



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196269

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 08 05 75

(21) [PV 3248-75]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 31 03 75
(563679) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³

C 08 F 4/16

C 08 F 10/06

(72)

Autor vynálezu

KARAYANNIS NICHOLAS MARIOS, NAPERVILLE a
GRAMS HAROLD, GLEN ELLYN (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO (Sp. st. a.)

(54) Hnědá pevná směs

1

Vynález se týká nové hnědě zbarvené směsi obsahující β -chlorid titanitý, která je použitelná ve směsi s organohlinitou sloučeninou k polymeraci monomerů. Předmětem vynálezu je nová hnědá pevná směs, která je porézní, má velký povrch a obsahuje β -chlorid titanitý a malé množství organického donoru elektronů. Její směs s organohlinitou sloučeninou jsou vysoce aktivní a dají se použít pro polymeraci α -olefinů, zvláště propylenu, na krystalické polymerní produkty, za normálních podmínek pevné, s velkými výtěžky. Vedlejší nízkomolekulární a zejména amorfní polymerní (rozpuštěné) produkty vznikají v malých množstvích.

V souladu s vynálezem se zjistilo, že nový porézní hnědý materiál s velkým povrchem, obsahující β -krystalickou formu chloridu titanitého a menší množství organického donoru elektronů, například etheru, je při použití spolu s organohlinitou sloučeninou vysoce účinný při polymeraci α -olefinu, například propylenu. Tato hnědá pevná látka je při použití ve směsi s organohlinitou sloučeninou, zejména s dihydrokarbylaluminiumchloridem, pro polymeraci propylenu zvláště účinná vzhledem k tomu, že tyto směsi vykazují výjimečně vysoké polymerační rychlosti a vysoké výtěžky na katalyzátor a

2

ve srovnání s obchodním chloridem titanitým aktivovaným hliníkem způsobují vznik stejných nebo nižších množství rozpustných podílů (nízkomolekulárních a zejména amorfních polymerních složek). Katalytické směsi podle vynálezu mohou být dále modifikovány aditivami, která jsou schopna snížit rozpustný podíl na podstatně nižší úroveň, aniž by podstatně ovlivnila výtěžek, vztažený na katalyzátor. Navíc jsou tyto katalytické směsi, modifikované nebo nemodifikované, citlivé vůči vodíku, používanému jako přenašeč řetězce k řízení molekulové hmotnosti polymerního produktu, a dají se použít při polymeraci v suspenzi, v bloku nebo v parní fázi.

Katalytické směsi používané pro polymeraci α -olefinů, zejména propylenu, se posuzují nejméně ze dvou hledisek: z hlediska jejich aktivity a výtěžku vztaženého na katalyzátor a jejich schopnosti vytvářet vysoce krystalický polymerní produkt s minimem vedlejších nízkomolekulárních a zejména amorfních polymerních produktů. Zvyšování aktivity a výtěžku a snižování rozpustných podílů ovlivňuje mnoho různých faktorů. Jedním z nich je u katalytických směsí na bázi organohlinitých sloučenin a chloridu titanitého krystalická forma chloridu titanitého.

Jsou známy čtyři krystalické modifikace chloridu titaničitého: α , β , γ a δ a v literatuře jsou detailně uvedeny ohybové obrazce měřené práškovou metodou přinejmenším pro první tři modifikace. Při komerční polymeraci propylenu byly preferovány nachové krystalické modifikace, zvláště γ -forma, zatímco hnědá β -forma byla vytrvale odmítána vzhledem ke své aktivitě a zvláště k vysoké produkci rozpustných podílů. Nicméně je v US patentu č. 3 424 774 nárokováno její použití pro cyklotrimerizaci konjugovaných diolefinických látek.

Nedávno byl v jihoafrickém patentu číslo 721 245 popsán porézní chlorid titanitý s velkým aktivním povrchem na bázi fialového δ -chloridu titaničitého. Ve směsi s organohliníty sloučeninami je katalyzátor extrémně aktivní a produkuje vysoké výtěžky polypropylenu, které nejsou doprovázeny podstatným zvýšením rozpustného podílu.

