



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

264 327

(11) (B2)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/64
C 08 F 10/00

(22) Přihlášeno 29 03 85
(21) PV 2322-85
(30) Právo přednosti od 04 10 84 JP (208775)

(40) Zveřejněno 18 09 88

(45) Vydáno 15 12 89

(72) Autor vynálezu HARADA MASATO, KISARAZUSHI, MIYA SHINYA, YAMADA SADAHIKO,
IIJIMA MAKOTO, ICHIHARASHI (JP)
(73) Majitel patentu CHISSO CORPORATION, KITAKU (JP)

(54) Způsob výroby pevného katalyzátoru pro polymeraci olefinů

(57) Řešení se týká způsobu výroby pevného katalyzátoru pro polymeraci olefinů tak, že se smísí I. a) 1 mol bezvodého dihalogenidu hořčíku, b) 0,1 až 2 moly n-butylesteru kyseliny orthotitaničité a/nebo 0,1 až 2 moly n-butylesteru kyseliny polytitaničité, přepočítáno na ester kyseliny orthotitaničité a c) nasycený jednosytný alkohol o 7 až 8 atomech uhlíku v inertním uhlovodíku jako rozpouštědle za míchání nebo protřepávání při teplotě 50 až 150 °C a tlaku 0,5 MPa po dobu 10 minut až 5 hodin za rozpuštění uvedených látek a vzniku složky A, II. složka A se smísí a uvede do reakce se složkou B, která sestává z d) 0,1 až 0,7 mol ethyl-p-toluylátu, e) 0,01 až 0,4 mol chloridu hlinitého, a to diethylaluminiumchloridu nebo triethylaluminiumchloridu a f) 1 až 20 mol chloridu křemíku, a to SiCl₄ a/nebo ethylsiliciumchloridu při teplotě - 130 °C a tlaku atmosférickém až 0,5 MPa 10 minut až 5 hodin za vzniku pevného produktu I a III. Získaný pevný produkt I se promyje inertním uhlovodíkem a uvede se do reakce se složkou C, kterou je chlorid titaničitý za vzniku pevného produktu II.

Vynález se týká způsobu výroby pevného katalyzátoru pro polymeraci olefinů.

Vynález se zvláště týká způsobu výroby nového typu katalyzátoru na nosiči (Ziegler-Natta), který je získáván rozpouštěním bezvodého dihalogenidu hořčíku, esteru kyseliny titaničité a alkoholu v inertním uhlovodíku s následným smísením a reakcí vzniklého roztoku s halogenidem křemíku, organickým esterem a halogenidem hliníku s následnou reakcí výsledného pevného produktu I s halogenidem titanu a/nebo halogenidem vanadu.

Polymery alfa-olefinů, tak jak jsou míněny v průběhu přihlášky, jsou homopolymery alfa-olefinů se 3 nebo větším počtem atomů uhlíku a kopolymery alfa-olefinů se dvěma nebo větším počtem atomů uhlíku, přičemž podíl první složky může být 50 hmotnostních procent nebo více.

V poslední době byly vyvíjeny snahy zlepšit katalyzátory typu Ziegler-Natta a dosáhnout tak větší polymerační účinnosti nebo získat vysoce stereospecifický polymer. Kromě svrchu uvedených vlastností by měl být katalyzátor k dispozici také v částicové formě. Vynález si klade za úkol navrhnout katalyzátor pro polymeraci alfa-olefinů, který by splňoval pokud jde o složení a tvar polymeru následující podmínky:

1. Částice polymeru by měly být kulovité nebo téměř kulovité,
2. Průměry částic polymeru by měly spadat do určitého rozmezí, které by mělo být velmi úzké a
3. Podíl velmi malých částic by měl být co nejmenší.

V případě, že se dosáhne toho, aby polymer splňoval svrchu uvedené podmínky, je splněn také požadavek vysoké účinnosti katalyzátoru. Například při polymeraci v plynné fázi, která se zásadně provádí bez rozpouštědla a je proto velmi hospodárná, má mít výsledný polymer dobrou sypnost, aby bylo možno kontinuálně dlouhou dobu používat zařízení, v němž se polymerace provádí. Dále nemá docházet při polymeraci alfa-olefinů prakticky k žádné adhezi polymeru na vnitřní stěnu polymerační nádoby nebo míchadla, aby bylo možno snadno vyjmout polymer z polymerační nádoby a umožnit provádění výroby polymeru v tomtéž zařízení po dlouhou dobu kontinuálně stabilizovaným způsobem.

Mimoto má částicová forma polymeru následující výhody, pokud jde o výrobu:

- a) je snadné polymer oddělit od rozpouštědla při polymeraci v suspenzi,
- b) je snadné izolovat a přepravit polymer,
- c) je snadné přivádět polymer do granulárního zařízení a k zpracování a tváření
- d) je možné zabránit explozi jemného prášku, protože toto množství je malé a vzhledem k jednoduchosti manipulace s polymerem je produktivita vyšší,
- e) v případě kopolymerace je možné zabránit spékání částic polymeru a celá produkce kopolymeru je zjednodušena,
- f) je možné se vyhnout nákladné granulaci polymeru,
- g) všechny svrchu uvedené výhody a až f také přímo nebo nepřímo přispívají k úspoře energie nebo zlepšují kvalitu výsledného polymeru.

Při polymeraci olefinů za použití katalyzátorů typu Ziegler-Natta bylo známo, že existuje úzký vztah mezi částicovou formou výsledného polymeru a formou užitého pevného katalyzátoru. Zvláště bylo pozorováno, že forma pevného katalyzátoru se odráží na formě polymeru. Znamená to, že ke zlepšení částicové formy polymeru je zapotřebí zlepšit částicovou formu použitého pevného katalyzátoru a je také zapotřebí, aby si katalyzátor udržel svou pevnost tak, aby nedošlo k jeho rozdrčení při použití, t. j. v průběhu výroby výsledného polymeru. Pokud jde o katalyzátory na nosiči pro polymeraci alfa-olefinů, bylo až dosud známo, že je zapotřebí uvést do reakce bezvodý halogenid hořčíku, ester organické kyseliny a halogenid titan společným mletím za vzniku pevného katalyzátoru, při jehož použití je možno získat

vysokou polymerační účinnost (japonská zveřejněná patentová přihláška č. Sho 50 až 1 269 590/- 1975). I když však jsou alfa-olefiny polymerovány při použití pevného katalyzátoru uvedeného typu, není možné získat polymery alfa-olefinů v dobré částicové formě, protože katalyzátor sám má nepravidelné částice.

Bezvodé halogenidy hořčíku jsou samy o sobě nerozpustné v inertních uhlovodících. Je však známo, že v případě, že se bezvodé halogenidy hořčíku uvedou do reakce s estery kyseliny orthotitaničité a/nebo s alkoholy, jsou rozpustné v inertních uhlovodících. Při použití takové reakce, popsané například v uveřejněné japonské patentové přihlášce č. Sho 54-40293/1979 se například zahřívá bezvodý chlorid hořečnatý, butylorthotitanát a n-butanol spolu s heptanem, v němž se rozpustí za dosažení homogenního roztoku, načež se přidá k výslednému roztoku chlorid křemičitý k vyloučení pevného podílu, který se pak uvede do reakce s komplexem chloridu titaničitého a ethylbenzoátu, získaným rozpouštěním těchto látek v n-butylchloridu za vzniku pevného katalyzátoru. Svrchu uvedená uveřejněná přihláška rovněž navrhuje další možnost, a to postup, při němž se zahřívá bezvodý chlorid hořečnatý, butylorthotitanát a ethylbenzoát v n-butylchloridu, načež se nejprve přidá chlorid křemičitý k vysrážení pevného podílu a pak se s tímto pevným podílem uvede do reakce chlorid titaničitý za vzniku pevného katalyzátoru. Alkoholy tedy zřejmě nejsou nezbytnými sloučeninami pro rozpouštění bezvodého chloridu hořečnatého v inertním uhlovodíku za vzniku dostatečně účinného katalyzátoru. I v případě že je při použití tohoto katalyzátoru polymerován propylen, není polymerační účinnost katalyzátoru dostatečně vysoká, takže je zapotřebí odstraňovat zbytky katalyzátoru z výsledného polypropylenu. Mimoto prostorová pravidelnost získaného polymeru při použití alfa-olefinů a uvedeného katalyzátoru je nedostatečná, dále svrchu uvedená uveřejněná patentová přihláška také nijak nepopisuje formu částic získaného polypropylenu.

V uveřejněné japonské patentové přihlášce č. Sho 58-32604/1983 se navrhuje způsob, při němž se zahřívá bezvodý chlorid hořečnatý, butylorthotitanát a ethyltoluylát v heptanu za vzniku homogenního roztoku, k němuž se pak přidá chlorid křemičitý k vysrážení pevného podílu, který se pak promyje inertním rozpouštědlem a uvede do reakce s chloridem titaničitým za vzniku pevného katalyzátoru. Výkonnost katalyzátoru, získaného svrchu uvedeným způsobem, je však stále nedostatečná, jak pokud jde o výtěžek, tak pokud jde o prostorovou pravidelnost výsledného polymeru. Svrchu uvedená zveřejněná přihláška také vůbec neuvádí formu výsledného polymeru až na to, že podle výsledků, uvedených v přihlášce, je rozdělení velikosti částic výsledného polymeru úzké.

Podle zveřejněné japonské patentové přihlášky č. Sho 56-811/1981 a Sho 56-11908/1981 se uvádí do reakce bezvodý chlorid hořečnatý s alkoholem a výsledný materiál se rozpustí v uhlovodíku, načež se k roztoku přidá halogenid titanu nebo křemíku k opětovnému získání pevného podílu za vzniku pevného katalyzátoru. V příkladech svrchu uvedených přihlášek se však nepopisuje forma získaného polymeru.

Podle zveřejněné patentové přihlášky č. Sho 56-136805/1981 se uvádí do reakce bezvodý chlorid hořečnatý s alkoholem a výsledný materiál se rozpustí v uhlovodíku s následnou reakcí s halogenidem titanu za vzniku pevného katalyzátoru. Je však nevyhnutelné ponechat část kapalného uhlovodíku v pevném katalyzátoru, a to v množství 10 až 25 hmotnostních % k řízení částicové formy polymeru.

