



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235518

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/64
C 08 F 10/06

- (22) Přihlášeno 03 08 81
(21) (PV 5877-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 05 08 80
(107487) Japonsko
(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 15 11 86

- (72) Autor vynálezu SUZUKI TAKESHI, CHIBAKEN (Japonsko)
(73) Majitel patentu CHISSO CORPORATION, OSAKA (Japonsko)

(54) Způsob výroby propylenových polymerů

Způsob výroby propylenových polymerů nebo kopolymerů polymerací propylenů nebo jeho směsí s jinými alfa-olefiny v přítomnosti katalytického systému obsahujícího sloučeninu na bázi chloridu titanitého, organohlinitou sloučeninu a popřípadě tzv. třetí složku. Aby bylo možno recyklovat bez čištění část nebo celé množství polymeračního rozpouštědla, modifikuje se katalytický systém předpolymerací za vytvoření 0,1 g nebo více polypropylenů na 1 g sloučeniny na bázi chloridu titanitého. Ze těchto podmínek nedochází ke zvyšování podílu rozpustného polymeru.

Vynález se týká způsobu výroby propylenových polymerů suspenzní polymerizací. Podrobněji se vynález týká způsobu provádění suspenzní polymerizace propylenu nebo jeho směsi s alfa-olefinem v inertním uhlovodíku nebo zkapalněném propylenu ve formě polymerizačního rozpouštědla, při kterém je větší část inertního uhlovodíku nebo zkapalněného propylenu, použitého jako polymerizační rozpouštědlo, vedena přímo do polymerizačního stupně a opět použita bez dalšího zpracování rozpouštědla za účelem jeho vyčištění.

Dosud sestávaly postupy k výrobě polypropylenů, ať byly prováděny kontinuálně nebo diskontinuálně, ze stupně polymerizace, čištění polymeru, sušení a granulace a čištění rozpouštědla. Polymerizační rozpouštědlo obsahovalo po použití v polymerizačním stupni alkoholy, vodu, produkty rozkladu, atd. přimíšené ve stupni čištění polymeru. Vzhledem k obsahu těchto nečistot nebylo dosud možno cirkulovat rozpouštědlo k opětovnému použití ve stupni polymerizace, bez předchozího vyčištění ve stupni čištění rozpouštědla. Současně je známo, že náklady na čištění rozpouštědla tvoří značnou část nákladů na výrobu polypropylenů. V současné době nabyla otázka snížení nákladů na výrobu propylenů v důsledku ceny energie, značného významu.

Postup, při kterém se docílí značného snížení nákladů na čištění rozpouštědla, je popsán v japonské zveřejněné přihlášce vynálezu č. 83784/1974. Při tomto postupu se ze suspenze odstraní po ukončení polymerizace a před rozkladem katalyzátoru polymer, nerozpustný v rozpouštědle a takto oddělené rozpouštědlo se v požadovaném množství recykluje bez čištění, přičemž se současně přivádí vyčištěné rozpouštědlo a čerstvý katalyzátor, načež se provádí polymerizace.

Japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 79589/1975 uvádí způsob homopolymerizace nebo kopolymerizace propylenů v kapalném propylenu. Výsledná polymerizační suspenze se následně vyjme a v protiproudu uvede do styku s kapalným propylenem a výsledný kapalný propylen, obsahující aktivní katalyzátor, se recykluje do polymerizačního stupně a opět použije.

Nevýhoda těchto postupů spočívá v tom, že se v důsledku recyklizace a opětovného použití polymerizačního rozpouštědla zvětšuje podíl vytvořeného polymeru, rozpustného v rozpouštědle (který bude dále označován pouze jako rozpustný polymer).

Autoři předpokládaného vynálezu provedli pečlivé studie této skutečnosti a na jejich základě navrhli způsob, při kterém je přes recyklizaci a opětovné použití polymerizačního rozpouštědla možno udržet stejný poměr vytvořeného rozpustného polymeru jako v případě, kdy se rozpouštědlo použije pouze jednou.

Podstatu předpokládaného vynálezu tvoří způsob výroby polypropylenů homo- nebo kopolymerizací propylenů v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího chlorid titanitý a organickou sloučeninu hliníku, ve kterém se přes recyklizaci a opětovné použití rozpouštědla pro polymerizaci bez přečištění nezvyšuje obsah vytvořeného rozpustného polymeru.

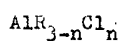
Vynález se dále týká způsobu, při kterém se polymerizační rozpouštědlo po polymerizaci zcela recykluje a bez čištění opět použije.

Ve způsobu výroby propylenových polymerů homopolymerizací propylenů nebo jeho kopolymerizací s jiným alfa-olefinem v přítomnosti katalytického systému, obsahujícího chlorid titanitý a organickou sloučeninu hliníku a recyklizaci a opětovným použitím části nebo celého množství rozpouštědla, získaného oddělením polymerizačního polymeru, nerozpustného v rozpouštědle (který bude dále označován jako nerozpustný polymer) ze suspenze po polymerizaci, se zlepšení docílí tím, že se jako katalytického systému použije systém, získaného vystavením katalyzátoru, obsahujícího sloučeninu chloridu titanitého a organickou sloučeninu hliníku, zpracování k vytvoření propylenového polymeru v množství 0,1 g nebo více na 1 g sloučeniny chloridu titanitého, před řádnou polymerizací.

V následujícím popisu jsou uvedeny příklady směsí chloridu titanitého, použité v předkládaném vynálezu:

1. Produkt, získaný redukcí TiCl_4 kovovým hliníkem a odstraněním přebytku TiCl_4 a následnou aktivací a mletím;
2. reakční produkt produktu 1. s donorem elektronů;
3. reakční produkt TiCl_4 , organické éterové sloučeniny a organické sloučeniny hliníku;
4. produkt, získaný reakcí reakčního produktu TiCl_4 s organickou sloučeninou hliníku a s organickým éterem a následným zpracováním výsledného reakčního produktu s TiCl_4 ; a
5. reakční produkt hořečnaté sloučeniny, obsahující chlor s donorem elektronů a TiCl_4 .

Organické sloučeniny hliníku, použité v předkládaném vynálezu, odpovídají obecnému vzorci



ve kterém

R značí alkyl s 1 až 8 atomy uhlíku a
N = 0 nebo 1.

Příkladem takových sloučenin může být triethylhliník, chlorid dietylhliníku, triisobutylhliník, chlorid diisobutylhliníku, atd., a jejich směsi.

Kromě uvedených složek může být přidána třetí složka, například různé sloučeniny obsahující N, O, P, Si a podobně.

Katalytický systém, použitý ve způsobu podle vynálezu k výrobě propylenových polymerů, se přivede do systému, získaného smíšením katalyzátoru, obsahujícího chlorid titanitý a organickou sloučeninu hliníku, ke zpracování před polymerizací, při které se vytváří polymer v množství 0,1 g nebo více, vztaženo na 1 g sloučeniny chloridu titanitého. Konkrétně se systém připraví smíšením sloučeniny chloridu titanitého a organické sloučeniny hliníku s inertním uhlovodíkem nebo podobně, čímž se připraví kapalným katalyzátor, ke kterému se při teplotě od 10 do 80 °C přivádí vodík a propylen, čímž se vytvoří 0,1 g nebo více propylenového polymeru, vztaženo na 1 g chloridu titanitého.

