rozpustnost halogenované hořčnaté sloučeniny.

U tuhé titanové katalyzátorové složky pro olefinovou polymerizaci je žádoucí, aby hořčík (a) byl obsažen v množství 5 až 35 % hmotnostních, s výhodou 8 až 30 % hmotnostních, výhodněji 10 až 28 % hmotnostních, zvláště výhodně 12 až 25 % hmotnostních. Obsah titanu (b) má být 0,3 až 10 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 8 % hmotnostních, výhodněji 0,8 až 6 % hmotnostních a zejména vhodně 1 až 5 % hmotnostních. Halogen (c) má ~~být~~ být obsažen v množství 30 až 75 % hmotnostních, s výhodou 35 až 75 % hmotnostních, výhodněji 38 až 72 % hmotnostních, zvláště výhodně 40 až 70 % hmotnostních. Dále se požaduje, aby sloučenina (d), mající alespoň dvě esterové vazby mezi větším počtem atomů, byla obsažena v množství 0,5 až 30 % hmotnostních, s výhodou 1 až 27 % hmotnostních, výhodněji 3 až 25 % hmotnostních, zvláště výhodně 5 až 23 % hmotnostních. Uhlovodík (e) má být přítomný v množství 0,05 až 20 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 15 % hmotnostních, výhodněji 1 až 12 % hmotnostních, zvláště výhodně 2 až 10 % hmotnostních. Elektronový donor (f) jiný než je sloučenina (d) má být obsažený v množství 0,05 až 7 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 5 % hmotnostních, výhodněji 0,15 až 4 % hmotnostních, zejména výhodně 0,2 až 3 % hmotnostních.

Přesáhne-li množství uhlovodíku 20 % hmotnostních v tuhé titanové katalyzátorové složce pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu, nastává shlukování (agregace) katalyzátorových částic, čímž se zhoršují vlastnosti katalyzátorových částic a následkem toho se zhoršují polymerní částice ~~použitím katalyzátorových částic~~. Na druhé straně, je-li množství uhlovodíku menší než 0,05 % hmotnostních, zhoršují se netoliko vlastnosti katalyzátorových částic, čímž se snižuje aktivita katalyzátoru, ale také se snižuje stereoregularnost získávaného polymeru a v důsledku toho se zhoršují polymerní částice získávané použitím katalyzátorových částic.

Shora uvedené složení se stanoví postupem zahrnujícím promytí získané tuhé titanové katalyzátorové složky dostatečně velkým množstvím hexanu, potom vysušení při teplotě místnosti a ~~0-1~~ ¹³³ až ~~1~~ ^{133 Pa} torr po více než 2 hodiny a měření složení pomocí atomové absorpční spektroskopie, plynové chromatografie ~~a podobně~~.

Tuhá titanová katalyzátorová složka podle tohoto vynálezu může obsahovat jiné složky, než jsou shora uvedené složky (a) až (f), jako je nosič. Požaduje se, aby jiné složky byly obsažené v množstvích nepřesahujících 50 % hmotnostních, s výhodou nanejvýše 40 % hmotnostních, výhodněji aby tvořily nanejvýše 30 % hmotnostních, zvláště výhodně nanejvýše 20 % hmotnostních.

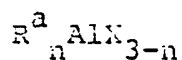
Tuhá titanová katalyzátorová složka pro olefinovou polymerizaci, získávaná shora popsaným postupem, se používá společně s katalyzátorovou složkou složenou z organokovové sloučeniny, která obsahuje kov I. až III. skupiny periodické tabulky, jako jsou organohlinité sloučeniny popisované dále, čímž se vytvoří katalyzátor pro olefinovou polymerizaci.

Katalyzátor pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu bude nyní popsán podrobněji.

První katalyzátor pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu obsahuje tuhcou titanovou katalyzátorovou složku (A), organohlinitou sloučeninu jako katalyzátorovou složku (B) a v případě potřeby donor elektronů (C).

Na obrázcích 1 a 2 je schematicky znázorněn postup přípravy katalyzátoru pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu.

Organohlinitá sloučenina jako katalyzátorová složka (B), používaná při vytváření katalyzátoru pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu, zahrnuje například organohlinitou sloučeninu představovanou vzorcem



ve kterém R^a je uhlovodíková skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, X je halogen nebo vodík a n je 1 až 3.

R^a může například znamenat alkyl, cykloalkyl nebo aryl, mající 1 až 12 uhlíkových atomů. Jejich represantivní příklady jsou methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, isobutyl, pentyl, hexyl, oktyl, cyklopentyl, cyklohexyl, fenyl a tolyl.

Jednotlivými příklady takových organohlinitých sloučenin jsou: trialkylaluminia, jako trimethylaluminium, triethylaluminium, triisopropylaluminium, triisobutylaluminium, trioktylaluminium, tri-2-ethylhexylaluminium, atd.,

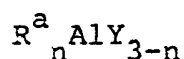
alkenylaluminia, jako isoprenylaluminium ~~podle~~, a podobně dialkylaluminiumhalogenidy, jako je dimethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumchlorid, diisopropylaluminiumchlorid, diisobutylaluminiumchlorid, dimethylaluminiumbromid, atd.,

alkylaluminiumseskvihalogenidy, jako je methylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumseskvichlorid, isopropylaluminiumseskvichlorid, butylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumseskvibromid, atd.,

alkylaluminiumdihalogenidy, jako je methylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumdichlorid, isopropylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumdibromid, atd., a

alkylaluminiumhydridy, jako je diethylaluminiumhydrid a diisobutylaluminiumhydrid, atd.

Jako organohlinitá sloučenina je použitelná také sloučenina vzorce



ve kterém R^a má shora uvedený význam, Y je $-OR^b$, $-OSiR^c_3$, $-OAlR^d_2$, $-NR^e_2$, $-SiR^f_3$ nebo $-N(R^g)AlR^h_2$ a n je 1 nebo 2. R^b , R^c , R^d a R^h značí jednotlivě methyl, ethyl, isopropyl, isobutyl, cyklohexyl, fenyl, atd., R^e je vodík, methyl, ethyl, isopropyl a fenyl, trimethylsilyl, atd., a R^f a R^g jsou jednotlivě methyl nebo ethyl, atd.

Jednotlivé příklady takových organohlinitých sloučenin jsou:

(i) sloučeniny vzorce $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$, jako dimethylaluminiummethoxid, diethylaluminiummethoxid, diisobutylaluminiummethoxid, atd.,

(ii) sloučeniny vzorce $R^a_n Al(OSiR^c_3)_{3-n}$, jako $Et_2Al(OSiMe_3)$, $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$, $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$, atd.,

(iii) sloučeniny vzorce $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$, jako $Et_2AlOAlEt_2$, $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$, atd.,

(iv) sloučeniny vzorce $R^a_n Al(NR^e_2)_{3-n}$, jako Me_2AlNMe_2 , Et_2AlNMe_2 , $Me_2AlNHMe$, $Me_2AlNHMe$, $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ a $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$, atd.,

(v) sloučeniny vzorce $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n}$, jako $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$, atd., a

(vi) sloučeniny vzorce $R^a_n Al[N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$, jako $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ a $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$, atd.

Ze shora uvedených organohlinitých sloučenin jsou výhodné ty, jež mají vzorce R^a_3Al , $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ a $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$.

Elektronový^m donor^{em} (C) používaný^m při přípravě katalyzátoru pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu může být například ten, jehož se s výhodou používá pro přípravu shora uvedené tuhé titanové katalyzátorové složky (A), a křemičitá sloučenina vzorce (i)



ve kterém n je 1, 2 nebo 3 a je-li n rovno 1, R^a je sekundární uhlovodíková skupina, je-li n rovno 2 nebo 3, alespoň jeden R^a je sekundární nebo terciární uhlovodíková skupina a větší počet R^a může mít stejný nebo rozdílný význam, R^b je uhlovodíková skupina s 1 až 4 uhlíkovými atomy, a je-li $4-n$ rovno 2 nebo 3, může být větší počet R^b stejného nebo rozdílného významu.