Podle zveřejněné japonské patentové přihlášky č. Sho 57-74307/1982 se navrhuje zlepšit částicovou formu polymeru tak, že se pevný produkt podrobí předběžnému zpracování působením organohlinité sloučeniny. Navíc při kterémkoliv postupu podle zveřejněné japonské patentové přihlášky č. Sho 56-811 až Sho 57-74307 není ester kyseliny orthotitaničité a/nebo polytitanititit nezbytným činidlem k rozpouštění bezvodého chloridu hořečnatého v inertním uhlovodíku za vzniku katalyzátoru s vysokou účinností.

Je tedy zřejmé, že žádný z pevných katalyzátorů, získaných známým způsobem, nesplňuje úplně požadavky na polymerační účinnost, na prostorovou pravidelnost polymeru a na jeho částicovou formu.

Jak bylo svrchu popsáno, je až dosud možné rozpustit bezvodé dihalogenidy hořčíku v inertním uhlovodíku použitím dihalogenidů společně s estery kyseliny titaničité nebo s alkoholy. Opětné získání pevné fáze však je obtížné. V důsledku toho je obtížné také řízení částicové formy pevného katalyzátoru, takže je velmi těžké získat polymer s dobrou částicovou formou.

Aby bylo možno vyřešit svrchu uvedené problémy, související se známým stavem techniky, byl prováděn široký výzkum pokud jde o rozpustnost a rozpouštění bezvodých dihalogenidů hořčíku v inertním uhlovodíku jako rozpouštědla s opětným získáním pevné fáze. Výsledkem těchto výzkumů bylo zjištění, že v případě, že se užije pevný produkt, vzniklý reakcí bezvodého dihalogenidu hořčíku s esterem kyseliny titaničité a alkoholem je možno rozpustit dihalogenidy v inertním uhlovodíku a následnou reakcí s ethyl-p-toluylátém, chloridem hliníovým a chloridem křemíku je pak možno zlepšit prostorovou pravidelnost olefinových polymerů, získaných při použití takto vyrobeného katalyzátoru. Je také možno řídit částicovou formu nosiče pevného katalyzátoru použitím poměrně malého množství chloridu křemíku a tak je možno získat pevný katalyzátor v dobré částicové formě, která je odolná proti rozdrčení.

Ze svrchu uvedených skutečností je zřejmé, že způsob podle vynálezu povede k získání pevného katalyzátoru s tak vysokou polymerační účinností, že není zapotřebí odstraňovat katalyzátor, zbývající v polymeru a současně je možno získat polymer s vysokou prostorovou pravidelností ve vyhovující dostatečně pevné částicové formě.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby pevného katalyzátoru pro polymeraci olefinů, vyznačující se tím, že se smísí

- I. a) 1 mol bezvodého dihalogenidu hořčíku,
b) 0,1 až 2 moly n-butylesteru kyseliny orthotitaničité a/nebo 0,1 až 2 moly n-butylesteru kyseliny polytitaničité, přepočítáno na ester kyseliny orthotitaničité a
c) nasycený jednosytný alkohol o 7 až 8 atomech uhlíku v inertním uhlovodíku jako rozpouštědla za míchání nebo protřepávání při teplotě 50 až 150 °C a tlaku 0,5 MPa po dobu 10 minut až 5 hodin za rozpuštění uvedených látek a vzniku složky A,
- II. složka A se smísí a uvede do reakce se složkou B, která sestává z
d) 0,1 až 0,7 mol ethyl-p-toluylátu,
e) 0,01 až 0,4 mol diethylaluminiumchloridu nebo triethylaluminiumchloridu a
f) 1 až 20 mol chloridu křemičitého nebo ethylsiliciumchloridu při teplotě -130 °C a tlaku atmosférickém až tlaku 0,5 MPa po dobu 10 minut až 5 hodin za vzniku pevného produktu I a III. Získaný pevný produkt I se promyje inertním uhlovodíkem a uvede se do reakce se složkou C, kterou je chlorid titaničitý za vzniku pevného produktu II.

Takto získaný katalyzátor je možno charakterizovat následujícími vlastnostmi:

1. v případě, že se katalyzátor podrobí spektrofotometrii v infračerveném světle, je možno pozorovat dva absorpční vrcholy v blízkosti 1,067 cm^{-1} a v blízkosti 1,038 cm^{-1} a v případě, že se absorbance prvního z uvedených vrcholů označí jako A_1 a absorbance druhého z uvedených vrcholů se označí jako A_2 , pak se poměr obou absorbancí $A_1:A_2$ pohybuje v rozmezí 1,1 až 1,8 a v případě, že se absorbance v blízkosti 1,670 cm^{-1} označí jako A_3 , pohybuje se poměr $A_1:A_3$ v rozmezí 0,30 až 0,80;
2. ve stavu, v němž není přítomen žádný inertní kapalný uhlovodík, obsahuje pevný katalyzátor dva druhy alkoxy skupin vzhledem ke kombinaci esteru kyseliny ortho- nebo polytitaničité a alkoholu, které jsou výchozími látkami pro výrobu katalyzátoru, přičemž množství jednotlivých typů alkoxy skupin se pohybuje v rozmezí 0,50 až 5,0 % hmotnostních a veškeré jejich množství se pohybuje v rozmezí 0,1 až 7,0 % hmotnostních a
3. pevný katalyzátor, získaný způsobem podle vynálezu má difrakci paprsků X, která je jasně odlišitelná od difrakce halogenidu hořčíku nebo od difrakce komplexu halogenidu hořčíku s donorem elektronů.

Vynález bude dále popsán v souvislosti s přiloženými výkresy, v nichž

na obr. 1 je znázorněno absorpční spektrum pevného produktu II v infračerveném světle jako složky katalyzátoru podle vynálezu, na obr. 2 a 3 jsou znázorněna absorpční spektra pevných produktů ze srovnávacích příkladů 1 a 2 a na obr. 4 až 8 jsou znázorněny hodnoty difrakce rentgenového záření pro pevné produkty z příkladu 1 a srovnávacích příkladů A až D.

Dále bude podrobněji popsána složka A katalyzátoru, získaného způsobem podle vynálezu.

Složka A se získává rozpuštěním a reakcí složek a), b) a c) v inertním uhlovodíku jako rozpouštědla.

Složkou a) je bezvodý magnesiumpdihalogenid. Touto látkou může být bezvodý chlorid nebo bromid hořčíku. Pod pojmem "bezvodý" se rozumí i látky, které mají stopy vody, jako tomu je v případě komerčně dodávaných "bezvodých" produktů.

Složkou b) je butylester kyseliny titaničité nebo butylester kyseliny polytitaničité.

Složkou c) je alkohol. Je možno užít alifatický nasycený jednosytný alkohol o 7 až 8 atomech uhlíku.

Příkladem inertních uhlovodíků, které se užívají jako rozpouštědlo pro složky a), b) a c) mohou být alifatické uhlovodíky, jako pentan, hexan, heptan, nonan, dekan, petrolej apod., aromatické uhlovodíky jako benzen, toluen, xyleny apod., a halogenované uhlovodíky, jako tetrachlormethan, 1,2-trichlorethan, 1,1,2-trichlorethan, chlorbenzen, o-dichlorbenzen apod. Z těchto látek jsou nejvýhodnější alifatické uhlovodíky.

Rozpouštění a uvést do reakce v inertním uhlovodíku je možno složky a), b) a c) následujícím způsobem:

1. Složky, a, b a c se smísí v inertním uhlovodíku v jakémkoliv pořadí a výsledná suspenze se zahřeje za míchání,
2. Složky b) a c) se zahřejí v inertním uhlovodíku za míchání a k výslednému roztoku se přidá složka a).
3. Složky a) a b) se zahřejí v inertním uhlovodíku za míchání a přidá se složka c).
4. Složky a) a c) se zahřejí v inertním uhlovodíku za míchání a přidá se složka b) apod.

Reakci je možno provádět jakýmkoliv způsobem, avšak způsob 1. je výhodný v tom smyslu, že se velmi snadno provádí. K rozpuštění složek a), b) a c) je nutné zahřátí v inertním uhlovodíku. Teplota má být v rozmezí 40 až 200 °C, s výhodou 50 až 150 °C. Doba, nutná pro reakci a rozpuštění, je v rozmezí 5 minut až 7 hodin, s výhodou 10 minut až 5 hodin. Množství použité složky b) je v rozmezí 0,1 až 2 moly, s výhodou 0,5 až 1,5 molu, vztaženo na 1 mol složky a) v případě, že složkou b) je ester kyseliny orthotitaničité a v případě, že složkou b) je ester kyseliny polytitaničité, použije se ho v množství, odpovídajícím počtu jednotek esteru kyseliny orthotitaničité. Množství složky c) se pohybuje v rozmezí 0,1 až 5 molů, s výhodou 0,5 až 4 moly, vztaženo na mol složky a).

Čím více se užije složek b) a c) na složku a), tím snadněji se rozpustí složka a), avšak v tomto případě je však zapotřebí použít k získání složky A jako pevného produktu velké množství halogenidu křemíku a mimoto je postup nesnadný, protože i když se složka A získá v pevné formě, je těžko upravit částicovou formu. V případě, že množství složek

b) a c) je příliš malé, je složka a) nerozpustná v inertním uhlovodíku a výsledný katalyzátor má nepravidelnou formu. Je pak nemožné připravit katalyzátor na nosiči s vlastnostmi, nutnými pro způsob podle vynálezu. Množství inertního uhlovodíku se pohybuje v rozmezí 0,1 až 5 litrů, s výhodou 0,3 až 3 litry, vztaženo na 1 mol složky a).

Pokud jde o složku B, sestává tato složka ze složek d), e) a f). Složka d) je ethyltoluylát.

Složkou f) je halogenid křemíku, a to diethylaluminiumchlorid a/nebo triethylaluminiumchlorid.

Dále bude popsána reakce složky A se složkou B. Pevný produkt I se získá reakcí složky A se složkou B.

Reakci je možno provádět různým způsobem, například

- i) složka B se přidá ke složce A,
- ii) složka A se přidá ke složce B,
- iii) část složky B se přidá ke složce A a zbývající část složky B se přidá ke směsi nebo se směs přidá ke zbývající části složky B.