US patent č. 3 769 233 popisuje způsob přípravy „katalyzátoru sestávajícího z fialového $TiCl_3$... z hnědého $TiCl_3$, vzniklého redukcí $TiCl_4$ při teplotě pod asi 100 °C, reakcí hnědého $TiCl_3$ s $TiCl_4$ “. Účelem je převést známou hnědou formu $TiCl_3$ o malém aktivním povrchu na jednu z účinnějších fialových forem, které jsou obecně známy svými vyššími polymeračními rychlostmi a výtěžky a vyšší stereospecifitou.

V US patentu č. 3 058 963 se uvádí polymerace s použitím „katalytické složky nerozpustné v uhlovodících“ vyráběné reakcí například $TiCl_4$ s alkylhliníťou sloučeninou v roztoku.

V US patentu č. 3 116 274 se pro zvýšení stereospecifity polymerace olefinů používají ethery. Postup přípravy zahrnuje smíšení etheru, chloridu titaničitého nebo vanadičitého a alkylaluminia, například triethylaluminia nebo seskvichloridu a reakcí vzniklého produktu s promotorem pro použití při polymeraci α -olefinů.

US patent č. 3 058 970 popisuje vylepšení stereospecifity polymerace olefinů použitím katalytické složky vzniklé reakcí například chloridu titaničitého a diethylaluminiumchloridu v rozmezí teplot -20 až 40 °C a následujícím zrání produktu při 40 až 150 °Celsia.

Nyní bylo nalezeno, navzdory všem literárním odkazům, že lze připravit hnědou formu chloridu titaničitého, která je vysoce aktivní, poskytuje vysoké výtěžky a nízký rozpustný podíl a dá se použít jako složka katalyzátoru při polymeraci α -olefinů.

Předmětem vynálezu je hnědá pevná směs, vhodná jako složka katalyzátoru pro polymeraci olefinů, zejména propylenu, obsahující β -chlorid titanitý a až 10 molárních procent nejméně jednoho organického elektronodonoru, vybraného ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků. Tato hnědá pevná směs, kterou tvoří převážně β -chlorid titanitý, má povrch

nad 50 m²/g a objem pórů větší než 0,10 cm³/g.

Hnědou pevnou směs podle vynálezu lze připravit způsobem, který je předmětem čs. patentu č. 196 271 a který zahrnuje stupně (a) reakce chloridu titaničitého a trihydrokarbylhliníku, dihydrokarbylaluminiumchloridu nebo bromidu v molárním poměru titaničité sloučeniny k sloučenině hlinité asi 1:3 až asi 1:0,5 při teplotě pod asi 0 °C v přítomnosti inertní kapaliny rozpouštějící chlorid titanitý; (b) zvýšení teploty produktu stupně (a) na méně než asi 100 °C; (c) reakce pevného produktu stupně (b) s nejméně jedním organickým elektrondonorem vybraným ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků, v poměru asi 0,5 molu donoru na mol pevné látky až asi 5 molů na mol, v přítomnosti inertní kapaliny rozpouštějící donor a zahřátí produktu na teplotu vyšší než teplotu místnosti a nižší než asi 80 °C; (d) reakce produktu stupně (c) s elektronakceptorem vybraným ze skupiny sestávající z halogenidu titaničitého, tetraalkoxyhalogenidu titaničitého, bromidu hlinitého, chloridu germaničitého a chloridu křemičitého, přičemž akceptor je rozpuštěn v inertní kapalině, a (e) izolace porézní hnědé pevné látky s velkým povrchem, obsahující β -chlorid titanitý a až 10 molárních % uvedeného organického elektrondonoru, z produktu stupně (d). Vzniklá pevná látka může být použita s organohliníťou sloučeninou, zejména s dialkylaluminiumchloridem, při polymeraci α -olefinů, zejména propylenu.