V křemičité sloučenině shora uvedeného vzorce (i) může být sekundární nebo terciární uhlovodíkovou skupinou cyklopentylová skupina, substituovaná cyklopentylová skupina, cyklopentenylová skupina, substituovaná cyklopentenylová skupina, cyklopentadienylová skupina, substituovaná cyklopentadienylová skupina a uhlovodíková skupina, v níž uhlík přiléhající k Si je sekundární nebo terciární uhlík.

Příklady substituovaných cyklopentylových skupin zahrnují cyklopentenylové skupiny s alkylovou skupinou, jako je 2-methylcyklopentylová skupina, 3-methylcyklopentylová skupina, 2-ethylcyklopentylová skupina, 2-n-butylcyklopentylová skupina, 2,3-dimethylcyklopentylová skupina, 2,4-dimethylcyklopentylová skupina, 2,5-dimethylcyklopentylová skupina, 2,3-diethylcyklopentylová skupina, 2,3,4-trimethylcyklopentylová skupina, 2,3,5-trimethylcyklopentylová skupina, 2,3,4-triethylcyklopentylová skupina, tetramethylcyklopentylová skupina a tetraethylcyklopentylová skupina.

Příklady substituovaných cyklopentenylových skupin zahrnují cyklopentenylové skupiny mající alkylovou skupinu, jako je 2-methylcyklopentenyl, 3-methylcyklopentenyl, 2-ethylcyklopentenyl, 2-n-butylcyklopentenyl, 2,3-dimethylcyklopentenyl, 2,4-dimethylcyklopentenyl, 2,5-dimethylcyklopentenyl, 2,3,4-trimethylcyklopentenyl, 2,3,5-trimethylcyklopentenyl, 2,3,4-triethylcyklopentenyl, tetramethylcyklopentenyl a tetraethylcyklopentenyl.

Příklady substituovaných cyklopentadienylových skupin zahrnují cyklopentadienylové skupiny mající alkylovou skupinu, jako je 2-methylcyklopentadienyl, 3-methylcyklopentadienyl, 2-ethylcyklopentadienyl, 2-n-butylcyklopentadienyl, 2,3-dimethylcyklopentadienyl, 2,4-dimethylcyklopentadienyl, 2,5-dimethylcyklopentadienyl, 2,3-diethylcyklopentadienyl, 2,3,4-trimethylcyklopentadienyl, 2,3,5-trimethylcyklopentadienyl, 2,3,4-triethylcyklopentadienyl, 2,3,4,5-

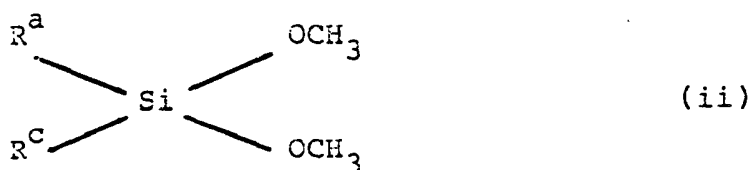
tetramethylcyklopentadienyl, 2,3,4,5-tetraethylcyklopentadienyl, 1,2,3,4,5-pentamethylcyklopentadienyl, a 1,2,3,4,5-pentaethylcyklopentadienyl.

Příklady uhlovodíkových skupin, v nichž uhlík přiléhá k Si je sekundární uhlík, jsou i-propyl, s-butyl, s-amyl, α -methylbenzyl a příklady uhlovodíkových skupin, v nichž uhlík přiléhá k Si je terciární uhlík, jsou t-butyl, t-amyl, α , α' -dimethylbenzyl a adamantyl.

Příklady křemičitých sloučenin vzorce (i), v němž n je 1, jsou trialkoxysilany, jako cyklopentyltrimethoxysilan, 2-methylcyklopentyltrimethoxysilan, 2,3-dimethylcyklopentyltrimethoxysilan, cyklopentyltriethoxysilan, iso-butyltriethoxysilan, t-butyltriethoxysilan, cyklohexyltrimethoxysilan, cyklohexyltriethoxysilan, 2-norbornantrimethoxysilan a 2-norbornantriethoxysilan.

Příklady křemičitých sloučenin vzorce (i), v němž n je 2, jsou dialkoxysilany, jako dicyklopentyldiethoxysilan, t-butylmethyldiethoxysilan, t-butylmethyldiethoxysilan, t-amylmethyldiethoxysilan, dicyklohexyldimethoxysilan, cyklohexylmethyldimethoxysilan, cyklohexylmethyldiethoxysilan a 2-norbornanmethyldimethoxysilan.

Křemičitou sloučeninou vzorce (i), v němž n je 2, je s výhodou dimethoxysloučenina vzorce (ii)



ve kterém R^a a R^c značí nezávisle cyklopentyl, cyklopentenyl, cyklopentadienyl, popřípadě substituované tyto skupiny, nebo uhlovodíkovou skupinu se sekundárním nebo terciárním uhlíkem přiléhajícím k Si.

Příklady křemičitých sloučenin vzorce (ii) jsou dicyklopentyl-dimethoxysilan, dicyklopentyldimethoxysilan, dicyklopentadienyl-dimethoxysilan, di-t-butyl-dimethoxysilan, di(2-methylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(3-methylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2-ethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2,3-dimethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2,4-dimethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2,5-dimethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2,3-diethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2,3,4-trimethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2,3,5-trimethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(2,3,4-triethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(tetramethylcyklopentyl)-dimethoxysilan, di(tetraethylcyklopentyl)-

dimethoxysilan, di(2-methylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(3-methylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2-ethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2-n-butylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2,3-dimethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2,4-dimethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2,5-dimethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2,3,4-trimethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2,3,5-trimethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2,3,4-triethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(tetramethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(tetraethylcyklopentenyl)dimethoxysilan, di(2-methylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(3-methylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2-ethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2-n-butylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,3-dimethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,4-dimethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,5-dimethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,3-diethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,3,4-trimethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,3,5-trimethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,3,4-triethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,3,4,5-tetramethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(2,3,4,5-tetraethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(1,2,3,4,5-pentamethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di(1,2,3,4,5-pentaethylcyklopentadienyl)dimethoxysilan, di-t-amyl-dimethoxysilan, di(α , α' -dimethylbenzyl)dimethoxysilan, di(adamantyl)dimethoxysilan, adamantyl-t-butyldimethoxysilan, cyklopentyl-t-butyldimethoxysilan, diisopropyldimethoxysilan, di-s-butyldimethoxysilan, di-s-amyldimethoxysilan a isopropyl-s-butyldimethoxysilan.

Příklady křemičitých sloučenin vzorce (i), v němž n je 3, jsou monoalkoxysilany, jako tricyklopentylmethoxysilan, tricyklopentylethoxysilan, dicyklopentylmethoxysilan, dicyklopentylethoxysilan, dicyklopentylmethylethoxysilan, cyklopentyldimethylmethoxysilan, cyklopentyldiethylmethoxysilan a cyklopentyldimethylethoxysilan.

Druhý katalyzátor pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu obsahuje:

[I] předpolymerizovanou katalyzátorovou složku získávanou předpolymerizováním olefinu v přítomnosti shora zmíněné tuhé titanové katalyzátorové složky (A) a shora zmíněné organohlinité sloučeniny jako katalyzátorové složky (B), a v případě potřeby

[II] organohlinitou sloučeninu jako katalyzátorovou složku (B),

a/nebo

[III] elektronový donor (C).

Předpolymerizovanou katalyzátorovou složku lze připravovat předpolymerizováním olefinu v množství 0,1 až 1 000 g, s výhodou 0,3 až 500 g, výhodněji 1 až 200 g, vztaženo na 1 g tuhé titanové katalyzátorové složky (A), v přítomnosti tuhé titanové katalyzátorové složky (A) a organohlinité sloučeniny jako katalyzátorové složky (B).