Je tedy možno užít následujících možností:

1. Složka A se uvede do reakce se složkou d) a postupně nebo současně se uvede do reakce se složkou e) a pak se složkou f) za vzniku pevného produktu I.
2. Složka A se uvede do reakce se složkami d), e) a f) za vzniku pevného produktu I.
3. Složka A se uvede do reakce se složkou f) za vzniku pevného materiálu, který se pak uvede do reakce se složkou d) a postupně nebo současně se uvede do reakce se složkou e) za vzniku pevného produktu I.
4. Složka A se uvede do reakce se směsí a/nebo reakční produkt složky d) se složkou e) se uvede do reakce se složkou f) za vzniku pevného produktu I.
5. Složka A se uvede do reakce se složkou f) za vzniku pevného materiálu, který se pak uvede do reakce se směsí a/nebo s reakčním produktem složky d) se složkou a) za vzniku pevného produktu I.
6. Je možno kombinovat dva i více způsobů podle bodů 1 až 5.

I v případě, že složka d) a/nebo složka e) se smísí nebo uvede do reakce se složkou A, nedojde k vysrážení pevného produktu. Složka A nebo směs nebo reakční produkt složky A se složkou d) a/nebo složkou e) je homogenní roztok. Aby bylo možno vyloučit z těchto homogenních roztoků pevnou látku, je zapotřebí přidat složku f). Pokud jde o způsoby přidávání, které byly uvedeny v bodech 1 až 6, je obvykle výhodné přidat složky d) a e) ke složce A, avšak je také možno přidat složku f) ke složce A nebo obráceně, složka A může být přidána ke složce f). Vzhledem k částicové formě pevného produktu II je třeba dbát na to, aby pevný produkt I, reakce složky f) se složkou A nebo se směsí reakčního produktu složky A se složkou e) a/nebo složkou d) vyhovovaly požadavkům na vznik částicové formy.

Podíl složky A ke složkám d), e) a f) je následující:

Na 1 mol složky a), tvořící složku A, se užije množství složky d), které odpovídá 0,05 až 0,7 molu, s výhodou 0,1 až 0,6 molu, množství složky e) odpovídá 0,005 až 0,5 molu, s výhodou 0,01 až 0,4 molu a množství složky f) odpovídá 0,1 až 50 molům, s výhodou 1 až

20 molům. Tyto složky je možno užít v jediném podílu nebo rozděleně v několika podílech. Reakční teplota při reakci složky A se složkou B se pohybuje v rozmezí -40 až $+180$ °C, s výhodou -20 až $+150$ °C, reakční doba se pohybuje v rozmezí 5 minut až 5 hodin, s výhodou 10 minut až 3 hodiny v každém stupni. Pevný produkt I, vznikající reakcí složky A se složkou B je možno postupně uvádět do reakce se složkou C v následujícím stupni, je však výhodnější promýt produkt vzorce I inertním uhlovodíkem, protože nezreagované výchozí látky nebo vedlejší produkty v roztoku mohou brzdít následující reakci. Takto získaný pevný produkt I má kulovitou nebo téměř kulovitou formu.

Složkou je chlorid titaničitý.

Třetím reakčním stupněm je reakce pevného produktu I se složkou C. Tento třetí stupeň se provádí tak, že se přidá složka C k pevnému produktu I v suspenzi v inertním uhlovodíku, tak jak bylo svrchu popsáno nebo tak, že se pevný produkt I nebo jeho suspenze přidá ke složce C. Množství složky d) nebo složky h) se pohybuje v rozmezí 1 až 100 molů, s výhodou 3 až 50 molů, vztaženo na 1 mol bezvodého dihalogenidu hořčíku jako pevného materiálu, tvořícího pevný produkt I. Reakční teplota při reakci pevného produktu I se složkou C se pohybuje v rozmezí 40 až 200 °C, s výhodou 50 až 150 °C, reakční doba se pohybuje v rozmezí 5 minut až 5 hodin, s výhodou 10 minut až 3 hodiny. Po ukončení této reakce se pevný podíl oddělí filtrací nebo slitím a pak se promyje inertním uhlovodíkem k odstranění nezreagovaných výchozích látek nebo vedlejších produktů, čímž se získá pevný produkt II. Rozpouštědlo které se užívá k promytí, je kapalný inertní uhlovodík. Konkrétním příkladem mohou být alifatické nasycené uhlovodíky, jako hexan, heptan, oktan, nonan, dekan, petrolej apod. V průběhu promývání nebo po něm je nutno podíl rozpouštědla upravit tak, aby pevný produkt II obsahoval nasycený uhlovodík tak, aby tento uhlovodík obsahoval alespoň 50 % hmotnostních produktu II. Při promývání je výhodnější dekantace a produkt II má být ponořen do použitého uhlovodíku. V případě, že uhlovodík obsahuje pouze 50 % hmotnostních produktu II, není kvalita výsledného katalyzátoru dostatečná pro dobrý průběh polymerace. Podle podmínek polymerace je jak výtěžek polymeru, tak i jeho specifická hmotnost nízká, polymer nemá správnou částicovou formu a také jeho prostorové uspořádání nemá požadovanou úroveň. Příčina tohoto jevu není zcela jasná, je však důležité, aby v průběhu promývání nebo po něm obsahoval pevný produkt II alespoň 50 hmotnostních % uhlovodíku, vztaženo na hmotnost produktu II.

Při difrakci rentgenových paprsků nemá pevný produkt II spektrum, které by bylo založeno pouze na bezvodých, dihalogenidech hořčíku, ale spektrum neodpovídá ani komplexům bezvodých dihalogenidů hořčíku se sloučeninami, které poskytují elektrony, jako jsou alkoholy, estery organických kyselin nebo estery kyseliny titaničité. Při spektrofotometrii v infračerveném světle má pevný produkt II specifické vlastnosti v tom smyslu, že spektrum obsahuje dva vrcholy v blízkosti $1,067\text{ cm}^{-1}$ a $1,038\text{ cm}^{-1}$ v oblasti $1,070$ až $1,030\text{ cm}^{-1}$, a v případě, že absorbance prvního vrcholu se označí A_1 a druhého vrcholu A_2 , je poměr A_1 k A_2 v rozmezí $1,1$ až $1,8$, s výhodou $1,2$ až $1,7$ a v případě, že absorbance v blízkosti $1,670\text{ cm}^{-1}$ se označí jako A_3 , je poměr A_1 k A_3 v rozmezí $0,30$ až $0,80$, s výhodou $0,40$ až $0,70$. Aby pevný produkt II měl požadované vlastnosti, je důležité, aby svrchu uvedené 2 hodnoty absorbance v oblasti $1,070$ až $1,030\text{ cm}^{-1}$ a oba poměry A_1/A_2 a A_1/A_3 spadaly do svrchu uvedeného rozmezí. Například i v případě, že oba vrcholy jsou přítomné, avšak poměry nespádají do uvedeného rozmezí, nedojde k dostatečné polymeraci a/nebo prostorové uspořádání výsledného polymeru není výhodné a/nebo není částicová forma polymerů dostatečná a je tedy nemožné dosáhnout produktu s požadovanými vlastnostmi.

Pevný produkt II má tu specifickou vlastnost, že obsahuje 2 typy alkoxykupin, z nichž jedna se nachází ve složce b) a druhá ve složce c) a obsahuje tedy oba typy alkoxykupin, z nichž každá se v něm nachází v množství $0,05$ až $5,0$ % hmotnostních, s výhodou $0,1$ až $4,0$ % hmotnostních, přičemž součet množství obou typů alkoxykupin se pohybuje v rozmezí $0,1$ až $7,0$ % hmotnostních, s výhodou $0,5$ až $3,0$ % hmotnostních. Aby pevný produkt II měl požadované vlastnosti je důležité, aby obsahoval svrchu uvedené dva typy alkoxykupin ve svrchu uvedeném množství. Například v případě, že pevný produkt II obsahuje pouze jeden

typ alkokyskupiny, nemá výsledný katalyzátor dostatečnou účinnost a výsledný polymer nemá požadované prostorové uspořádání.

Mimoto v případě, že pevný produkt II obsahuje pouze alkokyskupiny, procházející ze složky b) a žádnou alkokyskupinu ze složky c), má výsledný polymer nevhodnou částicovou formu. V případě, že jsou přítomny oba typy alkokyskupin, avšak jedna z nich nebo obě převyšují horní hranici nebo nedosahují spodní hranice, nedochází k dostatečné polymerační účinnosti katalyzátoru a/nebo má výsledný polymer nevhodné prostorové uspořádání a/nebo nevhodnou částicovou formu, takže je nemožné dosáhnout vlastností, požadované vynálezem.

Dále bude popsán způsob výroby alfa-olefinového polymeru. Jakmile pevný produkt II je uveden do reakce jako složka katalyzátoru s organohlinitou sloučeninou a s výhodou s esterem organické kyseliny, je možno získat katalyzátor pro výrobu alfa-olefinového polymeru. Pokud jde o organohlinitou sloučeninu, je možno užít látky, vyjádřené obecným vzorcem $AlX_R^{12}R_3-r$ v němž X znamená atom chloru, R^{12} znamená alkylový zbytek o 1 až 20 uhlíku, aryllový zbytek s až 20 atomy uhlíku nebo cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku a r znamená celé číslo 0 až 2. Konkrétními příklady mohou být triethylaluminium, tri-n-propylaluminium, triisobutylaluminium, tricyklopentylaluminium, tricyklohexylaluminium, dimethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumchlorid, di-n-butylaluminiumchlorid, ethylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumdichlorid. Z těchto sloučenin je výhodné triethylaluminium jako takové nebo směs dvou typů organohlinitých látek, například triethylaluminium a triisobutylaluminium, triethylaluminium a diethylaluminiumchlorid, triethylaluminium a ethylaluminiumseskvichlorid apod., nebo směs tří typů organohlinitých sloučenin, například triethylaluminium, triisobutylaluminium a ethylaluminiumseskvichlorid.

Z organických esterů je možno užít tytéž estery organických kyselin, které byly uvedeny svrchu při výrobě komplexů. Výhodné jsou estery aromatických karboxylových kyselin, jako ethylbenzoát, ethyltoluylát, methylanisát, ethylanisát apod.