Popisovaná hnědá pevná látka má výhodně BET povrch větší než 50 m²/g, výhodněji více než 80 m²/g a nejvýhodněji více než 100 m²/g. Barvou, rentgenovými práškovými ohybovými obrázky a poměrem chloridu k titanu je anorganická část hnědé pevné látky definována jako v podstatě chlorid titanitý v krystalické modifikaci β . Měření porozity hnědé pevné látky ukazují, že má výhodně objem pórů větší než 0,10 cm³/g, výhodněji nad 0,15 cm³/g a nejvýhodněji nad 0,20 cm³/g.

Stanovením morfologie hnědé pevné látky elektronovou mikroskopií bylo zjištěno, že je tvořena nepravidelně tvarovanými, poněkud okrouhlými částicemi, které se zdají být shluky ještě menších částic.

Vynález je popsán v souvislosti s níže uvedenými příklady, které však jsou pouze ilustrativního charakteru. Alternativy, modifikace a obměny, které budou z příkladů odborníkovi zřejmé, spadají do rozsahu předmětu patentu.

Ze všech rozpouštědel a polymeračních prostředků byla před použitím odstraněna voda a ostatní polární látky.

Rentgenová ohybová měření práškovou metodou byla prováděna s materiály v zatavených skleněných trubicích běžným způsobem s použitím difraktometru. Měření pó-

rozlity byla prováděna na vysokotlakém rtuťovém pórozimetru (412 MPa) firmy American Instrument Company, Silver Springs, Md.

Měření aktivního povrchu byla prováděna jednobodovou BET metodou s použitím směsi 10 % dusíku — 90 % helia. Vzorek byl předem za teploty místnosti po dobu asi 1 hodiny podroben působení pomalého proudu uvedené směsi plynu, pak chlazen na teplotu kapalného dusíku po dobu asi 45 minut za účelem adsorpce dusíku a nakonec zahřát na teplotu místnosti a složení desorbovaného plynu bylo změřeno detektorem tepelné vodivosti.

Chemické analýzy byly prováděny rozpuštěním zvážených vzorků katalyzátoru v methanolu nebo vodě okyselené kyselinou sírovou. Alikvótní díly tohoto roztoku byly použity ke stanovení titanu a hliníku atomovou absorpcí a chloru Volhardovou titrací. Ether byl stanoven neutralizací methanolicých roztoků nebo extrakcí vodných roztoků hexanem a nastříknutím získaných vzorků do kolony plynového chromatografu, kalibrované standardními roztoky obsahujícími příslušný ether.

Hnědá katalytická složka, která je zde popisována, tvoří při rozkladu rozpuštěním ve zředěné kyselině sírové nachový roztok a při rozkladu rozpuštěním v MeOH-H₂SO₄ modrý roztok.

Suspenzní rychlosti jsou gramy krystalického polymeru (celkový polymer minus rozpustný podíl) na gram hnědé pevné látky (počítané jako TiCl₃) za hodinu polymerace. Blokované rychlosti jsou gramy celkového polymeru na gram hnědé pevné látky (počítané jako TiCl₃) za hodinu polymerace.

Uváděné hmotnosti jsou hmotnosti použité hnědé pevné látky. Při výpočtu molů hnědé pevné látky byl malý obsah organických látek obecně zanedbáván.

Příklad 1

Do 300 ml baňky s kulatým dnem se uvede 24,6 ml suchého hexanu a 12,5 ml chloridu titaničitého. Baňka a její obsah jsou po celou dobu přípravy chráněny vrstvou suchého dusíku. Roztok se míchá magnetickým míchadlem a chladí ledovou lázní, udržovanou na teplotě -1 °C. K roztoku chloridu titaničitého se během tří hodin přidá po kapkách 74,8 ml diethylaluminiumchloridu v hexanu (24,4 % hmotnostních diethylaluminiumchloridu, hustota roztoku 0,739 g/cm³). Po ukončení přidavku alkyly se suspenze 15 minut míchá při -1 °C, opatří se chladičem a pak se v průběhu 1 hodiny zahřeje na 65 °C. Poté se suspenze 1 hodinu míchá při 65 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se pevná látka promyje pěti 42 ml podíly suchého hexanu: dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C.