Je výhodné nastavit množství tohoto propylenového polymeru, vytvořeného v katalytickém systému podle vynálezu (takový propylenový polymer bude dále označován jako předběžný polymer) na hodnotu v rozmezí od 0,1 do 500 g, výhodně 0,5 až 300 g, popřípadě od 1 do 100 g na 1 g chloridu titanitého. V případě, že toto množství odpovídá hodnotám nižším než 0,1 g, není možno dosáhnout požadované účinnosti způsobu podle vynálezu, zatímco množství převyšující 500 g nejsou praktická, neboť účinnost předkládaného vynálezu dosahuje rovnovážného stavu a kromě toho je nutno zvětšit zařízení ke zpracování katalyzátoru před polymerizací.

Podmínky zpracování katalyzátoru podle předkládaného vynálezu před řádnou polymerizací, tj. reakční podmínky vytváření předběžného propylenového polymeru, mohou být následující: teplota od 10 do 80 °C, výhodně od 30 do 60 °C; doba zdržení od 1 minuty do 24 hodin.

Teploty nižší než 10 °C nejsou praktické a teploty, převyšující 80 °C jsou rovněž nežádoucí, neboť dochází ke zvýšení obsahu amorfního propylenového polymeru (APP), vytvo-

řeného při polymerizaci podle vynálezu. Uvedené zpracování je možno provádět v přítomnosti nebo bez přítomnosti vodíku jako modifikátoru molekulové hmotnosti.

Jako propylen pro zpracování katalyzátoru před polymerizací, tj. k vytvoření předběžného polymeru, je možno použít propylen s obsahem 0,5 mol. % nebo méně alfa-olefinu, včetně etylenu. Výhodné je ovšem použití samotného propylenu.

Množství alfa-olefinu, včetně etylenu, převyšující 0,5 molových % jsou nežádoucí, neboť se zmenšuje hustota nerozpustného polymeru, tj. propylenu, vytvořeného při polymerizaci podle vynálezu.

Rychlost vytváření propylenového polymeru (předběžného polymeru) při zpracování katalyzátoru před řádnou polymerizací podle vynálezu není kritická; obecně je dávana přednost nižší rychlosti.

Předběžné zpracování může být prováděno kontinuálně nebo diskontinuálně v plynné fázi nebo v kapalně fázi. V případě plynné fáze může být zpracování provedeno v plynném propylen a v případě kapalně fáze v inertním uhlovodíku, jako je například pentan, hexan, heptan, atd., nebo ve zkapalněném propylen. V každém případě je nutno přechistit výsledný produkt za účelem odstranění látek, působících inhibičně při polymerizaci propylen, přičemž se výsledný katalytický systém použije následně k polymerizaci.

Finální (řádná) polymerizace podle vynálezu může být jako součást způsobu podle vynálezu prováděna při použití uvedeného katalytického systému a rovněž při použití nepřechistěného polymerizačního rozpouštědla, odděleného ze suspenze po polymerizaci, jak bude dále popsáno. Polymerizační teplota se pohybuje v rozmezí od teploty okolí do 100 °C, výhodně 30 až 80 °C. Polymerizační tlak se pohybuje od atmosférického tlaku do 5,0 MPa. Při provádění polymerizace v přítomnosti vodíku je možno nastavit hodnotu molekulární hmotnosti na předem stanovenou hranici, niž by byla nepříznivě ovlivněna krystalická struktura výsledného polymeru.

Polymerizace podle vynálezu není omezena pouze na výrobu homopolymeru propylen, ale je použitelná pro široké rozmezí výroby blokových kopolymerů propylen a etylen a/nebo alfa-olefinů různých od propylen.

Suspenze, získaná po polymerizaci, se podle potřeby odplyní za účelem oddělení nerozpustného polymeru a polymerizačního rozpouštědla ze suspenze. Toto oddělení je možno provést pomocí odstředivého odlučovače, extrakční kolony s protiproudem vertikálního typu, hydrocyklonu atd. Polymerizační rozpouštědlo, oddělené ze suspenze, zahrnuje rozpustné polymery, oligomery propylen, malé množství nerozpustného polymeru a třetí složku tvořící polymerizační katalyzátor a další.

Část, popřípadě celé množství odděleného rozpouštědla se recyklizuje do polymerizačního stupně a opětně použije ve formě polymerizačního rozpouštědla, v závislosti na kvalitě výsledného polymeru.

Nerozpustný polymer, oddělený ze suspenze, může být na druhé straně sám o sobě neutralizován k získání produktu, popřípadě může být ve stupni čištění smíšen s čistícím rozpouštědlem, jako je polymerizační rozpouštědlo, alkohol atd., čímž se získá požadovaný produkt.

V závislosti na připojených obrázcích 1 a 2 bude dále popsáno zařízení k provádění způsobu podle vynálezu, ve kterém je polymerizační rozpouštědlo, oddělené ze suspenze, zcela recyklizováno a opětně použito bez čištění. Je nutno však zdůraznit, že předpokládaný vynález není tímto příkladem nijak omezen.

Oba obrázky 1 a 2 představují kontinuální způsob polymerizace propylenu ve kterém je polymerizační rozpouštědlo zcela recyklováno a opětně použito.

Obr. 1 znázorňuje případ, při kterém se v polymerizačním stupni použije inertní uhlovodík, jako je hexan, heptan atd. jako polymerizační rozpouštědlo.

Do reakční nádoby 1, opatřené míchadlem, se potrubím 1 přivádí inertní uhlovodík, jako je n-hexan nebo n-heptan; potrubím 2 se přivádí organická sloučenina hliníku, jako je diethylhliníchlorid, potrubím 3 sloučenina chloridu titanitého a potrubím 4 se přivádí třetí složka. Při udržování reakční nádoby 1 na požadované teplotě se za míchání přivádí potrubím 5 propylen a v případě potřeby se přivádí potrubím 6 rovněž vodík v požadovaném množství, čímž se vytváří předběžný polymer propylenu a vzniká tak katalytický systém podle vynálezu. Tento postup může být prováděn kontinuálně nebo diskontinuálně.

Katalytický systém je doprovázen čerpadlem 8 do polymerizační nádoby 2, opatřené míchadlem a zařízením k odvádění polymerizačního tepla. Do této polymerizační nádoby se potrubím 10 přivádí vodík, potrubím 11 doplňkové rozpouštědlo, potrubím 12 propylen a v případě potřeby se potrubím 13 přivádí etylen a/nebo elfa-olefin rozdílný od propylenu pro výrobu řady kopolymerů. Doba zdržení v polymerizační nádobě 2 odpovídá rozmezí od 1 do 8 hodin. Koncentrace suspenze v polymerizační nádobě 2 se nastaví na hodnotu 50 hmotnostních % nebo nižší. V případě provádění blokové kopolymerizace kontinuálním způsobem je nutné použít dvě nebo více polymerizačních nádob v sériích a regulovat příslušné koncentrace vodíku a složení monomeru v těchto polymerizačních nádobách.