Pokud jde o způsob, jímž se uvádějí do reakce pevný produkt, organohlinitá sloučenina a ester organické kyseliny, je možno užít různých způsobů, například

1. pevný produkt II, organohlinitá sloučenina a ester organické kyseliny se nezávisle na sobě přivádí do polymerační nádoby,
2. směs organohlinité sloučeniny a esteru organické kyseliny se přivádí do polymerační nádoby odděleně od pevného produktu II nebo
3. směs pevného produktu II, organohlinité sloučeniny a esteru organické kyseliny se postupně přivádí do polymerační nádoby,

je však možno užít ještě dalších způsobů. Způsoby 1. nebo 2. však jsou nejvýhodnější. Kterákoliv ze složek může být rozpuštěna nebo uvedena do suspenze v alifatickém uhlovodíku jako butanu, pentanu, hexanu, heptanu, nonanu, dekanu, petroleji apod. V případě, že dvě nebo tři složky se předem smísí, před přiváděním do polymerační nádoby, jako je tomu v případech 2. a 3., pohybuje se teplota v rozmezí -50 až $+50$ °C, s výhodou -30 až $+30$ °C, doba reakce se pohybuje v rozmezí 5 minut až 50 hodin, s výhodou 10 minut až 30 hodin.

Množství organohlinité sloučeniny se pohybuje v rozmezí 10 až 1 000 molů, s výhodou 50 až 500 molů, vztaženo na 1 mol atomu titanu v pevném produktu II. Množství esterů organické kyseliny se pohybuje v rozmezí 0,01 až 1 mol, s výhodou 0,05 až 0,7 molu, vztaženo na mol organohlinité sloučeniny. V případě, že se užije směs organohlinité sloučeniny s esterem organické kyseliny, je zapotřebí zachovat uvedené rozmezí.

Alfa-olefinové polymery se produkují z alfa-olefinů se třemi nebo větším počtem atomů uhlíku při použití katalyzátoru, který se získá reakcí pevného produktu II jako jedné složky

s organohlinitou sloučeninou a s výhodou s esterem organické kyseliny. Z alfa-olefinů se třemi nebo větším počtem atomů uhlíku je možno užít propylen, buten-1, penten-1, hexen-1, okten-1, decen-1, 4-methylpenten-1, 3-methylpenten-1 apod. Polymerace těchto alfa-olefinů zahrnuje nejen homopolymeraci, nýbrž také kopolymeraci s jedním nebo větším počtem dalších alfa-olefinů o 2 nebo více atomech uhlíku. Příkladem alfa-olefinů se 2 nebo větším počtem atomů uhlíku mohou být ethylen, butadien, isopren, 1,4-pentadien, methyl-1,4-hexadien apod., kromě svrchu uvedených alfa-olefinů o 3 nebo větším počtu atomů uhlíku. Množství těchto dalších olefinů má být 30 % molárních nebo méně. Polymeraci je možno provádět v kapalně nebo v plynné fázi. V případě, že se polymerace provádí v kapalně fázi, může být užit jako polymerační prostředí inertní uhlovodík, například hexan, heptan, nonan, dekan, petrolej apod., je však možno užít také samotné alfa-olefiny jako reakční prostředí. V případě, že se polymerace provádí v plynné fázi, neužívá se zásadně žádného reakčního prostředí, je však možné rozpustit nebo uvést do suspenze katalyzátor nebo některou z jeho složek v inertním uhlovodíku a použít výslednou suspenzi nebo roztok. Polymerace se provádí tak, že se uvedou do styku alfa-olefiny s katalyzátorem v polymerační nádobě. Teplota polymerace se pohybuje v rozmezí 40 až 200 °C, s výhodou 50 až 150 °C a polymerační tlak se pohybuje v oblasti mezi atmosférickým tlakem až tlakem 10,0 MPa, s výhodou 0,5 až 5,0 MPa. Polymeraci je možno provádět po jednotlivých vsázkách semikontinuálně nebo kontinuálně, z hlediska hospodárnosti je výhodná kontinuální polymerace. Dále je možné provádět polymeraci v několika stupních při měnících se podmínkách polymerace. Aby bylo možno upravovat molekulární hmotnost polymerů, je vhodné přidat látku, modifikující molekulovou hmotnost, například vodík.

Příprava nebo uchovávání pevného katalyzátoru, tak jak je svrchu popsána, stejně jako výroba polymerů, se provádí v atmosféře inertního plynu, jako je dusík, helium, apod., v některých případech je možno tuto reakci provádět za atmosférických podmínek nebo v monomeru nebo ve vakuu.

Způsobem podle vynálezu je možno získat následující výhody:

Protože pevný produkt II jako složka pevného katalyzátoru má po reakci s organohlinitou sloučeninou a s výhodou s esterem organické kyseliny velmi vysokou polymerační účinnost, je možno upustit od odstranění zbytku katalyzátoru v polymeru. Protože výsledný polymer má velmi vysokou prostorovou pravidelnost, není zapotřebí odstraňovat ataktické polymery, což má vliv na hospodárnost celého postupu. Pevný produkt II má sférickou nebo téměř sférickou formu a je možné upravit střední průměr jeho částic na hodnotu 5 až 60 μm . Polymery, získané při použití pevného produktu II mají rovněž téměř sférickou formu, která odráží formu pevného produktu II, přičemž množství jemně práškovaného polymeru s průměrem částic nižším než 100 μm je malé nebo žádné. Z hlediska těchto skutečností je při polymeraci v tepelné nebo v plynné fázi možno dosáhnout stabilizované produkce a transportu polymeru a jednotlivé výrobní stupně jsou jednodušší než při běžném postupu. Je velmi výhodné provádět polymeraci tímto způsobem v plynné fázi. Dále je výsledný polymer dobře sypký a málo se rozpadá.

Pokud jde o pevný produkt II a odpovídající produkty v následujících příkladech a srovnávacích příkladech, byla jejich analýza prováděna následujícím způsobem:

Byl užit pevný produkt II nebo odpovídající produkty s obsahem nižším než 50 % hmotnostních kapalného inertního uhlovodíku nebo materiálu, v nichž byl podíl inertního uhlovodíku snížen zahuštěním nebo zvýšen zředěním.

Částicová forma byla pozorována v optickém mikroskopu a průměr částic byl měřen přístrojem Micron Photo Sizer /typ SKC-2 000, výrobce Seishin Kigyosha). Produkt, získaný stáním pevného produktu II nebo odpovídajících produktů s obsahem nižším než 50 % hmotnostních kapalného inertního uhlovodíku v proudu vysoce čistého helia, běžně dodávaného, po dobu jedné hodiny s následným vysušením při tlaku 0,133 Pa při teplotě 25 °C po dobu 2 hodin s následným smísením s čistěným nujolem byl pak podroben analýze, například měření absorpčního spektra v infračerveném světle přístrojem Fourier transformation infrared spectrophotometr

(typ JIR 40D, výrobce Nippon Densi Co.), měření specifického povrchu a objemu pórů měřením absorpce plynů (Accusorb 2 100, výrobce Micromeritics Co.), měření difrakce rentgenových paprsků X podle goniometru s paprskem Cu K-alfa ($\lambda = 0,154$ nm), (PMG-S2 typ, výrobce Rigaku Denki Co., niklový filtr, 35 KVK 28 mA) stanovení Mg, Cl, Ti apod. a alkoxykupin atomovou absorpční spektroskopií a plynovou chromatografií po rozmnožení pevného produktu II zředěnou kyselinou sírovou k zajištění rozpustnosti ve vodě.

Pokud jde o absorpci v infračerveném světle, byla čára, spojující absorpční spektra a průsečík vrcholů $1\,103\text{ cm}^{-1}$ a 991 cm^{-1} zvolena jako základní čára pro hodnoty absorpce, jejichž vrcholy se nacházely v blízkosti $1\,067\text{ cm}^{-1}$ a $1\,037\text{ cm}^{-1}$, čára spojující absorpční spektrum a průsečík hodnot $1\,712\text{ cm}^{-1}$ a $1\,523\text{ cm}^{-1}$ se užije jako základní čára pro absorpci s vrcholem v blízkosti $1\,670\text{ cm}^{-1}$ pro vypočítání příslušných poměrů.

Alkoxykupina v pevném produktu II nebo v odpovídajících produktech se stanovuje rozkladem pevného produktu II nebo odpovídajících produktů zředěnou kyselinou sírovou. Tím se alkoxykupina kvantitativně převede na rozpustný alkohol, který je možno prokázat plynovou chromatografií. Estery organických kyselin se v pevném produktu II stanovují stejně jako alkoxykupiny za uvolnění esterů organických kyselin, které se pak stanovují plynovou chromatografií.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady:

P ř í k l a d 1

1. Výroba pevného katalyzátoru

40 ml čištěného dekanu, 4,76 g bezvodého chloridu hořečnatého, 17 g n-butylorthotitanátu a 19,5 g 2-ethyl-1-hexanolu se smísí ve skleněné baňce a směs se rozpustí zahřátím na teplotu $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 1 hodinu za vzniku homogenního roztoku, který se zchladí na teplotu místnosti, pak se přidá 3,7 g ethyl-p-toluylátu a postupně 0,42 g diethylaluminiumchloridu, přičemž se směs zahřívá na hodinu na $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, pak se postupně přidá po kapkách 52 g chloridu křemičitého za stálého míchání po dobu 2 1/2 hodiny za vzniku pevného podílu, směs se dále zahřívá na hodinu na teplotu $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pevný podíl se oddělí od roztoku a promyje čištěným hexanem, čímž se získá pevný produkt I. Veškerý tento produkt se smísí s 50 ml chloridu titaničitého v roztoku v 50 ml 1,2-dichlorethanu a pak se směs nechá reagovat 2 hodiny za míchání při teplotě $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, čímž se získá pevný produkt II, který se promyje čištěným hexanem a pak se přidá bez sušení čištěný hexan, čímž se získá suspenze pevného produktu II. Pevný produkt II je obsažen v množství 30 g v 1 litru suspenze. Svrchu uvedený postup a podobné postupy v následujících příkladech a srovnávacích příkladech se provádějí v dusíkové atmosféře.

Částice výsledného pevného produktu II měly sférickou formu a úzkou distribuci velikostí částic, střední průměr částic byl $22\text{ }\mu\text{m}$, specifický povrch $220\text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů $0,20\text{ cm}^3/\text{g}$. Výsledky chemické analýzy byly následující: Ti 3,4 %, Cl 56,9 %, Mg 16,4 %, Al 0,9 %, Si 1,0 % ethyl-p-toluylát 5,4 %, butoxykupina 3,9 % a ethylhexanoxyskupina 1,0 % hmotnostních. Podle spektrofotometrie v infračerveném světle je silný absorpční pás při $1\,666\text{ cm}^{-1}$ (absorbance A_1), $1\,065\text{ cm}^{-1}$ (absorbance A_1) a $1\,038\text{ cm}^{-1}$ (absorbance A_2), přičemž poměry A_1/A_2 a A_1/A_3 měly hodnotu 1,3 a 0,55. Difrakcí rentgenového záření bylo získáno spektrum zřetelně odlišné od spektra chloridu hořečnatého, komplexu chloridu hořečnatého s ethyl-toluylátem, komplexu chloridu hořečnatého s 2-ethylhexanolem a komplexu chloridu hořečnatého s n-butylorthotitanátem.