Pevná látka se dekantuje, přidá se 144 ml suchého hexanu a 21,3 ml isopentyletheru a suspenze se 1 hodinu míchá při 35 °C. Pevná látka se pak promyje pěti 42 ml podíly suchého hexanu dekantací.

K dekantované pevné látce se přidá 70,8 mililitrů 20,3% (obj.) zásobního roztoku chloridu titaničitého v hexanu (46,3 ml chloridu titaničitého plus 181,8 ml hexanu). Suspenze se 2 hodiny míchá při 62 až 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 42 ml podíly suchého hexanu s dekantací při posledním promývání při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml suchého hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,295 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědě zbarvenou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,8 w, 5,4 s, 2,89 w, 2,77 s b, 2,15 m, 1,96 w, 1,78 m-s b, 1,48 w vb, 1,14 vvw.

Měření povrchu suché hnědé pevné látky byla získána hodnota kolem 106 m²/g.

Analýzou hnědě zbarvené pevné látky bylo zjištěno, že obsahuje 22,5 % titanu, 0,6 proc. hliníku, 59,8 % chloru a 10,0 % isopentyletheru.

Příklad 2

Do 50 ml baňky s kulatým dnem se uvede 49,2 ml suchého hexanu a 25 ml chloridu titaničitého. Baňka a její obsah jsou během přípravy chráněny vrstvou suchého dusíku. Roztok se pomalu míchá magnetickým míchadlem a chladí ledovou lázní o teplotě -1 °C. Během 3 hodin se přidá po kapkách 149,6 ml diethylaluminiumchloridu v hexanu (24,4 % hmotnostních diethylaluminiumchloridu, hustota roztoku 0,739 g/cm³). Po ukončení přidávání alkyly se suspenze pomalu 15 minut míchá při -1 °C, opatří se chladičem a pak během 1 hodiny zahřeje na 65 °C. Poté se suspenze 1 hodinu pomalu míchá při 65 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se pevná látka promyje pěti 84 ml podíly suchého hexanu; dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C.

Pevná látka se dekantuje, přidá se 288 ml hexanu a 42,6 ml isopentyletheru a suspenze se 1 hodinu pomalu míchá při 35 °C. Pevná látka se pak promyje pěti 84 ml podíly suchého hexanu a výsledná suspenze se rozdělí na čtyři stejné díly.

Jeden díl se dekantuje a k pevné látce se přidá 54,5 ml 13% (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 2 hodiny pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25 ml podíly suchého hexanu; dekantace při posledním promytí se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se dalších 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,141 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec,

měřený pro suchou hnědou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,8 w, 5,4 s, 2,75 b s, 2,14 m, 2,0 m-s, 1,96 w, 1,77 bs, 1,52 w, 1,49 vw, 1,13 vw.

Analýzou hnědé pevné látky byly získány hodnoty 26,6 % titanu, 0,6 % hliníku, 58,2 % chloru a 9,5 % isopentyletheru.

Příklad 3

Postup je stejný jako v příkladu 2 s výjimkou, že po rozdělení suspenze na 4 stejné díly se jeden díl dekantuje a k pevné látce se přidá 35,4 ml 20,3 % (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 105 minut pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25ml díly suchého hexanu; dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,158 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,9 vw, 5,4 s, 2,9 w, 2,75 b s, 2,12 m, 1,99 m-s, 1,95 w, 1,77 w a 1,48 w.

Analýzou hnědé pevné látky byly získány hodnoty 26,2 % titanu, 0,7 % hliníku, 59,4 % chloru a 6,3 % isopentyletheru.