Při předpolymerizaci může být koncentrace katalyzátoru vyšší než při polymerizaci, jak bude uvedeno dále. Při předpolymerizaci bývá koncentrace tuhé titanové katalyzátorové složky v rozsahu asi 0,001 až 200 mmol, s výhodou asi 0,01 až 50 mmol, výhodněji 0,1 až 20 mmol, vztaženo na počet atomů titanu v 1 litru inertního uhlovodíkového rozpouštědla, jak bude uvedeno později.

Organohlinitá sloučenina se jako katalyzátorová složka používá v množství, při němž se předpolymer získá v množství 0,1 až 1 000 g, s výhodou 0,3 až 500 g, na 1 g tuhé titanové katalyzátorové složky. To znamená, že se organohlinitá sloučenina používá jako katalyzátorová složka v množství obvykle asi 0,1 až 300 mol, výhodně asi 0,5 až 100 mol, výhodněji 1 až 50 mol, na 1 mol titanového atomu obsaženého v tuhé titanové katalyzátorové složce.

Při předpolymerizaci podle tohoto vynálezu se může popřípadě, je-li zapotřebí, používat sloučenina mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi větším počtem atomů a takový donor elektronů (h), jak bude uvedeno dále. Obě tyto sloučeniny se používají v množství 0,1 až 50 mol, výhodně 0,5 až 30 mol, výhodněji 1 až 10 mol, na 1 mol titanového atomu obsaženého v tuhé titanové katalyzátorové složce.

Předpolymerizaci lze provádět za mírných podmínek vnesením olefinu a katalyzátorových složek v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle, jak bylo uvedeno.

Některé příklady takových inertních uhlovodíkových rozpouštědel jsou

alifatické uhlovodíky, jako propan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan, dekan, dodekan a petrolej,

alicyklické uhlovodíky, jako cyklopentan, cyklohexan a methylcyklopentan,

aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen a xylol,

halogenované uhlovodíky, jako ethylenchlorid a chlorbenzen a směsi uvedených uhlovodíků.

Z uvedených jsou nejvýhodnější alifatické uhlovodíky.

Používá-li se inertní uhlovodíkové rozpouštědlo, je výhodné provádět předpolymerizaci po dávkách. Předpolymerizace se může provádět v rozpouštědle olefinu nebo v podstatě bezrozpouštědlové soustavě.

Olefin používaný při předpolymerizaci může být stejný nebo jiný než ten, který se používá při polymerizaci, jak bude uvedeno dále. Zvláště výhodným olefinem je propylen.

Reakční teplota při předpolymerizaci bývá obvykle v rozsahu asi -20 až 100°C , s výhodou asi -20 až 80°C , nejvýhodněji 0 až 40°C .

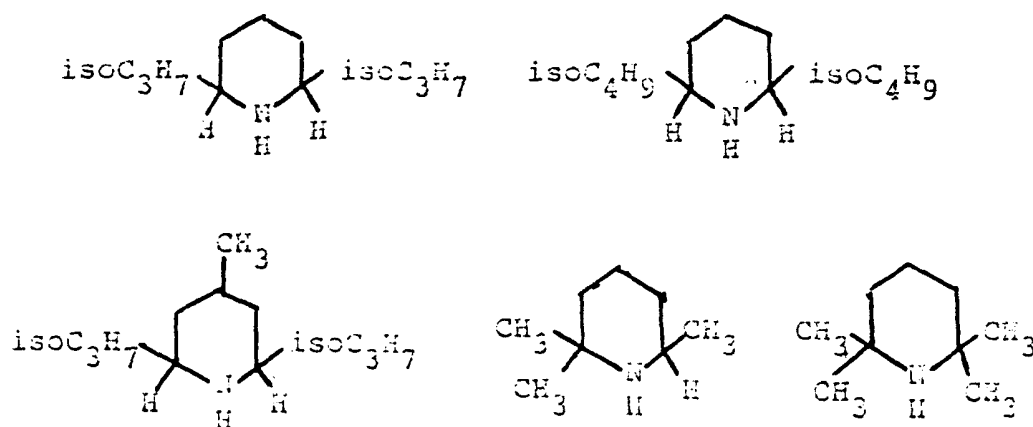
Při předpolymerizaci se může používat regulátor molekulové hmotnosti. Je žádoucí používat jej v takovém množství, aby vnitřní viskozita $[\eta]$ polymeru získávaného předpolymerizací byla alespoň asi $0,2$ dl/g, s výhodou v rozsahu asi $0,5$ až 10 dl/g, měřeno v dekalinu při 135°C .

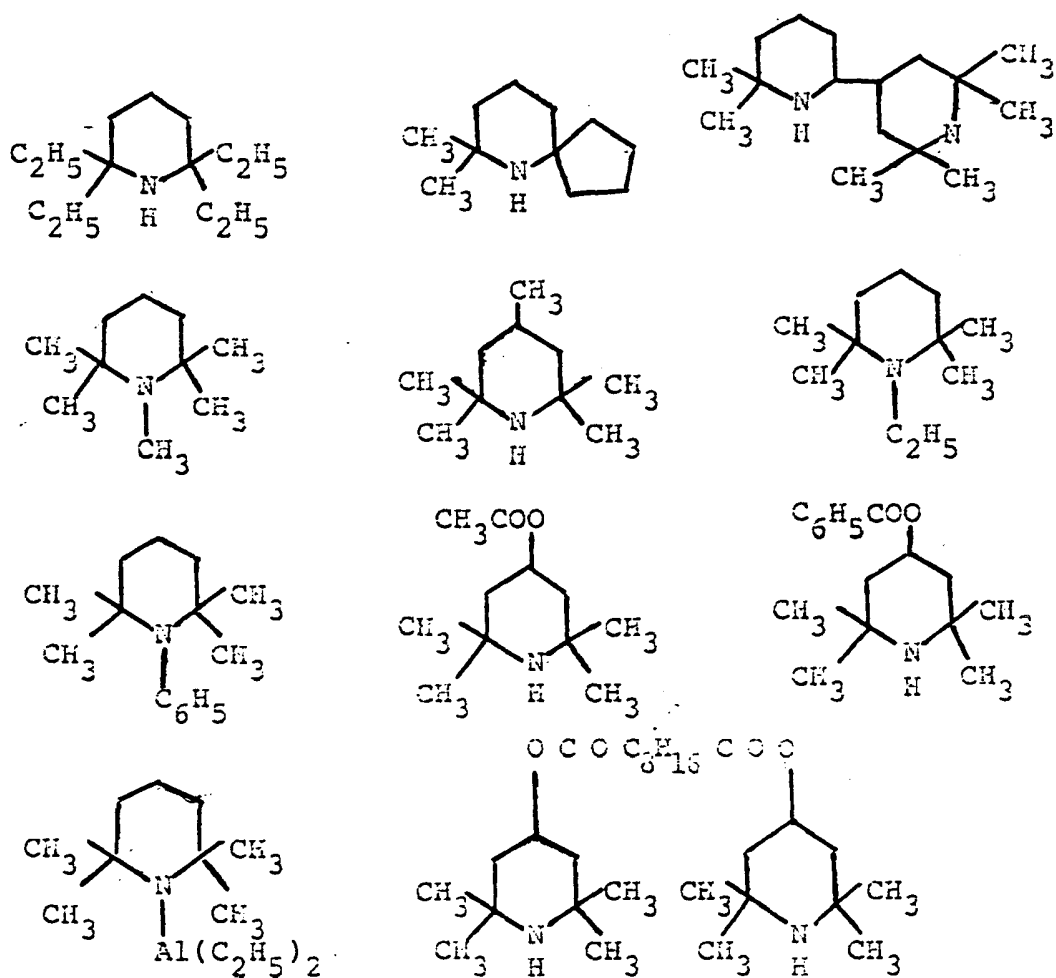
Jak bylo uvedeno shora, provádí se předpolymerizace s výhodou tak dlouho, až se vytvoří asi $0,1$ až $1\ 000$ g, s výhodou asi $0,3$ až 500 g, výhodněji 1 až 200 g, předpolymeru na 1 g tuhé titanové katalyzátorové složky (A).