2. Výroba alfa-olefinového polymeru

Do reaktoru z nerezové oceli o objemu 3 litry, opatřeného míchadlem a promytého propylenem se přivádí 1,5 mmolu triethylaluminia, 0,5 mmolu ethylaluminiumseskvichloridu, 0,5 mmolu

ethyl-p-anisátu, 0,01 mg pevného produktu II, vztaženo na atomy titanu a 1,5 litru vodíku, načež se polymerace provádí 2 hodiny a současně se kontinuálně přivádí propylen do celkového přetlaku 2,2 MPa při teplotě 70 °C. Pak se nezreagovaný propylen vypustí, čímž se získá 213 g práškového polypropylenu se sypnou hmotností 0,45 g/cm³ a MFR 3,0, částice měly téměř sférickou formu, střední průměr 410 μm a podíl jemných částic o velikosti pod 100 μm byl 0,05 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství polymeru. Procento extrakčního zbytku při použití vroucího heptanu bylo 97,0 %. Propylen se obtížně mlel. (MFR = poměr indexů toku při větším a menším zatížení)

Srovnávací příklad 1

Byl připraven pevný produkt II způsobem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že nebyl užit n-butylorthotitanát a pak byl vyráběn alfa-olefinový polymer při použití tohoto produktu, který jinak odpovídal pevnému produktu II. Produkt měl granulační formu a široký rozptyl velikosti částic při středním průměru 12 μm. Složení tohoto produktu bylo: Ti 2,2 %, ethyl-p-tolulylát 17,3 %, ethylhexanoxyskupina 0,8 %, butoxyskupina 0 %. V infračerveném světle bylo možno pozorovat absorpční pás s vrcholem při 1 674 cm⁻¹, avšak spektrum neobsahovalo pásy při 1 067 cm⁻¹ a při 1 038 cm⁻¹. Výsledný polymer měl sypnou hmotnost 0,29 g/cm³, částice měly granulární formu, podíl jemných částic pod 100 μm byl 3,5 %, procento zbytku při extrakci hexanem bylo 93,8 %. Výsledky polymerace jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Srovnávací příklad 2

Produkt, odpovídající pevnému produktu II, byl připraven podle příkladu 1 s tím rozdílem, že nebyl užit 2-ethyl-1-hexanol, načež byla prováděna polymerace alfa-olefinu při použití takto získaného produktu, který jinak odpovídal pevnému produktu II. Tento produkt měl nepravidelný tvar a velmi široký rozptyl velikosti částic při středním průměru 15 μm. Produkt obsahoval 1,9 % titanu, 16,0 % ethyl-p-tolulylátu a 0,2 % butoxyskupiny, ethylhexanoxyskupiny nebyly přítomny.

Při spektrofotometrii v infračerveném světle bylo možno pozorovat silný pás při 1 678 cm⁻¹, avšak chyběly pásy při 1 067 cm⁻¹ a při 1 038 cm⁻¹. Výsledný polypropylen měl sypnou hmotnost 0,27 g/cm³, jeho částice měly nepravidelný tvar, podíl jemného prášku o průměru 100 μm nebo nižším byl 9,2 % a % extrakčního zbytku při použití vroucího heptanu bylo 92,6 %.

Srovnávací příklad 3

Byl připraven produkt, odpovídající pevnému produktu II podle příkladu 1 s tím rozdílem, že nebyl užit diethylaluminiumchlorid a pak byl polymerován alfa-olefin při použití získaného produktu. Částice produktu, který jinak odpovídal produktu II, byly téměř sférické, avšak rozptyl průměru byl široký a průměrná velikost 20 μm. Produkt obsahoval 3,1 % titanu, 5,5 % ethyl-p-tolulylátu, 2,6 % butoxyskupin a 0,7 % ethylhexanoxyskupin.

Podle spektrofotometrie v infračerveném světle byly přítomny absorpční pásy při 1 674 cm⁻¹ (absorbance A₃), 1 064 cm⁻¹ (absorbance A₁) i při 1 037,5 cm⁻¹ (absorbance A₂), avšak poměry A₁/A₂ a A₁/A₃ byly 1,5 a 0,20. Výsledný polypropylen měl sypnou hmotnost 0,38, granulární částice, podíl jemných částic o velikosti 100 μm nebo nižší 1,8 % a procento zbytku při extrakci vroucím heptanem 94,4 %.

P ř í k l a d y 2 až 5

Pevné produkty II byly připraveny jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že n-butylorthotitanát byl v příkladu 2 nahrazen 12 g n-butylpolytitanátu (pentamer), 2-ethyl-1-hexanol byl v příkladu 3 nahrazen 17,5 g n-heptanolu, diethylaluminiumchlorid byl v příkladu 4 nahrazen 0,40 g triethylaluminia. V příkladu 5 byl diethylaluminiumchlorid použit v množství 0,84 g místo množství 0,42 g. Všechny pevné produkty byly užity k výrobě alfa-olefinových polymerů.

Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách 1 a 2.

P ř í k l a d y 6 až 8

Pevné produkty II byly připraveny jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že v příkladu 6 byl užit n-butylorthotitanát v množství 9 g místo v množství 17 g a 2-ethyl-1-hexanol v množství 26 g místo v množství 19,5 g. V příkladu 7 byla první z uvedených sloučenin užitá v množství 34 g a druhá v množství 3,3 g a v příkladu 8 byla první sloučenina užitá v množství 26 g a druhá v množství 13 g, všechny získané produkty II byly užity k výrobě alfa-olefinových polymerů.

Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách 1 a 2.

P ř í k l a d y 9 až 12

Pevné produkty byly připraveny stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo přidávání ethyl-p-toluylátu, diethylaluminiumchloridu a chloridu křemičitého k homogennímu roztoku, získanému v příkladu 1, se přidává směs získaná smísením 3,7 g ethyl-p-toluylátu s 0,42 g diethylaluminiumchloridu v 5 ml čištěného dekanu v příkladech 9, nebo se ethyl-p-toluylát přidá k homogennímu roztoku při teplotě místnosti, pak se směs zahřeje na hodinu na 70 °C, přidá se chlorid křemičitý k vyloučení pevného podílu, směs se opět zahřeje na 70 °C na 1 hodinu, nechá se zchladnout na teplotou místnosti, přidá se diethylaluminiumchlorid a směs se ještě hodinu míchá při teplotě místnosti v příkladu 10, nebo se homogenní roztok zahřeje na 70 °C, po kapkách se přidá chlorid křemičitý k vyloučení pevného podílu, směs se nechá zchladnout na teplotu místnosti, přidá se ethyl-p-toluylát a postupně diethylaluminiumchlorid a směs se zahřeje ještě na hodinu na 70 °C v příkladu 11, nebo se ethyl-p-toluylát, diethylaluminiumchlorid a chlorid křemičitý současně přidají k homogennímu roztoku při teplotě místnosti v průběhu 30 minut, načež se teplota zvýší na 70 °C v průběhu dvou hodin v příkladu 12, načež se všechny pevné produkty II užijí pro výrobu alfa-olefinových polymerů.

P ř í k l a d y 13 až 14

Byly připraveny pevné produkty II jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že 3,7 g ethyl-p-toluylátu bylo nahrazeno 3,4 g ethylbenzoátu v příkladu 13 nebo 3,4 g methyl-p-toluylátu v příkladu 14 a pevné produkty II byly užity pro výrobu alfa-olefinových polymerů.

P ř í k l a d y 4 až 8

Produkty odpovídající pevnému produktu II byly připraveny jako v příkladech 6, 7 nebo 8 s tím rozdílem, že v příkladu 6 nebyl užit 2-ethyl-1-hexanol (srovnávací příklad 4), v příkladu 7 nebyl užit n-butylorthotitanát (srovnávací příklad 5) a v příkladu 8 nebyl užit 2-ethyl-1-hexanol, (srovnávací příklad 6) nebo nebyl užit žádný n-butylorthotitanát (srovnávací příklad 7) nebo žádný diethylaluminiumchlorid (srovnávací příklad 8), načež byly produkty odpovídající pevnému produktu II užity k výrobě alfa-olefinových polymerů.

P ř í k l a d 15

1. Příprava pevného katalyzátoru

50 ml čištěného nonanu, 4,76 g bezvodého chloridu hořečnatého, 14,8 g ethylorthotitanátu a 16,3 g n-oktanolu se smísí v nerezové baňce, načež se směs zahřeje na 2 hodiny na 110 °C za míchání, získá se homogenní roztok, který se zchladí na 70 °C, k roztoku se přidá produkt, získaný předem společným mletím 1,5 g chloridu hlinitého se 3,4 ethylbenzoátu s následným rozpuštěním tohoto produktu v roztoku, pak se v průběhu 2 1/2 hodiny přidá po kapkách 57 g ethylkřemíkltrichloridu k vyloučení pevného podílu, směs se hodinu míchá

při teplotě 70 °C, pevný podíl se oddělí a promyje čištěným hexanem k získání pevného produktu I. Tento produkt se smísí se 100 ml chloridu titaničitého a směs se nechá reagovat za míchání 1 1/2 hodiny při teplotě 110 °C za vzniku pevného produktu II, který se postupně promyje čištěným hexanem a pak se čištěný hexan přidá bez usušení produktu, čímž se získá suspenze, která obsahuje 10 g pevného produktu II ve 100 ml.

Pevný produkt II má sférický tvar a úzkou distribuci rozměru částic při středním průměru částic 18 μm , specifický povrch 230 m^2/g a objem pórů 0,30 cm^3/g . Produkce obsahuje Ti 2,6 %, Cl 57,2 %, Mg 15,9 %, Al 1,2 %, Si 0,9 %, ethylbenzoát 7,2 %, ethoxyskupiny 3,0 % a oktoxy-skupiny 0,7 %. Při infračervené spektrofotometrii bylo možno pozorovat silné absorpční pásy při 1 674 cm^{-1} (absorbance A_3), 1 067 cm^{-1} (absorbance A_1) a 1 038 cm^{-1} (absorbance A_2) při poměrech A_1/A_2 a A_1/A_3 1,5 a 0,43. Podle difrakce rentgenových paprsků je spektrum zřetelně odlišné od spektra komplexu chloridu hořečnatého a ethylorthotitanátem, komplexu chloridu hořečnatého s n-oktanolem a komplexu chloridu hořečnatého s ethylbenzoátem.