Příklad 4

Postup je stejný jako v příkladu 1 s výjimkou, že po promytí pevné látky pěti 42ml díly suchého hexanu dekantací se k pevné látce přidá 35,4 ml 20,3 % (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 105 minut pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25ml díly suchého hexanu, dekantace při posledním promytí se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,158 g hnědě zbarvené pevné látky.

Příklad 5

Postup je stejný jako v příkladu 4 s výjimkou, že na komplex chlorid titanitý-isopentylether se působí 40 % (obj.) roztokem chloridu germaničitého v hexanu.

Příklad 6

Polymerace propylenů se provádí v tlakové láhvi při 0,28 MPa a 70 °C v dvouhodinových cyklech s níže uvedenými množstvími hnědé katalytické složky, 1,0 ml 24,4 % (hmotnostních) diethylaluminiumchloridu a 200 ml hexanu jako polymeračního prostředí.

Tabulka I

Příklad	Hmotnost [g]	Rychlost g/g/h	Rozpustný podíl %
1	0,0875	253	10,9
1	0,0875	219	2,5*
4	0,0754	213	5,4
2	0,0843	165	6,0
5	0,099	106	19,6
3	0,0948	195	5,7
	**0,2	65	6,0
	**0,2	35	2,2*

* Při těchto polymeracích bylo přidáno 0,008 ml bis-(tributyl)cínsulfidu (BTS) a 0,004 ml 2,4,6-kollidinu (Coll).

** V těchto případech bylo místo hnědého chloridu titanitého použito komerčně dostupného AATiCl₃ (Stauffer Chemical Company).

Příklad 7

Polymerace se provádějí při 71 °C asi 1

hodinu v reaktoru o objemu 3,8 litru při tlaku propylenů vyšším než 1,75 MPa a při nízkém parciálním tlaku vodíku s použitím 1200 ml hexanu jako polymeračního prostředí. Jako katalyzátor se používá diethylaluminiumchlorid, hnědý chlorid titanitý, BTS a Coll v molárním poměru 2,8/1,0/0,014/0,027.

Tabulka II

Příklad	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
3	0,1	2002	2,1**
4	0,1	2170	4,2
4	0,1	2226	2,5
4	0,1	2320	1,5**
3	0,1	1215	3,3**, ***
4	0,1	1422	4,4***
4	0,1	1583	1,7**, ***
*	0,4	628	2,6
*	0,4	401	4,6***

* AATiCl₃, Stauffer Chemical Company

** Molární poměr diethylaluminiumchloridu, chloridu titaničitého, BTS a Coll 2,8/1/0,028/0,054.

*** Čtyřhodinové cykly.

Příklad 8

Polymerace propylenu v kapalně fázi (blokové) se provádějí v 1litrovém reaktoru po dobu 2 hodin při 71 °C za tlaku propylenu 3,22 MPa a s malým množstvím vodíku. V každém cyklu se použije 0,3 ml 24,4 % (hmotnostních) roztoku diethylaluminiumchloridu v hexanu.

Tabulka III

Příklad	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)	Extrahovatelný podíl (%)
4	0,03	3084	4,8	11,0
4	0,03	3187	1,6	4,6**
2	0,021	2390	1,3	4,2**
4	0,028	2322	0,9	2,7**, ***
*	0,05	1186	4,3	6,8
*	0,05	797	3,3	3,8

* AATiCl₃, Stauffer Chemical Company

** 0,0025 ml BTS a 0,00125 Coll

*** 0,32 ml 24,4 % (hmotnostní) roztoku diethylaluminiumchloridu v hexanu.

Příklad 9

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví přidavkem 80 ml hexanu a 40 ml chloridu titaničitého do 500 ml baňky a ochlazením na 0 °C. K tomuto roztoku se během 3 hodin přidá 247 ml 24,4 % (hmotnostní) diethylaluminiumchloridu (0,739 g/ml). Vzniklá suspenze se zahřeje na teplotu místnosti, 1 hodinu zahřívá při teplotě 65 °C a promyje se. Stanoví se koncentrace suspenze.