Jako elektronový donor (h) jsou při předpolymerizaci použitelné například dusíkaté sloučeniny, kyslíkaté sloučeniny a fosforečné sloučeniny.

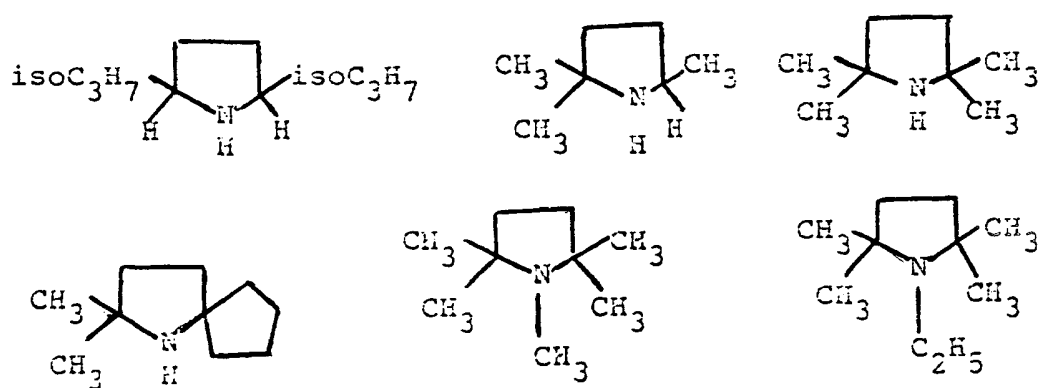
Vybrané příklady sloučenin obsahujících dusík jsou:

2,6-substituované piperidiny vzorců





2,5-substituované piperidíny následujících vzorců:



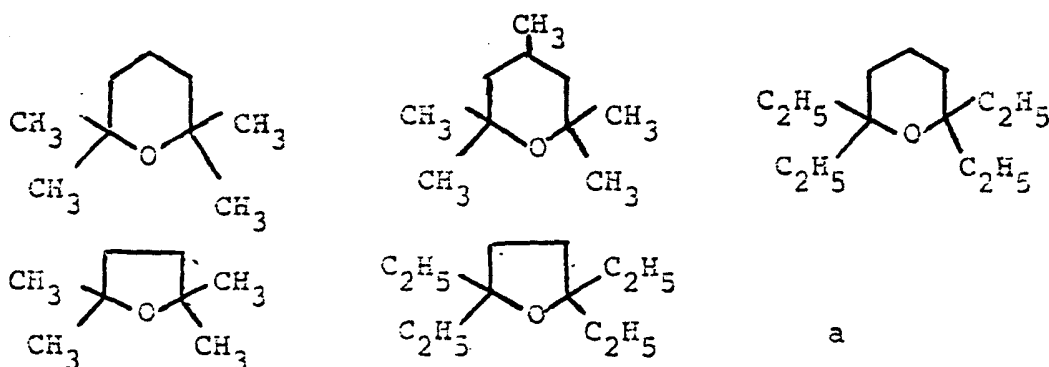
substituované methyldiaminy, jako N,N,N',N'-tetramethylmethyldiamin a N,N,N',N'-tetraethylmethyldiamin, a

substituované imidazolidiny, jako 1,3-dibenzylimidazolidin a 1,3-dibenzyl-2-fenylimidazolidin.

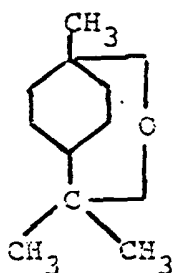
Typické příklady sloučenin obsahujících fosfor jsou fosforitany, jako triethylfosforitan, tri-n-propylfosforitan, triisopropylfosforitan, tri-n-butylfosforitan, triisobutylfosforitan, diethyln-butylfosforitan a diethylfenylfosforitan.

Jednotlivé příklady kyslíkatých sloučenin jsou:

2,6-substituované tetrahydropyrany následujících vzorců:



2,5-substituovaný tetrahydropyran vzorce:



Katalyzátor pro olefinovou polymerizaci podle vynálezu se může používat buď při polymerizaci v kapalně fázi, jako je suspenzní polymerizace, nebo při polymerizaci v plynné fázi.

Jako olefiny použitelné při polymerizaci lze uvést ethylen a olefiny se 3 až 20 atomy uhlíku, jako jsou propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-okten, 1-decen, 1-dodecen, 1-tetradecen, 1-hexadecen, 1-oktadecen, 1-eikosen, cyklopenten, cyklohepten, norbornen, 5-methyl-2-norbornen, tetracyklododecen a 2-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-oktahydronaftalen. Použitelné jsou také styren, vinylcyklohexan, dieny, atd.

Provádí-li se polymerizace v kapalně fázi, může se používat

také

stejných inertních uhlovodíkových rozpouštědel, jak bylo uvedeno shora v souvislosti s předpolymerizací, a ~~rovněž~~ lze používat kapalné olefiny jako rozpouštědla při polymerizaci podle jednotlivých reakčních podmínek.

Při polymerizaci olefinu s použitím katalyzátoru pro olefinovou polymerizaci podle vynálezu se tuhá titanová katalyzátorová složka (A) (nebo předpolymerizovaná katalyzátorová složka) používá v množství obvykle asi 0,001 až 0,5 mmol, s výhodou asi 0,005 až 0,1 mmol, v termínech Ti atomů na 1 litr polymerizačního objemu. Na druhé straně organohlinitá sloučenina se jako katalyzátorová složka (B) používá v množství obvykle asi 1 až 2 000 mol, s výhodou asi 5 až 500 mol, v termínech kovových atomů na 1 mol titanového atomu v tuhé titanové katalyzátorové složce (A) (nebo předpolymerizované katalyzátorové složce) v polymerizační soustavě. Dále se při polymerizaci v případě potřeby používá donor elektronů (C) v množství obvykle asi 0,001 až 10 mol, s výhodou 0,01 až 2 mol, na 1 mol kovového atomu v organohlinité sloučenině jako složce.

Molekulová hmotnost získávaného polymeru se může regulovat přidáváním vodíku při polymerizaci a takto se může připravovat polymer s vysokým tavným indexem.

Při postupu podle vynálezu se olefin polymerizuje obvykle při teplotě asi 20 až 200 °C, s výhodou asi 50 až 150 °C, za tlaku obvykle asi atmosférického až 100 kg/cm², s výhodou asi 2 až 50 kg/cm².

Při postupu podle vynálezu se polymerizace může provádět po dávkách, poloplynule a plynule. Kromě toho se polymerizace může provádět ve dvou nebo více stupních za rozdílných podmínek v jednotlivých stupních.

Homopolymerizací nebo kopolymerizací olefinu za použití shora uvedeného katalyzátoru pro olefinovou polymerizaci se získává polymer s vnitřní viskozitou $[\eta]$ 0,01 až 100 dl/g, s výhodou 0,1 až 50 dl/g.

Takto získávaný olefinový polymer se může popřípadě smíchávat s různými přísadami, jako ^žteplotní stabilizátor, povětrnostní stabilizátor, antistatické činidlo, protiblokovací činidlo, mazivo, nukleační činidlo, pigment, barvivo a organické nebo anorganické plnivo.

Katalyzátor pro olefinovou polymerizaci podle tohoto vynálezu může dále obsahovat jiné součástky vhodné pro olefinovou polymeri-

zaci, než jak bylo uvedeno shora.

Katalyzátor pro olefinovou polymerizaci podle vynálezu má vynikající polymerizační účinnost.

Používáním katalyzátoru pro olefinovou polymerizaci podle vynálezu může se získávat olefinový (ko)polymer o jednotné velikosti částic, s malým množstvím prachu, vysokou sytnou hmotností a vysokou stereoregularností (sterickou pravidelností).