2. Produkce alfa-olefinového polymeru

Do autoklávu o objemu 3,6 litru, promytého dusíkem se uloží 1,33 mmol triethylaluminia, 0,67 mmol diethylaluminiumchloridu, 0,6 mmol methyl-p-tolylátu a pevný produkt II v množství $8,0 \times 10^{-3}$ mg, vyjádřeno v atomech titanu, načež se přivádí 1 kg kapalného propylenu se 700 ml vodíku a polymerace se provádí hodinu při teplotě 70 °C při celkovém tlaku 32 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$. Nezareagovaný propylen se pak vypustí, čímž se získá 370 g práškového polypropylenu. Tento polypropylen má specifickou hmotnost 0,44 a MFR 3,5. Jeho částice mají téměř sférickou formu při středním průměru 490 μm , podíl jemně rozptýleného prášku s průměrem částic 100 μm nebo nižším byl 0,02 % polymeru a podíl extrakčního zbytku při použití vroucího heptanu byl 96,7 %.

Srovnávací příklady 9 až 11

Produkty odpovídající pevnému produktu II byly připraveny jako v příkladu 15 s tím rozdílem, že ve srovnávacím příkladu 9 nebyl užit ethylorthotitanát, ve srovnávacím příkladu 10 nebyl užit n-oktanol a ve srovnávacím příkladu 11 nebyl užit bezvodý chlorid hlinitý. Pak byly všechny tyto produkty užity k polymeraci alfa-olefinů.

Referenční příklad

Příprava vzorků pro rentgenovou difrakci

Srovnávací vzorek A

0,1 molu bezvodého chloridu hořečnatého se mele ve vibračním kuličkovém mlýně (výrobce Specks Kogyo) při teplotě místnosti v dusíkaté atmosféře 30 minut.

Srovnávací vzorek B

0,05 molu bezvodého chloridu hořečnatého, 0,15 molu 2-ethyl-1-hexanolu a 20 ml dekanu se uvede do reakce v dusíkové atmosféře na 2 hodiny při teplotě 130 °C za míchání, pak se dekan oddestiluje při teplotě 90 °C za sníženého tlaku přibližně 650 Pa za vzniku bezbarvé pevné látky.

Srovnávací vzorek C

5 mmolů bezvodého chloridu hořečnatého se nechá reagovat se 100 ml ethylbenzoátu hodinu při teplotě 70 °C, pak se nezareagovaný ethylbenzoát oddestiluje při teplotě 75 °C za sníženého tlaku přibližně 650 Pa, čímž se získá bezbarvá pevná látka.

Srovnávací vzorek D

0,1 molu bezvodého chloridu hořečnatého se uvede do reakce s 0,01 molem ethyl-p-toluylátu společným mletím ve vibračním kuličkovém mlýně v dusíkové atmosféře při teplotě 30 až 40 °C po dobu 30 minut.

T a b u l k a 1 (a)

Výsledky analýzy pevného katalyzátoru nebo odpovídajícího materiálu

	Tvar částic	Rozdělení průměru částic	μ 1 670 cm ⁻¹ (A ₃)
příklad 1	sférický	úzké	1 666, VS
srovnávací příklad 1	granulární	široké	1 678, VS
2	nepravi- delný	velmi široké	1 674, VS
3	téměř sférický	široké	1 674, VS
příklad 2	sférický	úzké	1 667, VS
příklad 3	sférický	úzké	1 668, VS
příklad 4	sférický	úzké	1 664, VS
příklad 5	sférický	úzké	1 665, VS
příklad 6	sférický	úzké	1 668, VS
příklad 7	téměř sférický	poněkud širší	1 670, VS
příklad 8	sférický	úzké	1 667, VS
příklad 9	sférický	úzké	1 667, VS
příklad 10	sférický	úzké	1 668, VS
příklad 11	téměř sférický	poněkud širší	1 669, VS
příklad 12	sférický	širší	1 670, VS
příklad 13	sférický	úzké	1 674, VS
příklad 14	sférický	úzké	1 674, VS
srovnávací příklad 4	nepravi- delný	velmi široké	1 674, VS
příklad 5	nepravidelný	široké	1 676, VS
příklad 6	nepravidelný	velmi široké	1 674, VS
příklad 7	granulární	široké	1 675, VS
příklad 8	granulární	široké	1 674, VS
příklad 15	sférický	úzké	1 674, VS
srovnávací příklad 9	granulární	široké	1 675, VS
příklad 10	nepravidelný	velmi široké	1 674, VS
příklad 11	granulární	široké	1 674, VS

T a b u l k a 1 (b) pokračování

Výsledky spektrofotometrie v infračerveném světle				Výsledky analýzy	
$\sim 1\ 067\ (A_1)$	$\sim 1\ 038\ (A_2)$	A_1/A_2	A_1/A_3	% (RO)b	% (RO)c
1 065, S	1 038, M	1,2	0,55	3,9	1,0
-	-	-	-	-	0,8
-	-	-	-	0,2	-
1 064,5 M	1 037,5 M	1,5	0,20	2,6	0,7
1 065, S	1 038, M	1,3	0,52	3,5	1,0
1 065, S	1 038, M	1,2	0,50	3,7	0,9
1 065, S	1 038, M	1,4	0,38	3,0	0,8
1 065, S	1 038, M	1,4	0,42	2,8	0,7
1 065, S	1 038, M	1,7	0,70	1,9	1,2
1 065, S	1 038, M	1,1	0,32	4,1	0,2
1 065, S	1 038, M	1,2	0,30	3,9	0,4
1 065, S	1 038, M	1,3	0,57	3,8	1,0
1 065, S	1 038, M	1,2	0,38	3,7	0,8
1 065, S	1 038, M	1,3	0,31	3,4	0,7
1 065, S	1 038, M	1,2	0,35	3,8	0,8
1 065, S	1 038, M	1,2	0,61	4,0	1,1
1 065, S	1 038, M	1,1	0,40	4,1	0,8
-	-	-	-	0,1	-
-	-	-	-	-	0,3
-	-	-	-	0,4	-
-	-	-	-	-	0,6
1 065, M	1 038, W	1,4	0,18	2,7	0,5
1 068, S	1 038, M	1,5	0,43	3,0	0,7
-	-	-	-	-	0,6
-	-	-	-	0,5	-
1 065 M	1 038, W	1,5	0,17	2,1	0,5

Poznámka: * VS, velmi silný; S, silný; M, střední; W, slabý;

T a b u l k a 2

Výsledky polymerace

	Výtěžek polymeru polymer (g)/Ti atcm ^v (mg)	Tvar polymeru	Sypná hmotnost g/ml	Množ- ství jemného prášku % hmot.	Procento zbytku po extrakci vroucím hexanem
příklad 1	21 300	téměř sférický	0,45	0,08	97,0
srovnávací					
příklad 1	17 300	granulární	0,29	3,5	93,0
příklad 2	4 180	nepravidelný	0,27	9,2	92,6
příklad 3	17 100	téměř sférický	0,38	1,8	94,4
příklad 2	19 800	téměř sférický	0,44	0,1	96,7
příklad 3	19 000	téměř sférický	0,42	0,1	96,5
příklad 4	20 800	téměř sférický	0,44	0,09	96,9
příklad 5	20 600	téměř sférický	0,42	0,09	96,4
příklad 6	18 700	téměř sférický	0,40	0,5	96,2
příklad 7	17 600	téměř sférický	0,37	0,7	95,7

T a b u l k a 2 pokračování

	Výtěžek polymeru polymer (g)/Ti atomy (mg)	Tvar polymeru	Sypná hmotnost g/ml	Množ- ství jemného prášku % hmot.	Procento zbytku po extrakci vroucím hexanem
příklad 8	20 700	téměř sférický	0,43	0,09	96,5
příklad 9	21 200	téměř sférický	0,44	0,08	96,8
příklad 10	19 700	téměř sférický	0,43	0,1	96,5
příklad 11	19 500	téměř sférický	0,42	0,1	96,3
příklad 12	20 300	téměř sférický	0,44	0,09	96,8
příklad 13	29 000	téměř sférický	0,46	0,08	97,1
příklad 14	20 400	téměř sférický	0,45	0,09	97,0
srovnávací					
příklad 4	4 840	nepravidelný	0,28	8,7	93,3
příklad 5	13 000	nepravidelný	0,29	4,6	93,8
příklad 6	6 100	nepravidelný	0,30	8,3	93,5
příklad 7	16 300	nepravidelný	0,30	3,7	93,9
příklad 8	16 000	granulární	0,36	2,4	94,3
příklad 15	46 300	téměř sférický	0,44	0,02	96,7
srovnávací					
příklad 9	27 800	granulární	0,31	2,4	93,6
příklad 10	5 100	nepravidelný	0,28	10,5	92,3
příklad 11	32 400	granulární	0,35	1,2	94,1