25 ml posledně uvedené suspenze (asi 6 g pevné látky) se uvede do 200 ml baňky, dekantuje se a přidá se 40 ml hexanu. Pak se přidá 8,8 ml oktyletheru a suspenze se 1 hodinu zahřívá při teplotě 35 °C. Produkt se promyje hexanem.

Z posledně uvedené suspenze se dekantuje pevná látka, k níž se přidá 12 ml hexanu a 4 ml chloridu titaničitého. Směs se pak 2 hodiny zahřívá při 65 °C, vzniklá hnědá pevná látka se promyje hexanem a alikvótní podíl suspenze se použije při polymeraci.

Příklad 10

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 9 s těmito výjimkami:

1. 24,6 ml hexanu a 12,5 ml chloridu titaničitého se ochladí na 0 °C a přidá se 74,8 ml diethylaluminiumchloridu.

2. K promyté pevné látce z 1. se přidá 144 ml hexanu a 20,1 ml benzylisopentyl-etheru.

3. K pevné látce z 2. se přidá 60,4 ml 11,9 proc. (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu.

Příklad 11

Opakuje se příklad 10 s výjimkou, že v kroku 3. se použije 79,5 ml 9,04 % (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu.

Příklad 12

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 9 s těmito výjimkami:

1. 196,8 ml hexanu a 100 ml chloridu ti-

taničitého se ochladí na 0 °C a přidá se 594,8 ml 25% roztoku Et_2AlCl . K promyté a dekantované pevné látce se přidá 400 ml hexanu.

2. K 50 ml suspenze z 1. se přidá 181 ml hexanu, 14,2 ml isopentyletheru a 5,9 ml n-butyletheru.

3. K promyté pevné látce z 2. se přidá 56 ml hexanu a 14,2 ml chloridu titaničitého.

Příklad 13

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 12 s výjimkou,

že místo isopentyl- a n-butyletheru se použije 15,4 ml isobutylvinyletheru.

Příklad 14

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 12 s výjimkou, že místo isopentyl- a n-butyletheru se použije 11,8 ml anisolu.

Příklad 15

Následující suspenzní polymerace se provádějí při 70 °C a tlaku propylenu 0,28 MPa po dobu 2 hodin v tlakových lahvích s použitím 80 mg hnědé pevné látky z příkladu 9, 182 mg Et_2AlCl , 9,5 mg BTS a 3,7 mg Coll.

Tabulka IV

Příklad	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
9*	61	3,2

* Srovnání se provádí s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, připravenou podobně jako v příkladu 1 až 4, která má rychlost 178 a rozpustný podíl 1,3 %.

Příklad 16

Následující suspenzní polymerace se provádějí jako v příkladu 15 s výjimkou, že se použije asi 0,08 g hnědé katalytické složky a 1 ml 25% roztoku Et_2AlCl a nepoužije se BTS ani Coll.

Tabulka V

Příklad	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
10*	68,5	20,3
11*	51,7	21,5
12***	161	4,2
13**	58	17,2
14**	65	15,5

Srovnání se provádí vždy s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, vyrobenou podobně jako v příkladech 1 až 4.

* rychlost 165, rozpustný podíl 6,1

** rychlost 157, rozpustný podíl 5,8

*** rychlost 170, rozpustný podíl 5,4.

Příklad 17

Následující suspenzní polymerace se provádějí jako v příkladu 16 s výjimkou, že se použije 0,008 ml BTS a 0,004 ml Coll.

Tabulka VI

Příklad	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
12	159	1,2
13	55	11,6
14	56	7,2

* Srovnání pro 12, 13 a 14 se provádí s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, vyrobenou podobně jako v příkladech 1 až 4, která má rychlost a rozpustný podíl 178 a 1 %, resp. 164 a 1,2 %, resp. 164 a 1,2 %.