Výsledná suspenze je po polymerizaci odváděna z polymerizační nádoby 2 regulačním ventilem 14 do odpařovacího bubnu 15. Tato suspenze obsahuje rozpustný polymer, nerozpustný polymer, katalyzátor, inertní uhlovodík, propylen atd. Nezreagovaný propylen, oddělený v odpařovacím bubnu 15, je recyklován přes výměník tepla 16 do polymerizační nádoby 2. Suspenze je po oddělení nezreagovaného propylenu dopravována čerpadlem 40 do odstředivého separátoru 17, ve kterém je dělena na vlhký koláč nerozpustného polymeru, obsahujícího malé množství rozpouštědla a rozpouštědlo, obsahující katalyzátor a rozpustný polymer.

Toto rozpouštědlo, obsahující katalyzátor a rozpustný polymer, je recyklováno čerpadlem 19 potrubím 18 do polymerizační nádoby 2, přičemž je v případě potřeby část tohoto rozpouštědla odvedena potrubím 20 vně systému. Vlhký koláč je naproti tomu přiveden do styku se zahřátým dusíkem, vysušen proudem plynu v potrubí 21 a veden do cyklonu 22, ve kterém se nerozpustný polymer oddělí ve formě prášku. Proud plynného dusíku, obsahující rozpouštědlo, je veden potrubím 23 do skrubru 24, kde dochází ke styku v protiproudu s rozpouštědlem, ochlazeným v tepelném výměníku 25. Získané rozpouštědlo se vrací do polymerizační nádoby 2.

Vzhledem k tomu, že polypropylenový prášek, oddělený v cyklonu 22, obsahuje zbylý aktivní katalyzátor, je dále zpracován a stabilizován ve stabilizační nádobě 26 ve které je uváděn do styku stabilizátorem, přiváděným potrubím 27, například epoxidem, alkoholem, vodou a podobně. Protože polypropylenový prášek obsahuje stopy stabilizátoru a jeho reakčního produktu nebo stopy rozpouštědla, je dále veden do fluidního sušiče 28, zde dostatečně vysušen, veden potrubím 29 a oddělen jako finální produkt.

Fluidizující zahřátý plynný dusík, použitý ve fluidním sušiči 28 je před použitím vyčištěn ve skrubru 30 a následně zahřát v tepelném výměníku 31. Neutralizační činidlo, jako je vodný roztok hydroxidu draselného, je veden potrubím 32 do skrubru ve kterém je plynný dusík po opuštění fluidního sušiče 28 neutralizován pro recyklaci.

Obr. 2 znázorňuje případ, kdy se jako polymerizační rozpouštědlo použije zkapalněný propylen.

Do reakční nádoby 7, opatřené míchadlem, se přivede inertní uhlovodík, jako je n-hexan nebo n-heptan potrubím 1, potrubím 2' organická sloučenina hliníku, jako je chlorid dietylhliníku, potrubím 3 sloučenina chloridu titanitého a v případě potřeby potrubím 4 třetí složka. Při udržování obsahu na předem stanovené teplotě a za míchání, se potrubím 5 přivádí propylen a v případě potřeby vodík potrubím, 6, obe v požadovaném množství k vytvoření předběžného polymeru propylenu, za vzniku katalytického systému. Tento postup může být prováděn kontinuálně nebo diskontinuálně.

Katalytický systém se vede pomocí čerpadla 8 do polymerizační nádoby 9, opatřené míchadlem a zařízením pro odvádění polymerizačního reakčního tepla. Do této polymerizační nádoby 9 je potrubím 10 přiváděn vodík pro regulaci molekulové hmotnosti, doplňkový zkapalněný propylen potrubím 12 a v případě potřeby etylen a/nebo alfa-olefin různý od propylenu k výrobě řady kopolymerů, potrubím 13.

Doba zdržení uvnitř polymerizační nádoby 9 se pohybuje v rozmezí od jedné do 8 hodin.

Koncentrace suspenze uvnitř polymerizační nádoby 9 je určována tak, aby odpovídala 65 hmot. % nebo méně.

V případě výroby blokových kopolymerů kontinuálním způsobem je nezbytné zařazení dvou nebo více polymerizačních nádob 9 do série a regulace koncentrace vodíku a složení monomeru v odpovídajících polymerizačních nádobách. Polymerizační suspenze se odvádí z polymerizační nádoby 9 pomocí regulačního ventilu 14 do hydrocyklonu 31. Současně se vyčištěný zkapalněný propylen vede potrubím 34 do hydrocyklonu 31 a proud zkapalněného propylenu, obsahujícího většinu organické sloučeniny hliníku a rozpustný polymer, se odvádí z horní části cyklonu.

Z dolní části cyklonu se odvádí proud polypropylenu, obsahující malé množství zkapalněného propylenu. Proud zkapalněného propylenu, odváděný z horní části se vede zpět do polymerizační nádoby 9 pomocí čerpadla 35. Část proudu může být odváděna potrubím 36. Naproti tomu se proud polypropylenu, obsahující malé množství zkapalněného propylenu, odváděný ze spodní části cyklonu, zahřívá a suší v tepelném výměníku 37 a vede do cyklonu 38. Plynný propylen, oddělený v cyklonu se stlačuje a zkapalňuje pomocí kompresoru 39 a vrací do polymerizační nádoby 9.

Polypropylenový prášek, vysušený v cyklonu 38 se stabilizuje stejným způsobem, jako bylo znázorněno na obrázku 1, čímž se získá požadovaný produkt.

Ekonomičnost předkládaného vynálezu spočívá v tom, že se podíl vytvořeného amorfního polypropylenu nezvyšuje ani v případě recyklizace a opětného použití nečištěného rozpouštědla, odděleného ze suspenze po polymerizaci. Podle předkládaného vynálezu je tedy možno zajistit úplný recyklizační postup polymerizačního rozpouštědla a snížit náklady na čištění rozpouštědla a tím značně snížit výrobní náklady polypropylenu. Úplná recyklizace polymerizačního rozpouštědla bez čištění umožňuje dále snížit množství organické sloučeniny hliníku, použité jako složky polymerizačního katalyzátoru.

Způsob výroby podle předkládaného vynálezu bude dále objasněn formou příkladů, porovnávacích příkladů a referenčních příkladů. Referenční příklady se vztahují na výrobní příklady v případě použití přečištěného rozpouštědla. Hodnoty, uvedené v příkladech, porovnávacích příkladech a referenčních příkladech, jsou následující:

tvorba předběžného polymeru při zpracování katalyzátoru před polymerizací: množství (předběžného) polymeru, vytvořeného (g) na g sloučeniny chloridu titanitého (v dalším popisu často označovaném pouze jako sloučenina), je vyjádřeno v termínech „g/g-sloučeniny“. Hodnota odpovídá hodnotě, získané v odděleném příkladu.

Množství vytvořeného polymeru: vyjádřeno množstvím vytvořeného polymeru (g), nerozpustného v polymerizačním rozpouštědle.

