



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

225832

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 10 04 81
(21) (PV 2745-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 04 80
(47742) Japonsko
(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 01 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 210/06
C 08 F 210/02
C 08 F 210/16
C 08 F 4/64

- (72) Autor vynálezu
(73) Majitel patentu

SATO AKIHIRO, KIMITSUGUN, SUZUKI TAKESHI, KIKUTA KAZUTSUNE,
CHIBA HIROMASA, UWAI TOSHIHIRO, MATSUDA KENJI, HANARI TOHRU,
ICHIHARASHI (Japonsko)
CHISSO CORPORATION, OSAKA (Japonsko)

(54) Způsob výroby terpolymerů propylenu s ethylenem a jiným α -olefinem

1

Vynález se týká způsobu výroby terpolymerů sestávajících z ethylenu, propylenu a alfa-olefinu, zejména pak způsobu výroby terpolymerů kopolymerací ethylenu, propylenu a jiného alfa-olefinu v určitém poměru jejich množství v přítomnosti katalyzátoru, získaného předchozím aktivováním určitých složek katalyzátoru alfa-olefinem, trialkylalumiinem a aromatickým esterem.

Terpolymery, vyrobené způsobem podle vynálezu, jsou obzvláště vhodné pro zpracování na fólie odolávající nízkým teplotám, tj. fólie pro použití v zimním období nebo pro balení zmrazených výrobků, fólie, jež jsou teplem svařitelné při nízkých teplotách, fólie, smrštitelné teplem, vysoce průhledné fólie, fólie pro vrstvené desky atd.

Tvarování a zpracování polypropylenu na fólie, tenké desky atd. je známo a je proto žádoucí, vyrobit takový polypropylen, který je možno zpracovat tvarováním na výrobky mající vynikající fyzikální vlastnosti požadované v praxi u výrobků, jako je například odolnost proti nárazu při nízkých teplotách, možnost svařování teplem při poměrně nízkých teplotách, tepelná smrštitelnost, která se projevuje, je-li polypropylen zpracován na roztažnou fólii atd. Za tímto účelem se v praxi účelně používá postupu, při němž se ve vhodném okamžiku předem smísí malé množství alespoň jedné jiné kopolymerovatelné složky s velkým množstvím polypropylenu, čímž se získá kopolymer propylenu a tím se zlepší výše uvedené fyzikální vlastnosti ve srovnání s vlastnostmi homopolymeru propylenu.

Avšak toto zlepšení zpracovatelských fyzikálních vlastností polypropylenu výše zmíněným kopolymeračním postupem je rovněž spojeno s problémy. Například v případě, kdy se získá nepravidelný kopolymer ethylenu s propylenem (dvousložková soustava) postupem, při němž se malé množství ethylenu jakožto kopolymerovatelné složky předem smísí s pro-

pylenem s následnou polymerací, se průhlednost a pevnost vytvarovaných předmětů, vyrobených ze získaného kopolymeru, značně snižuje se zvyšujícím se obsahem ethylenu v kopolymeru; kromě toho, zpracuje-li se tento kopolymer na fólii, z níž se pak vyrobí pytel, je otevíratelnost tohoto pytle horší; rovněž množství rozpustného (ataktického) polymeru, který je nepoužitelný jako plastická hmota a vzniká při výrobě nepravidelného kopolymeru, jako vedlejší produkt, značně vzrůstá.

Jsou tedy možnosti zlepšení různých fyzikálních, výše uvedených zpracovatelských vlastností vyráběného polymeru u známého dvousložkového způsobu výroby nahodilého kopolymeru omezeny, právě tak jako výtěžek polymeru.

Způsoby výroby terpolymerů (třísložková soustava), sestávajících z ethylenu, propylenu a některého alfa-olefinu (jako například způsob podle vyložené japonské patentové přihlášky č. 35 487/1974), jsou výhodnější tím, že při nich vzniká menší množství rozpustného polymeru, vztaženo na výtěžek polymeru, jakož i tím, že vzniklý polymer má lepší průhlednost atd., jakožto zpracovatelské fyzikální vlastnosti polymeru, avšak množství rozpustného polymeru, vznikajícího jako vedlejší produkt, je stále ještě značné, zřejmě proto, že se používá obvyklé katalyzátorové soustavy Ziegler-Natta. Kromě toho mají terpolymery, získané výše uvedeným způsobem, stále ještě nedostatečnou rázovou houževnatost ze nízkých teplot a nedostatečnou otevíratelnost (příliš velkou "lepkavost"), jakožto praktické fyzikální vlastnosti kromě výše uvedené průhlednosti, a navíc též dostatečně nevyhovují, pokud jde o takové fyzikální vlastnosti, jako je tuhost, Youngův modul atd.