Vynález bude nyní popsán podrobněji s odkazem na následující příklady, jež vynález nikterak neomezuje.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (A)]

95,2 g bezvodého chloridu hořečnatého, 422 ml dekanu a 390,6 g 2-ethylhexylalkoholu se míchá a zahřívá při 130 °C po 2 hodiny, čímž se získá homogenní roztok (hořečnaté sloučeniny). Potom se k získanému homogennímu roztoku přidá 31,1 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu a míchá se při 130 °C jednu hodinu, aby shora uvedené složky přišly do vzájemného styku.

Výsledný homogenní roztok (magnesiumpolyetheru) se ochladí na teplotu místnosti a potom se 75 g homogenního roztoku přidá po kapkách ke 200 ml chloridu titaničitého, udržovaného při -20 °C, ^{v průběhu} ~~po dobu~~ jedné hodiny.

Po ukončení přidávání se teplota výsledné kapalné směsi (hořčíko-titanového roztoku) zvýší na 110 °C během 4 hodin.

Jakmile teplota kapalné směsi dosáhne 110 °C, přidá se k ní 4,04 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu, ~~načež~~ se výs- ^{potom} ledná směs míchá při stejné teplotě 2 hodiny, aby se dosáhlo kontaktu.

Po dokončení kontaktu se z reakční směsi získá filtrací za horka tuhý podíl, který se suspenduje ve 275 ml chloridu titaničitého a zahřívá při 110 °C po 2 hodiny k uskutečnění dalšího kontaktu (reakce). Po ukončení další reakce se tuhý podíl znovu oddělí horkou filtrací. Získaný tuhý podíl se promyje důkladně dekanem a hexanem při 110 °C, až v promývacím roztoku nelze zjistit více volnou titaničitou sloučeninu.

Takto se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (A). ^z ~~sladuje~~

se jako dekanová břečka. Alikvotní podíl břečky se odebere a vysuší, aby se mohlo zkoumat složení katalyzátoru. Zjistí se, že tuhá titanová katalyzátorová složka (A) obsahuje 2,2 % hmotnostních titanu, 15 % hmotnostních hořčíku, 60 % hmotnostních chloru, 17,3 % hmotnostních 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu, 5,4 % hmotnostních dekanu a 0,1 % hmotnostního 2-ethylhexanolu (2-ethylhexyloxyskupiny).

750 ml vyčištěného n-hexanu se vsadí do autoklávu o vnitřním objemu 2 litrů a dále se přidá 0,75 mmol triethylaluminia, 0,75 mmol cyklohexylmethyldimethoxysilanu a 0,0075 mmol, v termínech titanových atomů, tuhé titanové katalyzátorové složky (A) při 60 °C v atmosféře propylenu.

Potom se do autoklávu napustí 200 ml vodíku a teplota v autoklávu se zvýší na 70 °C a při této teplotě se provádí po dobu 2 hodin polymerizace propylenu. Tlak během polymerizace se udržuje na 7 kg/cm².

Po ukončení polymerizace se břečka obsahující vyrobenou tuhou látku zfiltruje, čímž se od kapalného podílu oddělí bílá tuhá látka, která se vysuší na bílý prášek tuhého polymeru. Výtěžek je 318,6 g sušiny. Polymer má extrahovatelný zbytek 98,91 % při extrakci vroucím heptanem, NFR 3,60 dg/min a sypnou hmotnost 0,40 g/ml. Na druhé straně se kapalný podíl zkoncentruje, čímž se získá 3,6 g polymeru rozpustného v rozpouštědle. Katalytická aktivita je ~~tudiž~~ *proto* 42 500 g-PP/mmol-Ti a I.I. (t.I.I.) v celkovém produktu je 98,4 %.

Příklad 2

[Příprava předpolymerizované katalyzátorové složky (B)]

Do čtyřhrdlého skleněného reaktoru o objemu 400 ml, opatřeného míchadlem, se vloží 100 ml čištěného n-hexanu, 3 mmol triethylaluminia a 1,0 mmol, v termínech titanových atomů, tuhé titanové katalyzátorové složky (A), připravené podle příkladu 1, v dusíkové atmosféře. Do reaktoru se jednu hodinu uvádí propylen rychlostí 3,2 litrů/hodinu a polymerizace se uskutečňuje při 20 °C.

Po ukončení průvodu propylenu se reaktor propláchne dusíkem a dvakrát se provede promytí zahrnující odstranění vzplývajících látek (supernatantu) a napuštění vyčištěného n-hexanu. Potom se

produkt suspenduje ve vyčištěném n-hexanu a zcela slije do katalyzátorové baňky, v níž se udržuje jako předpolymerizovatelná katalyzátorová složka (E).

[Polymerizace]

Do autoklávu o objemu 2 litrů se nalije 750 ml vyčištěného n-hexanu a dále se přidá 0,75 mmol triethylaluminia, 0,75 mmol cyklohexylmethyldimethoxysilanu a 0,0075 mmol, v termínech titanových atomů, předpolymerizované katalyzátorové složky (B) při 60 °C v atmosféře propylenu.

Potom se do autoklávu napustí 200 ml vodíku a teplota se v něm zvýší na 70 °C. Při této teplotě se provádí po 2 hodiny polymerizace propylenu, za udržování tlaku na 7 kg/cm².

Po ukončení polymerizace se břečka obsahující vyrobenou tuhou látku zfiltruje, aby se bílá tuhá látka oddělila od kapalného podílu. Tuhá látka se oddělí vysuší a získá se takto bílý práškovitý tuhý polymer. Výtěžek je 398 g sušiny. Extrahovatelný zbytek polymeru je 99,0 % při extrakci vroucím heptanem, MFR je 4,0 dg/min a sypná hmotnost 0,42 g/ml.

Na druhé straně se koncentrováním kapalného podílu získá 1,2 g v rozpouštědle rozpustného polymeru. Účinnost katalyzátoru je 53 100 g-PP/mmol-Ti a I.I. (t.I.I.) v celkovém produktu je 98,7 %.

Příklad 3

[Příprava tuhé katalyzátorové titanové složky (C)]

Opakuje se postup přípravy tuhé titanové katalyzátorové složky (A) podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se přidá 0,31 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu do hořčíko-titanového roztoku při 110 °C, čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (C). Analytické výsledky složení tuhé titanové katalyzátorové složky (C) jsou uvedené v následující tabulce 2.

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (C). Výsledky jsou patrné z dále uvedené tabulky 1.

Příklad 4

[Předpolymerizace tuhé titanové katalyzátorové složky (C)]

Opakuje postup předpolymerizace podle příkladu 2 s tou výjimkou, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (C) a získá se předpolymerizovaný katalyzátor (D).

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 2 s tou výjimkou, že se použije předpolymerizovaný katalyzátor (D). Výsledky jsou patrné z dále uvedené tabulky 1.

Příklad 5

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (E)]

Opakuje se postup pro přípravu tuhé titanové katalyzátorové složky (A) podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se zvýšení teploty z -20°C na 110°C provede v průběhu 2 hodin a k hořečnatotitanovému roztoku se přidá při 110°C 0,81 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu, čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (E). Výsledky analýzy složení tuhé titanové katalyzátorové složky (E) jsou uvedené dále v tabulce 2.

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (E). Výsledky jsou uvedené dále v tabulce 1.

Příklad 6

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (F)]

Opakuje se postup přípravy tuhé titanové katalyzátorové složky (A) podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se přidá 24,9 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu do roztoku chloridu hořečnatého a 1,62 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu do hořečnatotitanového roztoku při 110°C , čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (F). Výsledky rozboru složení tuhé titanové katalyzátorové složky (F) jsou patrné z dále uvedené tabulky 2.

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (F). Výsledky jsou uvedené v následující tabulce 1.

Příklad 7

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (G)]

Opakuje se postup přípravy tuhé titanové katalyzátorové složky (A) podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se přidá 24,0 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu do roztoku chloridu hořečnatého a 1,62 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu do roztoku hořečnato-titanové sloučeniny, při 110 °C, čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (G). Výsledky rozboru složení tuhé titanové katalyzátorové složky (C) jsou uvedené v tabulce 2.