Výtěžek vytvořeného polymeru: vyjádřen výtěžkem nerozpustného polymeru (g) na g sloučeniny chloridu titanitého, získaným odečtením předběžného polymeru od celkového množství polymeru.

Podíl vytvořeného rozpustného polymeru (dále zkracován jako podíl vytvořeného APP): v případě polymerizace, používající inertní uhlovodík, například hexan, je podíl vyjádřen podílem polymeru, rozpustného v inertním uhlovodíku po polymerizaci, vzhledem k celkovému množství vytvořeného polymeru (rozpuštěný polymer plus nerozpustný polymer), a v případě polymerizace ve zkapalněném propylenu je to podíl polymeru, rozpustného v hexanu, vztažený na celkové množství vytvořeného polymeru, získaného extrakcí rozpustného polymeru z nerozpustného pomocí extraktoru typu Kumagawa n-hexanem za varu pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin, přičemž se podíl vypočítá z výsledné hodnoty extrakce. Při výpočtu vytvořeného APP odpovídá rozpustný polymer polymeru, získanému odečtením rozpustného polymeru, obsaženého v opětně použitém rozpouštědle, od celkového množství rozpustného polymeru.

MFI: index toku taveniny (g/10 minut) podle ASTM-D 1238-70

Sypná hmotnost: hustota prášku nerozpustného polymeru

Modul v ohybu: podle ASTM-790-70

Pevnost v tahu: podle ASTM-638-68

Tvrdost: podle ASTM-785-65

Příprava sloučeniny chloridu titanitého (a) použité v následujících příkladech:

2,7 l n-hexanu a 0,69 l TiCl_4 bylo vpraveno do reaktoru o objemu 15 l, opatřeného míchadlem frekvence otáčení: 200 min^{-1} , jehož vnitřek byl udržován v atmosféře dusíku a ochlazen na 0°C . Následně bylo po dobu 4 hodin při 0°C přidáváno 3,4 l n-hexanu a 0,78 l chloridu dietylhliníku (dále označovaného jako DEAC) a probíhala reakce za míchání po dobu jedné hodiny při teplotě 65°C , načež byla reakční směs ochlazena na teplotu okolí a ponechána v klidu. Výsledná kapalná fáze v podobě horní vrstvy byla oddělena a pevná fáze ve formě usazené vrstvy promyta pětkrát hexanem. Následně bylo ponecháno reagovat 9,8 l hexanu a 1,37 l diisooetyléteru za míchání s pevným podílem při teplotě 35°C po dobu 100 minut, načež byla reakční směs ponechána v klidu a kapalný supernatant oddělen, čímž se získala druhá sraženina, která byla následně promyta hexanem.

K této sraženině bylo dále po dobu 60 minut přidáváno 3,9 l hexanu a 1,0 l TiCl_4 , načež byla reakční směs míchána při 65°C po dobu 2 hodin, ponechána stát a následně byl oddělen kapalný supernatant, čímž se získala třetí sraženina, která byla následně promyta hexanem a vysušena za sníženého tlaku, čímž se získala sloučenina chloridu titanitého (1 kg).

Referenční příklad 1

1. Katalytický systém.

Do polymerizační nádoby o objemu 6 l a vybavené míchadlem a vyčištěné plynným dusíkem, bylo přivedeno 0,8 l vyčištěného n-hexanu, 0,20 DEAC a uvedená sloučenina chloridu titanitého (a) (0,123 g), čímž se získala směs kapalného katalyzátoru. Následně byl k reakční směsi přiveden propylen a obsahy byly vystaveny zpracování k získání předběžného polymeru za míchání a při teplotě 50°C za celkového tlaku $1,0 \text{ kg/cm}^2$ a při době zdržení 30 minut, čímž se získal propylenový polymer (předběžný polymer) ($7,2 \text{ g/g-sloučeniny}$).

2. Polymerizace

Ke katalytickému systému, získanému uvedeným postupem, byly přidány 2,2 l přečištěného n-hexanu jako polymerizační rozpouštědlo, 0,48 g DEAC a 780 ml vodíku a teplota byla zvýšena na 70 °C. Následně byl přiveden propylen a polymerizace propylenu prováděna při teplotě 80 °C za celkového tlaku 8 kg/cm² a při reakční době 4 hodin. Podmínky polymerizace a výsledky polymerizace jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklady 1 až 3

1. Zpracování k získání předběžného polymeru bylo prováděno stejným způsobem jako v referenčním příkladu 1 a za podobných podmínek, jako jsou uvedeny v tabulce 1, čímž se získal katalytický systém.

2. Polymerizace propylenu byla prováděna stejným způsobem jako v referenčním příkladu 1 a za podmínek, uvedených v tabulce 1 s tím rozdílem, že odpovídající hexany, získané odstraněním nerozpustného polymeru ze suspenze po polymerizaci, uvedené v předchozím referenčním příkladu 1 nebo příkladu 1 nebo 2, byly opět použity jako polymerizační rozpouštědla pro katalytický systém, získaný uvedeným postupem, jak je uvedeno v tabulce 1. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Porovnávací příklad 1

1. Katalytický systém byl získán přípravou katalytické kapalně směsi postupem, uvedeným v příkladu 1 a jak je uvedeno v tabulce 1 s tím rozdílem, že nebylo provedeno zpracování k vytvoření předběžného polymeru.

2. Polymerizace propylenu byla prováděna stejným způsobem jako v příkladu 1 a za stejných podmínek, jako jsou uvedeny v tabulce 1 s tím rozdílem, že byl po přípravě katalytického systému popsáním způsobem, nerozpustný polymer odstraněn ze suspenze, získané po polymerizaci podle příkladu 3 a takto oddělený výsledný hexan byl opět použit jako polymerizační rozpouštědlo pro katalytický systém, získaný popsáním postupem. Výsledky a podmínky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 4

1. Zpracování k vytvoření předběžného polymeru (0,5 g/g-sloučeniny) bylo prováděno postupem, popsáním v příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo pozměněno množství vodíku a podmínky přivádění propylenu. Tímto způsobem se získal katalytický systém.

2. Polymerizace propylenu byla prováděna stejným způsobem jako v příkladu 1 a za podmínek, uvedených v tabulce 1 s tím rozdílem, že byl nerozpustný polymer odstraněn ze suspenze, získané po polymerizaci podle porovnávacího příkladu 1 a takto oddělený výsledný hexan byl opět použit ve formě polymerizačního rozpouštědla pro katalytický systém, získaný uvedeným postupem a specifikovaný v tabulce 1. Podmínky reakce a získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Hodnoty, uvedené v tabulce 1 demonstrují, že pokud je nerozpustný polymer odstraněn ze suspenze, získané po polymerizaci a výsledný hexan, oddělený takovýmto způsobem je opět použit ve formě polymerizačního katalyzátoru, zabraňuje tvorba předběžného polymeru v katalytickém systému zvýšení obsahu vytvořeného APP.