Příklad 18

Hnědá katalytická složka byla vyrobena postupem podle příkladu 1 s těmito množstvími činidel:

1. 196,8 ml hexanu
100 ml chloridu titaničitého
598,4 ml Et₂AlCl
336 ml hexanu při každém promývání
2. 1152 ml hexanu
170 ml isopentyletheru
336 ml hexanu při každém promývání
3. 448 ml hexanu přidaného odděleně od
113,6 ml chloridu titaničitého
336 ml hexanu při každém promývání

Výsledná hnědá pevná látka má povrch 147 m²/g a objem pórů 0,197 cm³/g. Analýzou byly získány hodnoty 26,0 % Ti, 58,5 % Cl, 0,36 % Al a 6,41 % isopentyletheru. Práškový rentgenový ohybový obrazec vykazuje vrcholy odpovídající 5,9 m, 5,4 s, 2,75 vs br, 2,13 w, 1,98 m, 1,94 w, 1,77 m br, 1,72 w, 1,47 w br, 1,23 w, 1,13 w br.

Příklad 19

Hnědá katalytická složka se vyrobí stejně jako v příkladu 18. Výsledná hnědá pevná látka má povrch 101 m²/g a objem pórů 0,193 cm³/g. Analýzou byly získány hodnoty 26,8 % Ti, 60,0 % Cl, 0,36 % Al a 6,26 % isopentyletheru.

Příklad 20

Hnědá katalytická složka se vyrobí stejně jako v příkladu 10 s výjimkou, že isopentylether se před použitím předestiluje nad sodíkem. Výsledná hnědá pevná látka má povrch 89 m²/g a objem pórů 0,188 cm³/g.

Příklad 21

Polymerace propylenu se provádějí stejně jako v příkladu 6.

Tabulka VII

Příklad	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/h)	Rozpuštěný podíl (%)
18	0,08	259	5,0
	0,08	263	3,9
19	0,08	264	5,7
	0,08	240	5,2
20	0,08	173	6,4
	0,08*	168	1,4

* použije se 0,008 ml BTS a 0,004 ml Coll

Příklad 22

Polymerace propylenu se provádějí jako v příkladu 8.

Tabulka VIII

Příklad	Hmotnost (g) ***	Rychlost (g/g/h)	Extrahovatelný podíl (%)
18	0,05*	3065	3,6
	0,05**	2276	3,8
19	0,05*	1766	2,9
	0,05**	1393	2,8

* 2hodinový cyklus

** 4hodinový cyklus

*** použije se poměr hnědá pevná látka Et₂AlCl/BTS/Coll o hodnotě 1,0/3,0/0,03/0,06.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Hnědá pevná směs, vhodná jako složka katalyzátoru pro polymeraci olefinů, zejména propylenu, vyznačená tím, že obsahuje β -chlóríd titanitý a až 10 molárních % nejméně jednoho organického elektrondonoru, vybraného ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků a má povrch větší než $50 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

2. Hnědá pevná směs podle bodu 1 vyznačená tím, že organický elektrondonor je vybrán ze skupiny sestávající z etherů.

3. Hnědá pevná směs podle bodu 1 vyznačená tím, že organický elektrondonor je tvořen jednou sloučeninou, a to etherem.

4. Hnědá pevná směs podle bodu 2 vyznačená tím, že ethery jsou nižší alkylethery.

5. Hnědá pevná směs podle bodu 3 vyznačená tím, že ether je nižší alkylether.

6. Hnědá pevná směs podle bodu 4 vyznačená tím, že nižší alkylethery jsou isopentylether a n-butylether.

7. Hnědá pevná směs podle bodu 5 vyznačená tím, že nižší alkylether je isopentylether.

8. Hnědá pevná směs podle bodu 4 vyznačená tím, že má povrch větší než $80 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

9. Hnědá pevná směs podle bodu 5 vyznačená tím, že má povrch větší než $80 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

10. Hnědá pevná směs podle bodu 6 vyznačená tím, že má povrch větší než $80 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

11. Hnědá pevná směs podle bodu 7 vyznačená tím, že má povrch větší než $80 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.