[Polymerizace]

Postup polymerizace podle příkladu se opakuje s tou výjimkou, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (G). Výsledky jsou uvedené v následující tabulce 1.

Srovnávací příklad 1

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (H)]

Opakuje se postup přípravy tuhé titanové katalyzátorové složky (A) podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se do roztoku chloridu hořečnatého přidá místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu 21,3 g ftalanhydridu a do hořečnato-titanového roztoku místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu se přidá 5,22 diisobutylftalátu, při 110 °C, čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (H).

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (H). Výsledky jsou uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad č.	Donor elektronů	Účinnost (g-PP/mM-Ti)	t-I.I. %	MFR (dl/min)	Sypná hmotnost (g/ml)
1	CMMS	42 500	98,4	3,6	0,40
2	CMMS	53 100	98,7	4,0	0,42
3	CMMS	50 600	98,1	4,0	0,39
4	CMMS	53 100	98,7	4,0	0,42
5	CMMS	53 900	98,2	1,9	0,42
6	CMMS	48,600	98,5	2,2	0,42
7	CMMS	52 500	98,4	2,3	0,44
Srovnávací př. 1	CMMS	24 300	98,0	5,2	0,45

Tabulka 2

Tuhá katalyzátorová složka	Mg	Ti	Cl	IPAMP	Dekan	2-Ethylhexanol x) [elektronový donor (f)]
(A)	15	2,2	60	17,3	5,3	0,2
(C)	15	2,7	58	19,3	4,8	0,2
(E)	13	2,2	59	15,3	5,3	0,2
(F)	17	2,3	62	11,6	6,8	0,2
(G)	16	2,4	63	10,9	7,4	0,3

IPAMP: 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan

x) 2-ethylhexyloxyskupina

Příklad 8

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (I)]

95,2 g bezvodého chloridu hořečnatého, 305 ml dekanu a 1600 ml tetrahydrofuranu se smíchá a zahřívá na teplotu varu (refluxu) za získání homogenního roztoku (hořečnaté sloučeniny). Potom se přidá 31,1 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu k získanému homogennímu roztoku, který se míchá při teplotě varu jednu hodinu, aby shora uvedené složky zreagovaly.

Výsledný homogenní roztok (polyetheru hořečnatého) se ochladí na teplotu místnosti a potom se ke 200 ml chloridu titaničitého, udržovaného při -20°C , přidá během 1 hodiny po kapkách 75 ml homogenního roztoku.

Potom se teplota výsledné kapalné směsi (hořečnato-titanového roztoku) zvýší na 60°C ^{během} ~~na dobu~~ 3 hodin.

Jakmile teplota kapalné směsi dosáhne 60°C , přidá se k ní 2,02 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu, ~~načež~~ se vý- ^{potom} sledná směs míchá při stejné teplotě 2 hodiny, aby se uskutečnila reakce.

Po ukončení reakce se tuhý podíl oddělí od reakční směsi filtrací za horka. Tuhý podíl se suspenduje ve 275 ml chloridu titaničitého a zahřívá při 110°C po 2 hodiny, aby se uskutečnila další reakce. Po jejím zkončení se tuhý podíl znovu oddělí filtrací za horka.

Oddělený tuhý podíl se znovu suspenduje ve 275 ml chloridu titaničitého a zahřívá při 110°C po dobu 2 hodin. Po ukončení další reakce se tuhý podíl znovu oddělí filtrací za horka. Oddělený tuhý podíl se promyje důkladně dekanem a hexanem při 110°C , až v promývacím roztoku nelze již zjistit volnou titaničitou sloučeninu.

Takto se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (I).

Výsledky analytického rozboru složení tuhé titanové katalyzátorové složky (I) jsou uvedené dále v tabulce 4.

[Polymerizace]

Postup polymerizace podle příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (I). Výsledky jsou shrnuté v následující tabulce 3.

Příklad 9

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (J)]

Smíchá se 62,0 g bezvodého chloridu hořečnatého, 469 ml dekanu a 469 ml tetrabutoxytitanátu a zahřívá při 130°C 2 hodiny, čímž se získá homogenní roztok (hořečnaté sloučeniny). K získanému homogennímu roztoku se potom přidá 20,2 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu a míchá se při 130°C jednu hodinu, aby shora uvedené složky zreagovaly.

Výsledný homogenní roztok (polyetheru hořečnatého) se ochladí na teplotu místnosti a potom se 115 ml tohoto homogenního roztoku přidá po kapkách do 200 ml chloridu titaničitého, udržovaného při -20°C , v průběhu 1 hodiny.

Po ukončení přidávání se teplota výsledné kapalně směsi (hořečnato-titaničitého roztoku) zvýší na 110°C v průběhu 4 hodin.

Jakmile teplota kapalně směsi dosáhne 110°C , přidá se k ní 4,04 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu a potom se výsledná směs míchá při téže teplotě 2 hodiny, aby proběhla reakce.

Po ukončení reakce se z reakční směsi oddělí filtrací za horka tuhý podíl, který se suspenduje ve 275 ml chloridu titaničitého a zahřívá při 110°C po 2 hodiny, aby se uskutečnila další reakce. Potom se tuhý podíl znovu oddělí filtrací za horka, promyje se dobře dekanem a hexanem při 110°C , až v promývacím roztoku nelze zjistit více volnou titaničitou sloučeninu.

Takto se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (J).

Výsledky rozboru složení tuhé titanové katalyzátorové složky (J) jsou uvedené v následující tabulce 4.

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (J). Výsledky jsou uvedené dále v tabulce 3.

Příklad 10

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (K)]

Smíchá se 62,0 g bezvodého chloridu hořečnatého, 400 ml dekanu, 309,6 ml 2-ethylhexylalkoholu a 228,4 ml tetrabutoxytitanátu a směs se zahřívá při 130°C 2 hodiny, čímž se získá homogenní roztok (hořečnaté sloučeniny). K získanému homogennímu roztoku se potom přidá 20,2 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu a zahřívá při 130°C jednu hodinu, aby shora uvedené složky zreagovaly.

Výsledný homogenní roztok (polyetheru hořečnatého) se ochladí na teplotu místnosti a potom se 115 ml tohoto homogenního roztoku přidá po kapkách v průběhu 1 hodiny ke 200 ml chloridu titaničitého udržovaného při -20°C .

Po ukončení přidávání se teplota výsledné kapalně směsi (hořečnato-titaničitého roztoku) zvýší během 4 hodin na 110°C .

Když teplota kapalně směsi dosáhne 110 °C, přidá se k ní 4,04 g 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu a výsledná směs se míchá při uvedené teplotě 2 hodiny, aby proběhla reakce.

Po ukončení reakce se z reakční směsi odstraní filtrací za horka tuhý podíl, který se suspenduje ve 275 ml chloridu titaničitého a zahřívá 2 hodiny při 110 °C, aby se dosáhlo další reakce. Po jejím zkončení se tuhý podíl oddělí znovu filtrací za horka a promyje důkladně dekanem a hexanem při 110 °C, až v promývacím roztoku se nejeví více titaničitá sloučenina.

Takto se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (K).

Výsledky rozboru složení tuhé titanové katalyzátorové složky (K) jsou zřejmé z následující tabulky 4.

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (K). Výsledky jsou uvedené dále v tabulce 3.

Srovnávací příklad 2

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (L)]

Postup přípravy tuhé titanové katalyzátorové složky podle příkladu 8 se opakuje s tou výjimkou, že se místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu přidá do roztoku chloridu hořečnatého 21,3 g ftalanhydridu a místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu se do roztoku hořečnato-titaničité sloučeniny přidá 2,61 g diisobutylftalátu, při 110 °C, čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (L).

Výsledky analýzy složení tuhé titanové katalyzátorové složky (L) jsou uvedené dále v tabulce 4.

[Polymerizace]

Postup polymerizace podle příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (L). Výsledky jsou uvedené dále v tabulce 3.