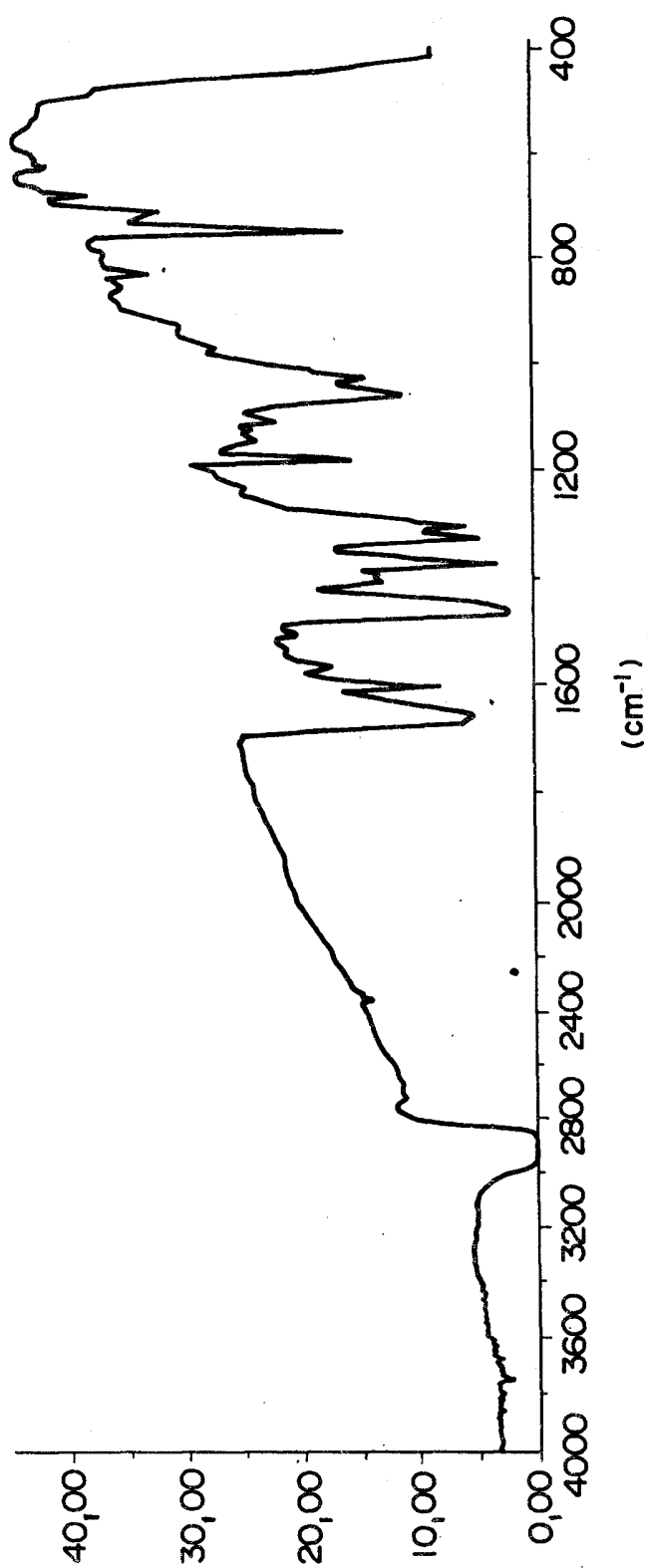
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby pevného katalyzátoru pro polymeraci olefinů, vyznačující se tím, že se

- I. směsí a) 1 mol bezvodého dihalogenidu hořčíku, b) 0,1 až 2 moly n-butylesteru kyseliny orthotitaničité a/nebo 0,1 až 2 moly n-butylesteru kyseliny polytitaničité, přepočítáno na ester kyseliny orthotitaničité a/ c) nasycený jednosytný alkohol o 7 až 8 atomech uhlíku v inertním uhlovodíku jako rozpouštědlo za míchání nebo protřepávání při teplotě 50 až 150 °C a tlaku 0,5 MPa po dobu 10 minut až 5 hodin za rozpuštění uvedených látek a za vzniku složky A,
- II. složka A se směsí a uvede do reakce se složkou B, která sestává z d) 0,1 až 0,7 mol ethyl-p-tolylátu, e) 0,01 až 0,4 mol diethylaluminiumchloridu nebo tiethylaluminiumchloridu a f) 1 až 20 mol chloridu křemičitého a/nebo ethylsiliciumchloridu při teplotě -130 °C a tlaku atmosférickém až tlaku 0,5 MPa po dobu 10 minut až 5 hodin za vzniku pevného produktu I a
- III. získaný pevný produkt I se promyje inertním uhlovodíkem a pak se uvede do reakce se složkou C, kterou je chlorid titaničitý za vzniku pevného produktu II.