T a b u l k a 1

Příklad	Katalytická kapalná směs					Katalytický systém				Podmínky tvorby předběžného polymeru			předběžně vytvořený polymer g/g směsi
	Přečištěný n-hexan	DEAC	sloučenina	H ₂	teplota °C	tlak MPa	dobu min.	předběžně vytvořený polymer g/g směsi	předběžně vytvořený polymer g/g směsi	předběžně vytvořený polymer g/g směsi	předběžně vytvořený polymer g/g směsi	předběžně vytvořený polymer g/g směsi	předběžně vytvořený polymer g/g směsi
ref. př. 1	0,8	0,20	0,123	0	50	0,1	30	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
příklad 1	0,8	0,20	0,120	0	50	0,1	30	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
příklad 2	0,8	0,20	0,122	0	50	0,1	60	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
příklad 3	0,8	0,20	0,121	0,1	50	0,1	10	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
porovnávací příklad 1	0,8	0,20	0,120			žádná tvorba							
příklad 4	0,8	0,20	0,120	0,05	50	+2	30	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Pokračování tabulky 1

Příklad	Polymerizační podmínky			H ₂	tepl.	tlak	dobu	Výsledky polymerizace				Sypná hmot.
	Rozpouštědlo	DEAC						Polypropylen vytvoř. množ.+1	Obsah Výtěž. vytvoř. App	MPI		
	n-hexan	1	g	Nl	°C	MPa	min.	g	g/g-slou- čeniny	%	g/10 min.	g/ml
Ref. příklad 1	vyčištěné	2,2	0,48	780	70	0,8	240	575	4 675	0,93	8,6	0,49
Příklad 1	oddělené od suspenze podle př. ref. 1 a opětne použité	2,2	+3)	800	70	0,8	240	568	4 733	0,89	9,3	0,48
Příklad 2	oddělené od suspenze podle př. 1 a opětne použité	2,2	+3)	800	70	0,8	240	576	4 721	0,95	9,0	0,49
Příklad 3	oddělené od suspenze podle př. 2 a opětne použité	2,2	+3)	830	70	0,8	240	577	4 769	0,92	9,7	0,48
Porov. př. 1	oddělené od suspenze podle př. 3 a opětne použité	2,2	+3)	850	70	0,8	240	557	4 642	3,20	10,4	0,42
Příklad 4	oddělené ze por. př. 1 a opětne použité	2,2	+3)	840	70	0,8	240	563	4 692	0,90	10,0	0,47

+1 Výtěžek práškového polypropylenu na g sloučeniny chloridu titanitého (kromě předběžného polymeru; ten je uveden v následujících tabulkách).

+2 60 mg propylenu bylo přiváděno po dobu 30 minut.

+3 Obsažen v opětne použitém rozpouštědle (platí pro následující tabulky).

Referenční příklad 2

1. Zpracování pro přípravu předběžného polymeru v katalyzátoru nebylo prováděno.

2. 3,0 l přečištěného n-hexanu, 0,68 g DEAC a sloučenina chloridu titanitého (a) (0,122 g) byly přivedeny do reaktoru o obsahu 6 l a opatřeného míchadlem a vypláchnutého plynným dusíkem. Reakční směs byla míchána, načež bylo přivedeno 800 ml vodíku a teplota zvýšena na 70 °C. Následně byl přidán propylen a probíhala polymerizace propylenů za celkového tlaku 0,8 MPa, při 80 °C a při reakční době 4 hodiny. Polymerizační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Porovnávací příklady 2 a 3

1. Kapalná směs katalyzátoru byla připravena stejným postupem, jako v příkladu 1 a jak je uvedeno v tabulce 2, přičemž bylo zpracováno k tvorbě předběžného polymeru vypuštěno.

2. Po přípravě uvedené kapalně katalytické směsi byla polymerizace propylenů prováděna stejným způsobem jako v příkladu 1 a za podmínek, uvedených v tabulce 2 s tím rozdílem, že hexan, oddělený ze suspenze podle referenčního příkladu 2 a hexan, oddělený ze suspenze podle porovnávacího příkladu 2 byly opět použity jako polymerizační rozpouštědlo v porovnávacím příkladu 2 a porovnávacím příkladu 3 (viz tabulku 2). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 ukazuje, že v případě, kdy bylo rozpouštědlo po polymerizaci opět použito jako polymerizační rozpouštědlo, bez přečištění, zůstal výtěžek nerozpustného polymeru (polypropylenů) na g sloučeniny chloridu titanitého na stejné hodnotě, tj. nezměněn, avšak obsah vytvořeného rozpustného polymeru (obsah vytvořeného APP) se značně zvýšil. To dokazuje totiž, že opětné použití rozpouštědla po polymerizaci bez přečištění, není zdaleka praktické.

T a b u l k a 2

Příklad	Směs kapalného katalyzátoru			Tvorba předběžného polymeru
	přečištěný n-hexan	DEAC	sloučenina	
	l	g	g	
Referenční příklad 2	-	-	0,122	žádný
Porovnávací příklad 2	0,8	0,20	0,125	žádný
Porovnávací příklad 3	0,7	0,20	0,120	žádný

Tabulka 2 (pokračování)

Podmínky polymerizace					Výsledky polymerizace							
Příklad	Rozpouštědlo	DEAC	H ₂	Tepl.	Tlak	Doba	Polypropylen	Obash	MFI	Sypná		
	n-hexan	1	g	°C	MPa	min	vytvořené množství g	výtěžek +1 g/g slou- čeniny	vytvoře- ného APP min.	hmotnost g/ml		
Ref. př. 2	přečištěný	3,0	0,68	800	70	0,8	240	570	4 672	1,23	9,5	0,47
Porovnávací příklad 2	odděleno od suspenze podle ref. př. 2 a opět použito	2,2	+3	750	70	0,8	240	568	4 544	3,40	7,8	0,40
Porovnávací příklad 3	odděleno od suspenze podle porovnávacího př. 2 a opět použito	2,3	+3	780	70	0,8	240	560	4 667	6,72	9,2	0,37

Referenční příklad 3

1. Zpracování za účelem tvorby předběžného polymeru (7,2 g/g-sloučeniny) bylo provedeno stejným způsobem, jako v příkladu 1 a za stejných podmínek, uvedených v tabulce 3, čímž byl získán katalytický systém.

2. Při použití tohoto katalytického systému byla prováděna polymerizace propylenu postupem, uvedeným v referenčním příkladu 1. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Porovnávací příklad 4

1. Byla připravena podobná kapalná katalytická směs jako v příkladu 1 a zpracování pro vytvoření předběžného polymeru bylo prováděno při změnách podmínek přívodu propylenu tak, aby se získala hodnota 0,05 g/g-sloučeniny, mimo rozsah daný předkládaným vynálezem a takovýmto způsobem byl připraven katalytický systém.

2. Polymerizace propylenu byla prováděna stejným způsobem, jako v příkladu 1 za podobných podmínek s tím rozdílem, že byl jako polymerizační rozpouštědlo pro uvedeným způsobem získaný katalytický systém použit hexan, získaný odstraněním nerozpustného polymeru ze suspenze po polymerizaci postupem, uvedeným v referenčním příkladu 3. Reakční podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 3 ukazuje, že i v případě provádění zpracování za účelem tvorby předběžného polymeru, jsou dosažené výsledky nepříznivé v důsledku značného zvýšení obsahu APP, pokud množství předběžného polymeru vybočuje z rozsahu, daného předkládaným vynálezem.