Srovnávací příklad 3

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (M)]

Opakuje se postup přípravy tuhé titanové katalyzátorové složky podle příkladu 9 s tím rozdílem, že se místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu přidá k roztoku chloridu hořečnatého 11,8 g ftálového anhydridu a místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu přidá do hořečnato-titaničitého roztoku 3,39 g diisobutylftalátu, při 110 °C, čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (M).

Výsledky rozboru jejího složení jsou uvedené v tabulce 4.

[Polymerizace]

Opakuje se postup polymerizace podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (M). Výsledky jsou zřejmé z tabulky 3.

Srovnávací příklad 4

[Příprava tuhé titanové katalyzátorové složky (N)]

Postup přípravy tuhé titanové katalyzátorové složky podle příkladu 10 se opakuje s tím rozdílem, že se místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu přidá k roztoku chloridu hořečnatého 11,8 g ftálového anhydridu a místo 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropanu přidá k hořečnato-titaničitému roztoku 3,39 g diisobutylftalátu, při 110 °C, čímž se získá tuhá titanová katalyzátorová složka (N).

Výsledky rozboru jejího složení jsou uvedené v následující tabulce 4.

[Polymerizace]

Postup polymerizace podle příkladu 1 se opakuje s tím rozdílem, že se použije tuhá titanová katalyzátorová složka (N). Výsledky jsou patrné z tabulky 3.

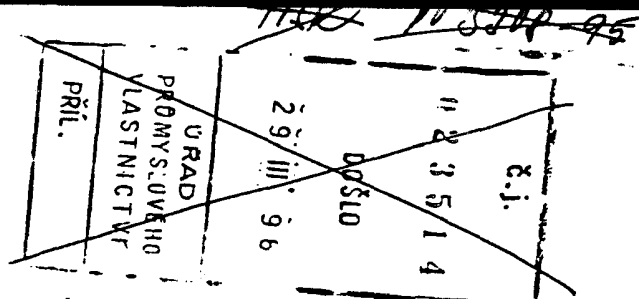
Tabulka 3

Příklad č.	Donor elektronů	Účinnost (g-PP/mM-Ti)	t-I.I. %	MFR (dl/min)	Sypná hmotnost (g/ml)
8	CHMS	38 600	98,0	4,5	0,40
9	CHMS	39 800	98,2	5,0	0,41
10	CHMS	40 200	98,1	4,2	0,40
Srovnávací 2	CHMS	20 100	97,6	6,1	0,42
Srovnávací 3	CHMS	21 500	97,7	6,2	0,41
Srovnávací 4	CHMS	22 000	97,5	7,0	0,40

Tabulka 4

Tuhá katalyzátorová složka	Mg	Ti	Cl	IPAMP	Dekan	Donor elektronů (f)
(I)	18	2,0	62	15,2	2,6	0,2 ¹⁾
(J)	16	3,0	58	17,6	5,2	0,2 ²⁾
(K)	17	3,2	59	16,3	4,2	0,3 ³⁾

1) Tetrahydrofuran, 2) tetrabutoxyskupina, 3) tetrabutoxyskupina + 2-ethylhexyloxyskupina



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob polymerizace olefinů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinů, obsahujícího

[I] tunou titanovou katalyzátorovou složku A obsahující

- a) hořčík v množství 10 až 28 % hmotnostních,
- b) titan v množství 0,8 až 6 % hmotnostních,
- c) halogen v množství 38 až 72 % hmotnostních,
- d) sloučeninu mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné

mezi 2 až 10 atomy uhlíku, v množství 3 až 25 % hmotnostních,

e) uhlovodík vybraný ze skupiny zahrnující alifatické

C_{3-20} uhlovodíky, alicyklické C_{5-17} uhlovodíky, aromatické

C_{6-12} uhlovodíky, halogenované C_{2-6} uhlovodíky a jejich směsi, v množství 1 až 12 % hmotnostních a

f) donor elektronů jiný než je sloučenina d), vybraný ze skupiny zahrnující C_{1-17} alkoholy, C_{2-18} estery, kovové C_{1-8} estery kyselin a C_{2-20} ethery jiné než je sloučenina d) mající alespoň dvě etherové vazby, v množství 0,15 až 4 % hmotnostních, a

[II] organohlinitou katalyzátorovou složku B.

2. Způsob polymerizace olefinů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru podle nároku 1, obsahujícího dále

[III] donor elektronů C vybraný ze skupiny zahrnující sloučeninu d), sloučeninu f) a silikonové sloučeniny.

3. Způsob polymerizace olefinů podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinů, obsahujícího

[I] předpolymerovanou katalyzátorovou složku získanou předpolymerací olefinů v přítomnosti tuhé titanové katalyzátorové složky A a organohlinité sloučeniny jako katalyzátorové složky B, přičemž tuhá titanová katalyzátorová složka A obsahuje

- a) hořčík v množství 10 až 28 % hmotnostních,

- b) titan v množství 0,8 až 6 % hmotnostních,
- c) halogen v množství 38 až 72 % hmotnostních,
- d) sloučeninu mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi 2 až 10 atomy uhlíku, v množství 3 až 25 % hmotnostních,
- e) uhlovodík vybraný ze skupiny zahrnující alifatické C_{3-20} uhlovodíky, alicyklické C_{5-12} uhlovodíky, aromatické C_{6-12} uhlovodíky, halogenované C_{2-6} uhlovodíky a jejich směsi, v množství 1 až 12 % hmotnostních a

f) donor elektronů jiný než je sloučenina d), vybraný ze skupiny zahrnující C_{1-17} alkoholy, C_{2-18} estery, kovové C_{1-8} estery kyselin a C_{2-20} ethery jiné než je sloučenina d) mající alespoň dvě etherové vazby, v množství 0,15 až 4 % hmotnostních,

[II] organohlinitou sloučeninu jako katalyzátorovou složku B a popřípadě

[III] donor elektronů C vybraný ze skupiny zahrnující sloučeninu d), sloučeninu f) a silikonové sloučeniny.

4. Způsob polymerizace olefinů podle nároků 1 až 3, v y z n a - č u j í c í s e t í m , že se olefin polymeruje v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinů, obsahujícího donor elektronů f) jiný než je sloučenina d), vybraný ze skupiny zahrnující C_{1-17} alkoholy, C_{2-18} estery, kovové C_{1-8} estery kyselin a C_{2-20} ethery jiné než je sloučenina d) mající alespoň dvě etherové vazby rozmístěné mezi 2 až 10 atomy uhlíku.

~~/zastupuje/~~

~~33~~

~~Anotace~~

~~Název vynálezu: Způsob polymerizace olefinů~~

Olefin se polymeruje v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího

[I] tuhou titanovou katalyzátorovou složku (A) obsahující

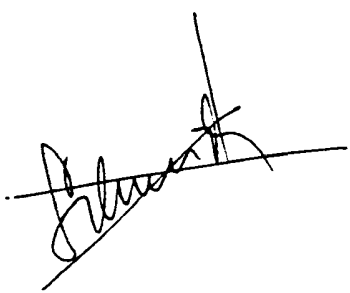
(a) hořčík, 10 až 28 % hmot., (b) titan, 0,8 až 6 % hmot.,

(c) halogen, 38 až 72 % hmot., (d) sloučeninu mající alespoň dvě etherové vazby mezi 2 až 10 atomy uhlíku, 3 až 25 % hmot.,

(e) uhlovodík vybraný ze skupiny zahrnující alifatické uhlovodíky, alicyklické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, halogenované uhlovodíky a jejich směsi, 1 až 12 % hmot., a (f) donor elektronů jiný než je sloučenina (d), vybraný ze skupiny zahrnující alkoholy, estery, kovové estery kyselin a ethery jiné než je sloučenina (d) mající alespoň dvě etherové vazby, 0,15 až 4 % hmot.,