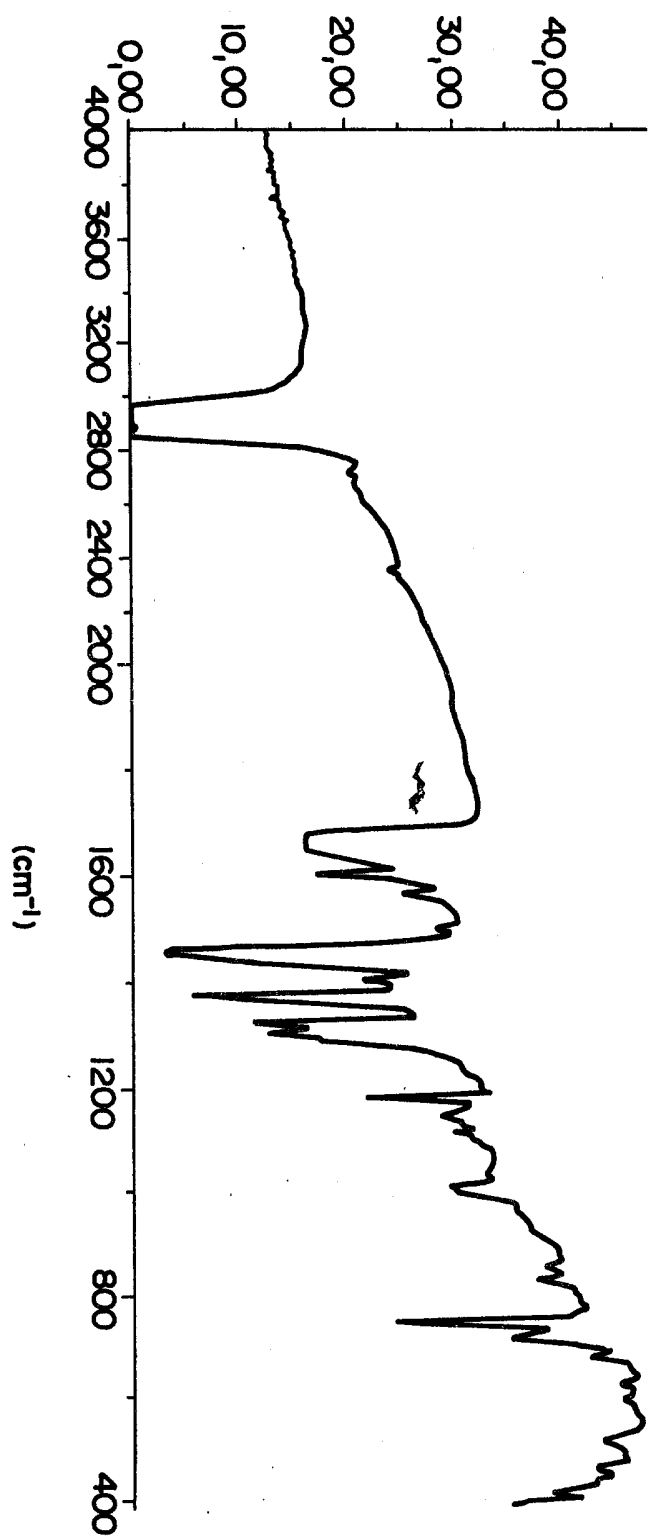
264327

Obv. I



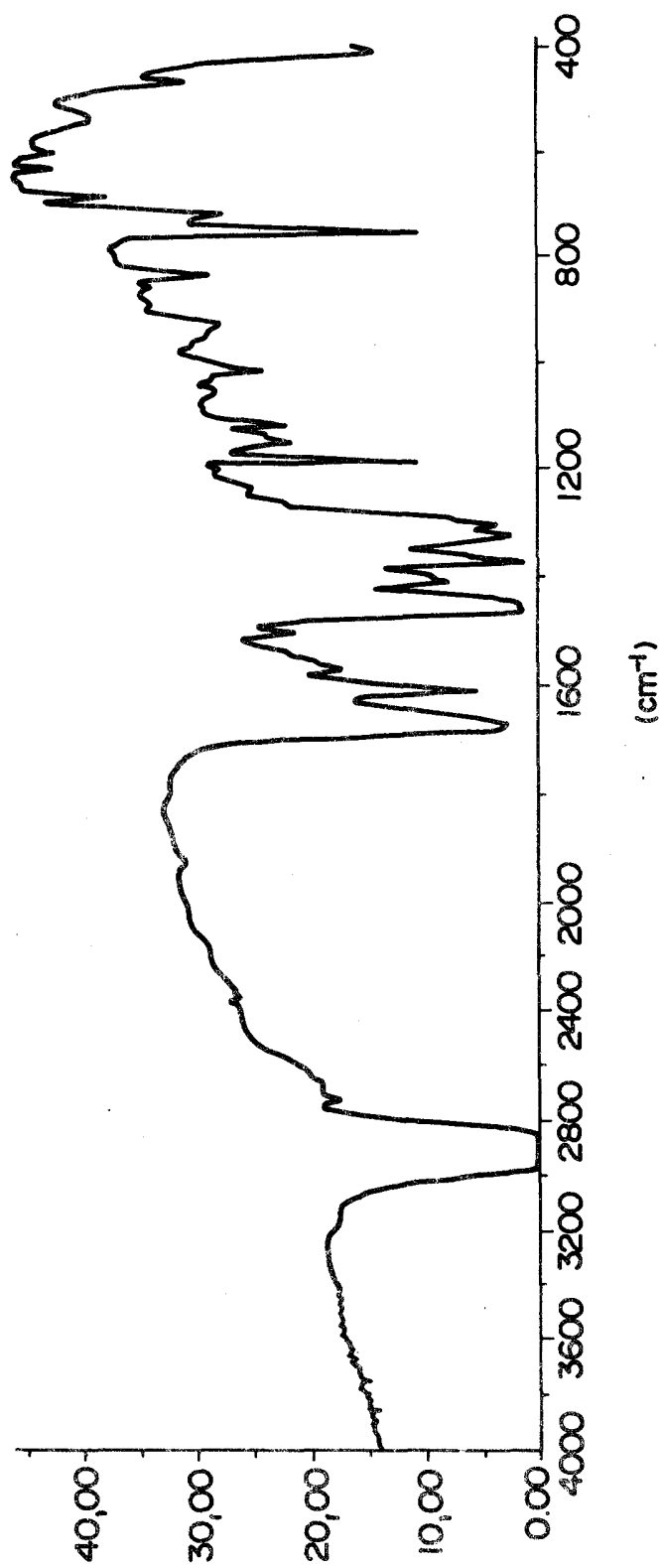
264327

Obs. 2



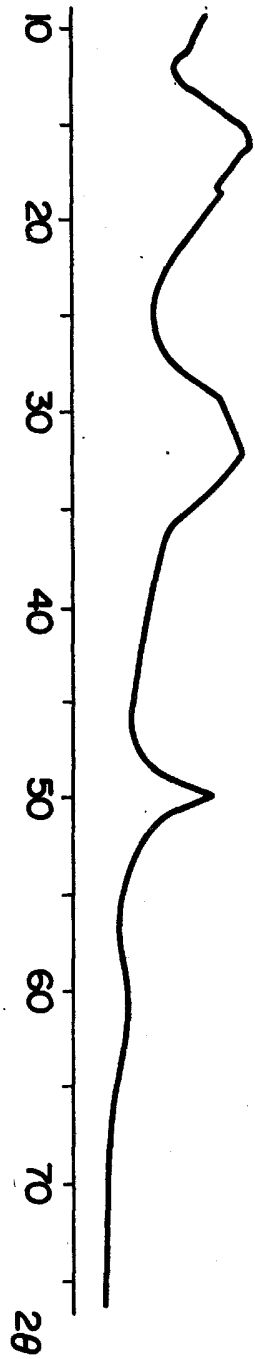
264327

Obv. 3

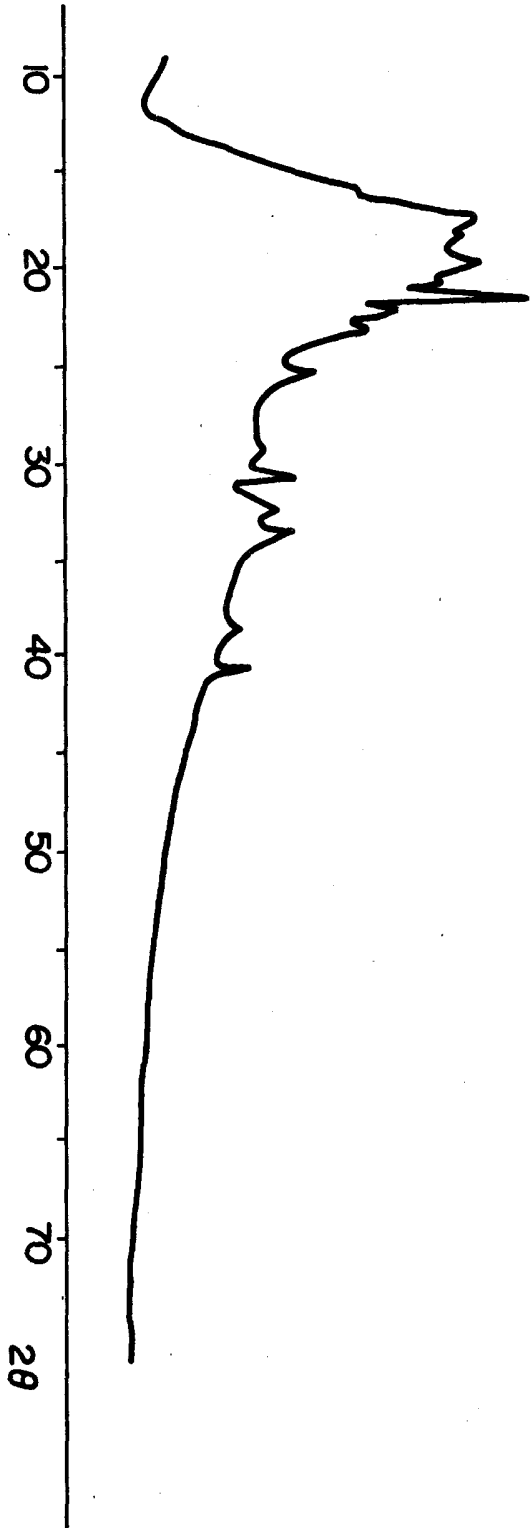


264327

Obs. 4

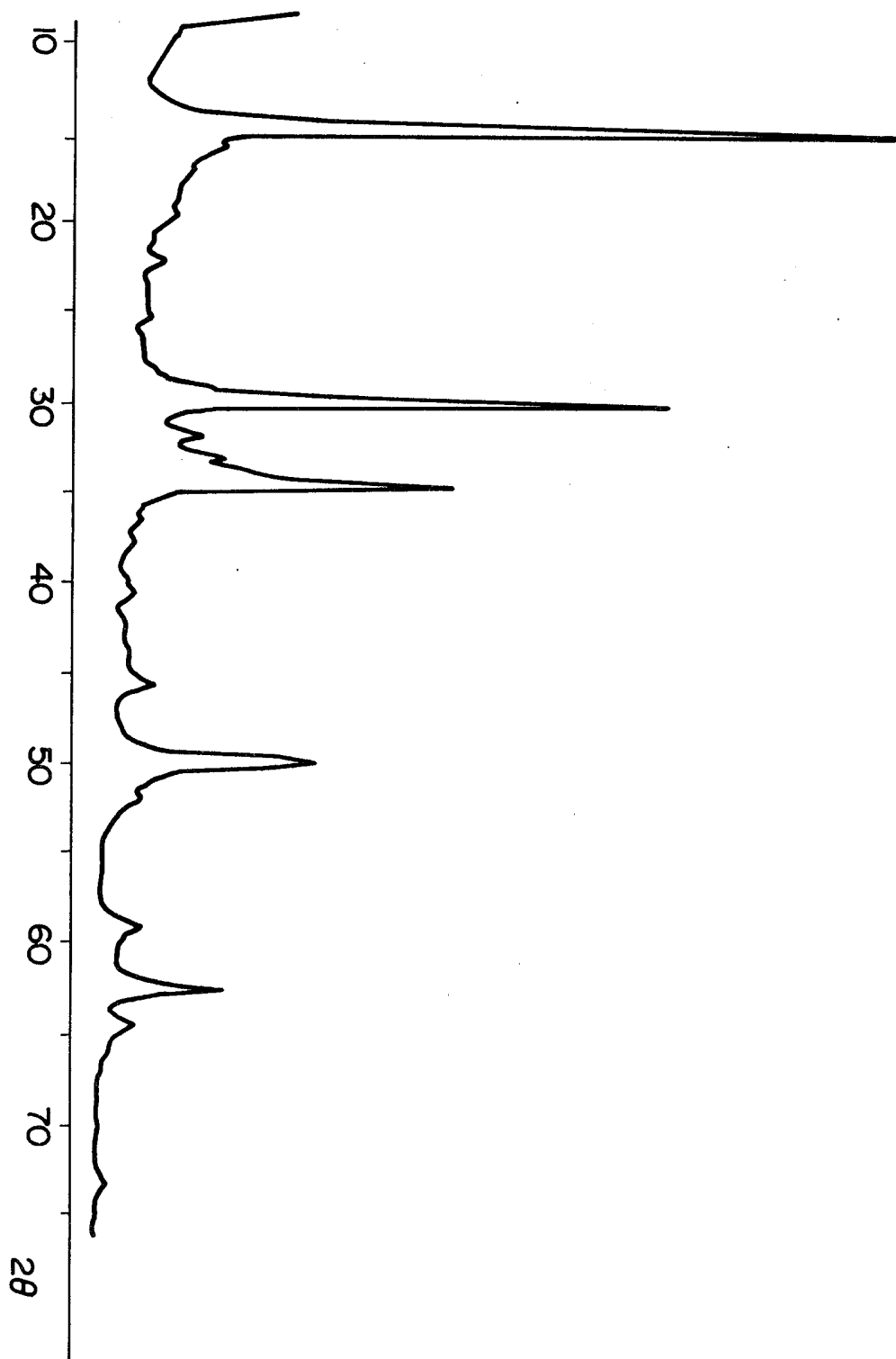


.6

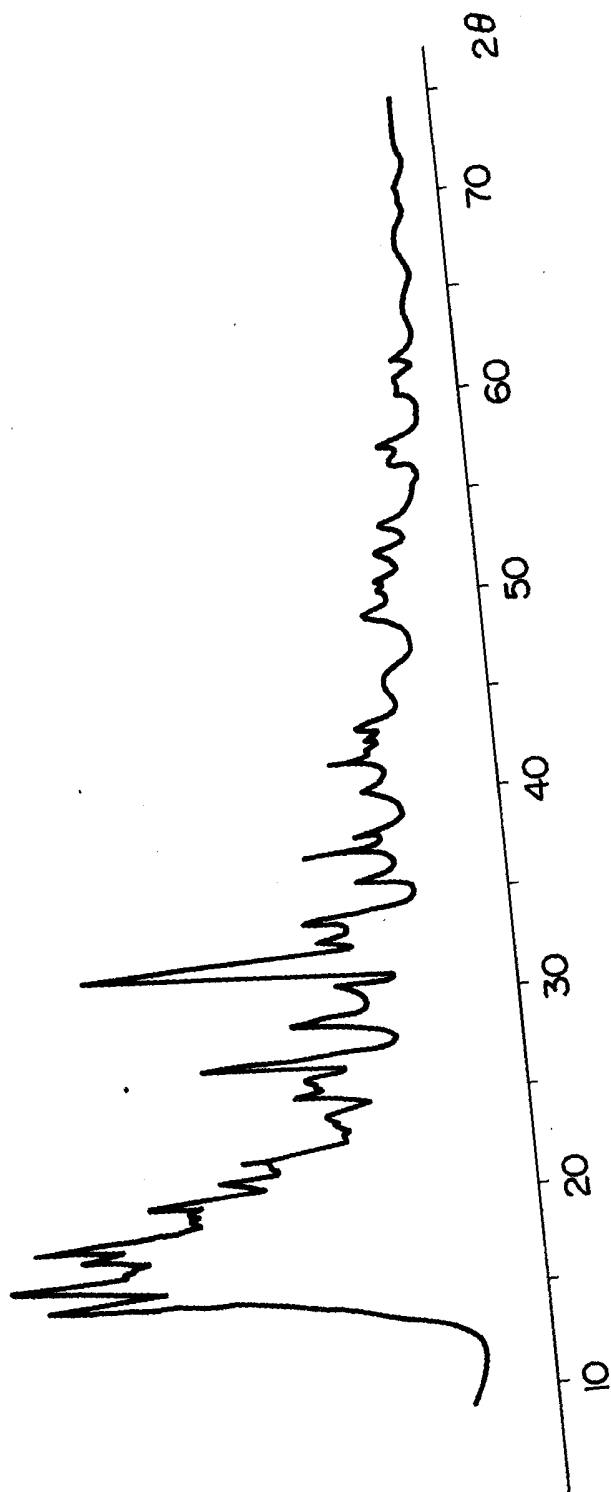


264327

Obj. 5



Obr . 7



Obv. 8

264327