Referenční příklad 4

1. Zpracování pro získání předběžného polymeru bylo prováděno stejným způsobem jako v referenčním příkladu 3, příkladu 1 atd., za podmínek, uvedených v tabulce 3 tak, aby se získal katalytický systém při hodnotě 9,1 g/g-sloučeniny.

2. Referenční příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že při použití uvedeným způsobem získaného katalytického systému byla prováděna polymerizace při použití směsi propylenu s etylenem, při teplotě 60 °C a při množství vodíku 870 l, čímž se získal nepravidelný propylen-etylenový kopolymer (obsah etylenu: 2,4 hmotnostní %). Reakční podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 5

1. Zpracování za účelem přípravy předběžného polymeru bylo prováděno stejným způsobem jako v referenčním příkladu 4, příkladu 1, atd., k získání hodnoty 3,1 g/g-sloučeniny, čímž se získal katalytický systém.

2. Referenční příklad byl opakován s tím rozdílem, že hexan byl získaný odstraněním nerozpustného polymeru ze suspenze po polymerizaci podle referenčního příkladu 4 k získání náhodného propylen-etylenového kopolymeru (etylenový obsah: 2,6 hmotnostních %). Reakční podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Jak je patrné z tabulky 3, obsah vytvořeného APP se při provádění způsobu podle předkládaného vynálezu nezvýší ani v případě kopolymerizace.

T a b u l k a 3

Příklad	Katalytický systém									
	Směs kapalného katalyzátoru					Podmínky tvorby předběžného katalyzátoru				
	přečištěný n-hexan	DEAC	sloučenina	H ₂	tepl.	tlak	dobu	vytvořený předběžný polymer		
	l	g	g	Nl	°C	MPa	min	g/g-sloučeniny		
Ref. př. 3	0,8	0,20	0,115	0,05	50	0,1	30	7,2		
Porovnávací příklad 4	0,8	0,20	0,123	0	50	+4	60	0,05		
Ref. př. 4	0,8	0,20	0,117	0,04	60	0,1	30	9,1		
Příklad 5	0,8	0,20	0,124	0,05	50	0,1	10	3,1		

Tabulka 3 (pokračování)

Podmínky polymerace					Výsledky polymerace						
Příklad	Rozpouštědlo	DEAC	H ₂	tepl.	tlak	dobu	Polypropylen vytvořené množství	Obsah vytvo- řeného APP	MFI	Sypná hmotnost	
	n-hexan	l	g	°C	MPa	min.	g	g/g-slou- čeniny %	g/10 min.	g/ml	
Ref. př. 3	přečištěné	2,2	0,48	70	0,8	240	538	4 680	0,87	8,9	0,46
Porov. př. 4	oddělené ze suspenze podle ref. př. 3 a znovu pou- žité	2,2 +3	750	70	0,8	240	571	4 640	3,25	8,3	0,42
Ref. př. 4	přečištěné	2,2	0,48	60	0,8	240	523	4 470	4,25	7,6	0,40
Příklad 5	oddělené ze suspenze podle ref. př. 4 a znovu pou- žité	2,2 +3	890	60	0,8	240	565	4 560	3,84	8,9	0,38

+4 60 ml propylenu je přiváděno po dobu 60 minut

Referenční příklad 5

1. 20 ml přečištěného n-hexanu, 0,278 g DEAC a 0,048 g sloučeniny chloridu titanitého (a) bylo smíšeno v reaktoru o obsahu 100 ml, opatřeném míchadlem a promytém plynným dusíkem, čímž se získala kapalná katalytická směs. Po zvýšení teploty na 60 °C byl přiváděn propylen do celkového tlaku 1,0 MPa, načež bylo prováděno zpracování k získání předběžného polymeru po dobu 30 minut, až bylo dosaženo hodnoty 9,2 g/g-sloučeniny. Uvedeným postupem byl získán katalytický systém.

2. Přečištěný zkapalněný propylen (1 600 g) byl přiveden do polymerizační nádoby o obsahu 5 litrů, opatřené míchadlem a promyté plynným dusíkem, načež bylo přidáno 98 ml vodíku a dále 0,274 g DEAC a uvedeným postupem získaný katalytický systém a prováděna polymerizace při teplotě 70 °C po dobu 3 hodin. Reakční podmínky a získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Příklady 6 až 8 a porovnávací příklad 5

1. Zpracování k získání předběžného polymeru bylo prováděno postupem, uvedeným v referenčním příkladu 5 za reakčních podmínek, popsaných v tabulce 4. (V porovnávacím příkladu 5 byla připravena pouze katalytická kapalná směs, aniž by bylo prováděno zpracování).

2. Polymerizace byla prováděna postupem, uvedeným v referenčním příkladu 5 - 2 s tím rozdílem, že namísto zkapalněného propylenu podle referenčního příkladu 5 - 2, byly opět použity příslušné smíšené kapaliny přečištěného zkapalněného propylenu s odpovídajícími zkapalněnými propyleny, získanými odstraněním nerozpustného polymeru ze suspenze po polymerizaci podle předchozího referenčního příkladu 5, příkladu 6, příkladu 7 nebo porovnávacího příkladu 5, ve formě polymerizačního rozpouštědla pro katalytický systém, získaný popsáním způsobem, jak je uvedeno v tabulce 4, a nebyl přidán DEAC (ale pouze v případě porovnávacího příkladu 5 byla kapalná katalytická směs použita samotná jako katalytický systém). Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Jak je patrné z tabulky 4, pokud se zpracování k získání předběžného polymeru v katalyzátoru provádí způsobem podle předkládaného vynálezu, obsah extrahovaného APP, to znamená obsah vytvořeného APP nezvyšuje, avšak v případech, kdy se zpracování provádí jiným způsobem, jak je popsáno v porovnávacím příkladu 5, obsah vytvořeného APP se zvýší.