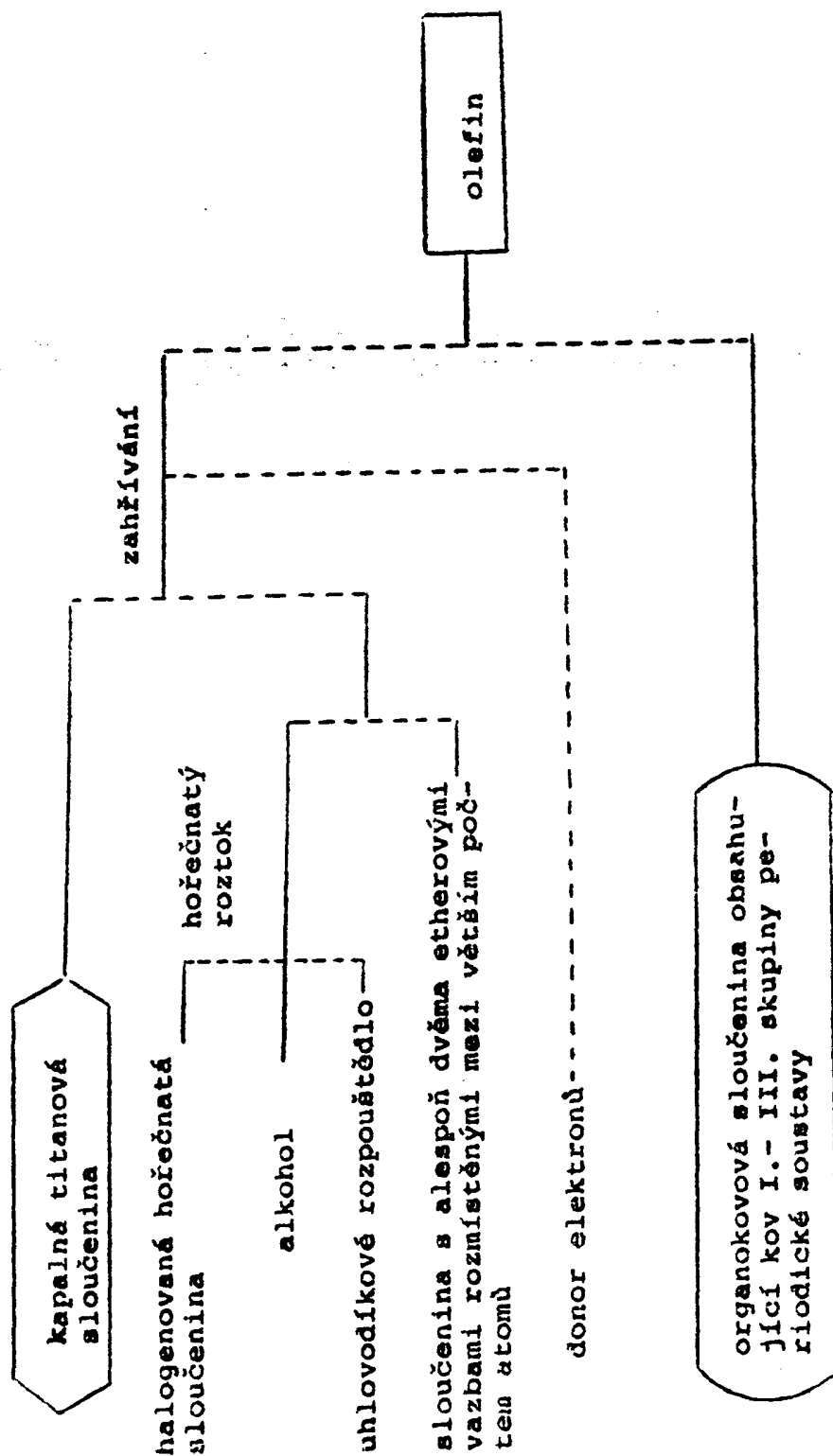
[II] organohlinitou katalyzátorovou složku (B) a popřípadě

[III] donor elektronů (C) vybraný ze skupiny zahrnující sloučeniny (d), sloučeninu (f) a silikonové sloučeniny.

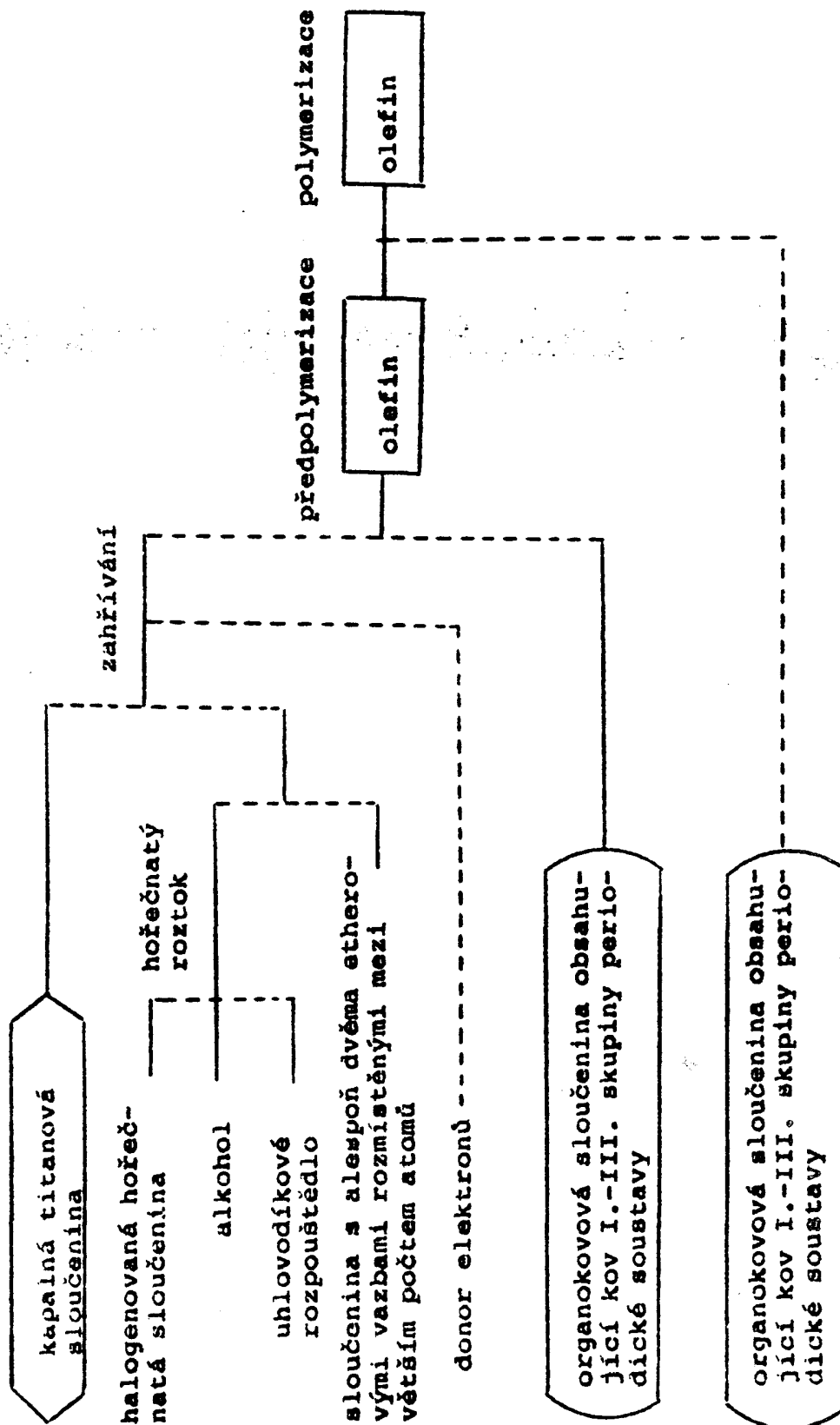


~~Stamp with text: PRIL., VLASTNICTVI, PRŮMYŠLOVNO, GRAD, 12. XI. 95, 005/10, 079303, 21.~~

Obr. 1



č.j.	003051
poř.č.	13. IX. 93
Pracovník	
Vedoucí	
Přil.	



TRK 743308-

č.j.	053051
00510	
13. IX - 93	
TRAD	
PRIL	