Tabulka 4

Příklad	Katalytický systém									
	Směs kapalného katalyzátoru			Podmínky tvorby předběžného polymeru			vytvořený předběžný polymer			
	přečištěný n-hexan	DEAC	sloučenina	H ₂	tep.	tlak	dobu			
	l	g	mg	Nl	°C	MPa	min.	g/g-sloučeniny		
Referenční příklad 5	20	0,278	48	0	60	0,1	30	9,2		
Příklad 6	20	0,280	49	0	60	0,1	30	9,2		
Příklad 7	20	0,280	47	0,03	50	0,1	10	2,5		
Porovnávací příklad 5	20	0,280	50				žádný			
Příklad 8	20	0,280	50	0,04	50	0,3	60	5,2		

Tabulka 4 (pokračování)

Příklad	Polymerizační podmínky		Výsledky polymerizace									
	Propylen		DEAC	H ₂	tepl.	tlak	dobu	vytvořené množství	Polypropylen výtěžek +1	obsah vytvořeného App	MFI	Sypná hmotnost
	g	g	g	Nl	°C	MPa	min.	g	g/g-sloučeniny	%	g/10 min.	g/ml
Ref. př. 5	1 600	0	0,274	980	70	3,2	180	578	12 050	0,31	4,6	0,53
Příklad 6	815	oddělený od suspenze podle příkladu 5 a znovu použitý 785	+3	980	70	3,2	180	593	12 105	0,25	3,8	0,52
Příklad 7	810	oddělený od suspenze podle př. 6 a znovu použitý 790	+3	970	70	3,2	180	563	11 986	0,34	3,6	0,54
Porovn. př. 5	815	oddělený od suspenze podle př. 7 a znovu použitý 785	+3	980	70	3,2	180	600	11 997	2,54	3,5	0,51
Příklad 8	813	oddělený od suspenze podle por. př. 5 a znovu použitý 782	+3	980	70	3,2	180	604	12 076	0,32	4,2	0,53

+5 fáze zkapalněného propylenu po polymerizaci podle předchozího příkladu byla znovu použita.

Referenční příklad 6

1. Zpracování k získání předběžného polymeru nebylo provedeno.

2. 1 600 g přečištěného zkapalněného propylenu bylo přivedeno do polymerizační nádoby o obsahu 5 l, promyté plynným dusíkem, načež bylo přidáno 0,552 g DEAC a 0,050 g sloučeniny chloridu titanitého (a) a 960 Nml vodíku. Následovala polymerizace propylenu za teploty 70 °C a reakční doby 180 minut. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Porovnávací příklady 6 a 7

1. 20 ml přečištěného n-hexanu, 0,281 DEAC a určité množství sloučeniny chloridu titanitého (a) (uvedené v tabulce 5), bylo přivedeno do reaktoru o obsahu 100 ml, opatřeného míchadlem a promytého plynným dusíkem, k přípravě kapalně katalytické směsi, přičemž nebylo prováděno zpracování k vytvoření předběžného polymeru.

2. Polymerizace propylenu byla prováděna stejným způsobem, jak bylo popsáno v referenčním příkladu 6 a za reakčních podmínek, uvedených v tabulce 5 s tím rozdílem, že namísto přečištěného zkapalněného propylenu podle referenčního příkladu 6 - 2, byly opětně použity odpovídající kapalně směsi přečištěného zkapalněného propylenu s odpovídajícími zkapalněnými propylenovými fázemi po polymerizaci podle předchozího referenčního příkladu 6 (v případě porovnávacího příkladu 6) nebo porovnávacího příkladu 6 (v případě porovnávacího příkladu 7), jak je uvedeno v tabulce 5, přičemž nebyl použit DEAC.

T a b u l k a 5

Příklad	Směs kapalného katalyzátoru			Tvorba předběžného polymeru
	Přečištěný n-hexan	DEAC	Sloučenina	
	l	g	mg	
Referenční př. 6			50	žádný
Porovnávací př. 6	20	0,281	53	žádný
Porovnávací př. 7	20	0,281	51	žádný

T a b u l k a 5 (pokračování)

Příklad	Polymerizační podmínky			Výsledky polymerizace						
	přečištěný	znovu použitý	DEAC	H ₂	tepl.	dobu	Polypropylen vytvo- řený množ- ství	Obsah vytvo- řeného APP	MFI	Sypná hmotnost
	g	g	g	Nl	°C	min.	g	g/g-slou- čeniny	g/10 min.	g/ml
Ref. př. 6	1 600	0	0,552	960	70	180	605	12 100	0,52	3,7
Porovnávací příklad 6	813	oddělený od suspenze podle ref. př. 6 a znovu použitý 787	+3	940	70	180	627	11 830	2,41	4,0
Porovnávací příklad 7	830	oddělený od suspenze podle porovnávacího př. 6 a znovu použitý 770	+3	980	70	180	610	11 954	3,95	4,2
										0,43

Příprava sloučeniny chloridu titanitého (b), použité v následujících příkladech:

12,16 g bezvodého $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 27,84 g bezvodého AlCl_3 bylo rozemleto v kulovém mlýně při 200 °C po dobu 24 hodin. Následně bylo přidáno 13,3 ml etylbenzoátu a 6,6 ml SiCl_4 a mletí pokračovalo po dobu 48 hodin. Výsledný mletý produkt (40 g) a 250 ml TiCl_4 bylo ponecháno reagovat v reaktoru, opatřeném míchadlem při 80 °C po dobu 3 hodin. Výsledný produkt byl pětkrát promyt přečištěným n-hexanem (300 ml) a vysušen, čímž se získalo 42 g sloučeniny chloridu titanitého (b).

Referenční příklad 7

1. Zpracování pro získání předběžného polymeru v katalyzátoru nebylo prováděno.

2. Do polymerizační nádoby o obsahu 5 l a opatřené míchadlem a promyté plynným dusíkem, bylo v následujícím pořadí přivedeno 2,5 l přečištěného n-hexanu, 5 mmol triethylhliníku, 0,5 mmol metyl-p-toluylátu a 64 mg sloučeniny chloridu titanitého (b) a 0,37 mmol metyl-p-toluylátu. Následně bylo přidáno 600 Nml vodíku a polymerizace propylenu byla prováděna při teplotě 70 °C, tlaku 0,8 MPa a po dobu 2 hodin. Výtěžek: 6 530 g/g-sloučeniny. Obsah vytvořeného APP: 3,4 %.

P ř í k l a d 9

1. Do polymerizační nádoby o obsahu 5 litrů a opatřené míchadlem a promyté plynným dusíkem, bylo v následujícím pořadí přivedeno 1,0 l přečištěného n-hexanu, 0,3 mmol metyl-p-toluylátu, 59 mg sloučeniny chloridu titanitého (b) a 0,2 mmol metyl-p-toluylátu, za účelem přípravy kapalně katalytické směsi, načež bylo provedeno zpracování za účelem vytvoření předběžného polymeru (156 g/g-sloučeniny) při teplotě 30 °C, celkovém tlaku 1,0 kg/cm² a při reakční době 10 minut, čímž se získal katalytický systém.

2. K tomuto katalytickému systému bylo přidáno 1,3 l hexanové fáze, získané po polymerizaci podle referenčního příkladu 7 - 2. Následně bylo přivedeno 600 Nml vodíku a byla prováděna polymerizace propylenu při teplotě 70 °C, tlaku 0,8 MPa a reakční době 2 hodin. Výtěžek: 6 580 g/g-sloučeniny. Obsah vytvořeného APP: 3,6 %.

Porovnávací příklad 8

1. Kapalná katalytická směs byla připravena postupem, uvedeným v příkladu 9, přičemž nebyl prováděn postup přípravy předběžného polymeru.

2. Příklad 9 byl opakován s tím rozdílem, že byla pro katalyzátorovou kapalinu použita hexanová fáze (1,3 l), získaná po podobné polymerizaci, jako je popsána v referenčním příkladu 7 - 2. Výtěžek: 6 475 g/g-sloučeniny. Obsah vytvořeného APP: 7,8 %.

P ř í k l a d 10

Homopolymerizace propylenu byla prováděna při použití kontinuálního zařízení, uvedeném na obr. 1.

Do reakční nádoby o obsahu 100 l 1, opatřené míchadlem, byl potrubím 1 přiváděn přečištěný n-hexan v množství 30 kg/hodinu, dále potrubím 2 chlorid dietylhliníku (180 g/h) a potrubím 3 sloučenina chloridu titanitého (a) (91 g/h). Zpracování k získání předběžného polymeru (7 g/g-sloučeniny) bylo prováděno za míchání a teploty 50 °C. Přitom byl potrubím 2 přiváděn propylen a potrubím 4 vodík tak, aby koncentrace vodíku v plynné fázi v reakční nádobě 1 činila 4,0 objemových %. Uvedený způsob sloužil ke kontinuální přípravě katalytického systému.

Do polymerizační nádoby 2 o obsahu 30 m^3 byl z reakční nádoby 7 přiváděn pomocí čerpadla 8 katalyzátor, dále potrubím 10 vodík do koncentrace vodíku v plynné fázi 2,5 obj. %, potrubím 12 propylen, potrubím 18 katalyzátor a n-hexan (1 596 kg/h), obsahující rozpustný polymer, určený k opětnému použití po polymerizační reakci, a n-hexan (570 kg/h), oddělený ve skrubru 24. Polymerizace byla prováděna při celkovém tlaku 2,0 MPa a teplotě 70°C . Výsledná suspenze, obsahující rozpustný polymer, nerozpustný polymer, katalyzátor, n-hexan, propylen, atd., byla odvedena z polymerizační nádoby 2 kontrolním regulačním ventilem 14 do odpařovacího bubnu 15.

Nezreagovaný polymer, oddělený v odpařovacím bubnu 15 byl recyklován tepelným výměníkem 16, do polymerizační nádoby 2. Polypropylenová suspenze byla po oddělení nezreagovaného propylenu přivedena čerpadlem 16 do odstředivého odlučovače 17, ve kterém byla suspenze rozdělena do vlhkého koláče nerozpustného polymeru (polypropylen) (1 000 kg/h) a n-hexanové fáze (600 kg/hodinu), která obsahovala rozpustný polymer (9 kg/hod), a n-hexan (1 596 kg/h), který obsahoval rozpustný polymer (23,9 kg/hodinu). Uvedený vlhký koláč byl přiveden do styku se zahřátým plynným dusíkem, vysušen v protiproudu v potrubí 21 a vysušen v cyklonu 22, čímž se získal vysušený práškový polypropylen. Posledně uvedený n-hexan byl recyklován čerpadlem 19 potrubím 18 do polymerizační nádoby 2, kde byl opět použít jako polymerizační rozpouštědlo.

Plynný dusík, obsahující n-hexan, oddělený v cyklonu 22, byl přiveden do skrubru 24 a výsledný n-hexan (570 kg/h) byl opět přiveden do polymerizační nádoby 2, kde byl opět použit pro polymerizaci. Polypropylenový prášek, obsahující n-hexan (30 kg/h), oddělený v cyklonu 22, byl přiveden do stabilizační nádoby 26, kde byl polypropylenový prášek stabilizován při 90°C parami propylenoxidu (265 g/h), přiváděnými potrubím 27. Práškový polypropylen byl po stabilizačním zpracování přiveden do fluidního sušiče 28, kde byly z prášku při teplotě 100°C odstraněny stopy těkavých látek. Potrubím 29 byl přiváděn práškový polypropylen (1 000 kg/h), obsahující 500 ppm n-hexanu.

Stabilizátot byl smíšen s polypropylenem a výsledná směs analyzována ve vztahu k fyzikálním vlastnostem (vzorek vyrobený vstřikováním). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Porovnávací příklad 9

Postup byl prováděn ze stejných podmínek, jaké byly popsány v příkladu 10 s tím rozdílem, že bylo do polymerizační nádoby 2 přímo přivedeno 180 g/h DEAC a 95 g/h sloučeniny chloridu titanitého (a), bez použití reakční nádoby 7 vybavené míchadlem, a koncentrace vodíku v plynné fázi byla nastavena v polymerizační nádobě 2 na hodnotu 2,0 %. Vyhodnocení fyzikálních vlastností výsledného polypropylenu bylo rovněž prováděno na vzorku vyrobeném vstřikováním. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Porovnávací příklad 10

Postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 10 s tím rozdílem, že do polymerizační nádoby 2 bylo přiváděno přímo 0,60 kg/h DEAC a 92 g/h sloučeniny chloridu titanitého (a), bez použití reakční nádoby 7 vybavené míchadlem, přičemž byl potrubím 11 přiváděn přečištěný n-hexan (2 166 kg/h) a potrubím 18 n-hexan, obsahující v katalyzátoru rozpustný polymer pro opětné použití. N-hexan, oddělený ve skrubru 24 nebyl recyklován do polymerizační nádoby 2. Zhodnocení fyzikálních vlastností výsledného polypropylenu bylo rovněž prováděno na vzorku vyrobeném vstřikováním. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

T a b u l k a 6

Příklad	Množství použité na 1 000 kg polypropylenu		Výtěžek +1 +6	Obsah vytvořeného APP		Analýza popela +7			MFI	Fyzikální vlastnosti materiálu		Fyzikální vlastnosti formovaného materiálu		Specifické vlastnosti během kontinuální polymerizace
	DEAC g	Hexan g		%	Al. ppm	Ti ppm	Cl ppm	g/10 min		modul v ohybu MPa	pevnost v tahu MPa	tvrdost	stupnice R	
Příklad 10	180	30	10 989	0,9	20	28	15	4,5	4,5	1 440,0	36,5	105		výtěžek: stabilizován
Porovnávací příklad 9	180	30	10 526	6,5	19	30	17	3,7	3,7	1 150,0	30,0	80		výtěžek: často značně snížen
Porovnávací příklad 10	800	2 166	10 869	1,3	36	25	24	4,3	4,3	1 430,0	36,3	106		

+6 průměrná hodnota během kontinuálního procesu po dobu 48 hodin

+7 podle fluorescenční metody rentgenovým zářením

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby propylenových polymerů homopolymerizací propylenu nebo kopolymerizací jeho směsi s jiným alfa-olefinem v přítomnosti katalytického systému, obsahujícího sloučeninu chloridu titanitého a organickou sloučeninu hliníku, s recyklizací a opětným použitím části nebo celého množství polymerizačního rozpouštědla, použitého při polymerizaci, bez přečištění a po oddělení propylenového polymeru v tomto rozpouštědle nerozpustného ze suspenze získané po polymerizaci, vyznačený tím, že se katalytický systém zpracuje tak, že se před polymerizací vytvoří 0,1 g nebo více propylenového polymeru na 1 g sloučeniny chloridu titanitého.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se množství propylenového polymeru pohybuje v rozmezí od 0,1 do 500 g na 1 g sloučeniny chloridu titanitého.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se zpracování provádí při teplotě od 10 do 80 °C po dobu od jedné minuty do 24 hodin.

2 výkresy

Obr. 1