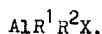
Důvodem, proč tyto terpolymery nevyhovují svými výše uvedenými vlastnostmi, je, že spotřebitelé stále více vyžadují, aby tvarované výrobky z polypropylenu, zejména fólie a desky, jak byly výše popsány, měly vyšší míru užitných, pro praktické použití důležitých vlastností; proto i požadavky na fyzikální vlastnosti použitého polypropylenu, vznášené zpracovateli tohoto materiálu, vyrábějícími tvarované výrobky, se rovněž zvyšují. Konkrétně, jestliže tvarovaný produkt z polypropylenu má lepší určitou fyzikální vlastnost, avšak jinou vlastnost horší, než je její průměrná hodnota, pak se výrobek celkově hodnotí na základě uvedené nižší fyzikální vlastnosti. Je-li tedy cílem zlepšení třeba jedné nebo několika fyzikálních vlastností důležitých pro praktické použití, nelze připustit patrnější snížení jakýchkoli obvyklých fyzikálních vlastností, důležitých pro praktické použití; na druhé straně, aby polymerace propylenu probíhala hladce a ekonomicky, je nutno ještě více snížit množství rozpustného polymeru, vznikajícího jako vedlejší produkt, ve srovnání s dosavadními způsoby.

K odstranění výše uvedených problémů byl již dříve navržen způsob výroby terpolymerů sestávajících z ethylenu, propylenu a jiného alfa-olefinu s alespoň 4 atomy uhlíku (japonská patentová přihláška č. 3985/1975) a později navrženo ještě další zlepšení tohoto způsobu (japonská vyložená patentová přihláška č. 127 994/1977).

Od té doby bylo věnováno mnoho úsilí pro další zlepšení těchto způsobů, popsaných v uvedených zveřejněných patentových přihláškách. Výsledkem těchto studií bylo zjištění, že je možno získat kopolymery o větším počtu složek, které mají ještě lepší fyzikální vlastnosti oproti vlastnostem kopolymerů, vyrobených dosavadními postupy, tím, že se použije speciálního katalyzátoru a upřesní se polymerační podmínky použité při výše zmíněných postupech; tím je rovněž možno ještě více snížit množství rozpustného polymeru vznikajícího jako vedlejší produkt. Vynález spočívá právě na těchto nových zjištěních.

Jak vyplývá z výše uvedeného, je prvním účelem vynálezu poskytnout kopolymery o více složkách, sestávající převážně z propylenu, o lepších fyzikálních vlastnostech oproti vlastnostem podle dosavadního stavu techniky a způsob jejich výroby; druhým účelem vynálezu je poskytnout katalyzátor pro použití při tomto způsobu polymerace; a třetím účelem vynálezu je poskytnout způsob, jak byl výše uveden, při němž nevzniká žádný rozpustný polymer jakožto vedlejší produkt při polymeraci.

Předmětem vynálezu je způsob výroby terpolymerů ethylenů, propylenů a jiného alfa-olefinu se 4 až 12 atomy uhlíku kopolymerací monomerní směsí obsahující 1,0 až 3,5 % hm. ethylenů, 88 až 96 % hm. propylenů a 1,0 až 10,0 % hm. jiného alfa-olefinu v přítomnosti katalyzátoru sestávajícího ze směsi na bázi chloridu titanitého a diorganoaluminiumhalogenidu obecného vzorce



kde

každý ze symbolů R^1 a R^2 znamená stejný nebo různý alkylový, arylový nebo alkarylový zbytek a

X znamená atom halogenu,

se vyznačuje tím, že se katalyzátor předběžně aktivuje alfa-olefinem o 2 až 12 atomech uhlíku, trialkylhliníkem a aromatickým esterem.

Diorganoaluminiumhalogenid výše uvedeného obecného vzorce bude v dalším textu zkráceně označován jako sloučenina obecného vzorce $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{X}$.

Předběžná aktivace se s výhodou provádí tak, že hmotnostní množství poly-alfa-olefinu, vzniklého při předběžné aktivaci, odpovídá 1 až 5 %, vztaženo na hmotnostní množství terpolymerů po uvedené kopolymeraci. Kopolymerace se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí 45° až 65 °C.

Celkové množství ethylenových jednotek plus jednotek uvedeného jiného alfa-olefinu v uvedených terpolymerech je v rozmezí daném vztahem (1):
 hmotnostní množství ethylenových jednotek v % + A . hmotnostní množství jednotek alfa-olefinu v % = 3,0 až 5,0 % hmotnostních (1), kde v případě, že uvedeným jiným alfa-olefinem je buten-1, penten-1, hexen-1, hepten-1, okten-1, nonen-1, decen-1, undecen-1 nebo dodecen-1, A je 0,287, 0,385, 0,455, 0,505, 0,556, 0,629, 0,667, 0,714, resp. 0,769.

V dalším je vynález popsán podrobněji.

Jakožto směsi na bázi chloridu titanitého (A), používané podle vynálezu, je možno použít běžného chloridu titanitého, avšak pro dosažení cílů vynálezu je výhodné použít těchto směsí:

- (i) směsí, které se získávají redukcí chloridu titaničitého kovovým hliníkem, odstraněním nadbytku chloridu titaničitého, aktivováním získaného materiálu mletím a promísením a semletím výsledného produktu spolu s reakční směsí na bázi chloridu titaničitého s etherem [tyto směsi jsou v dalším označeny jako směs na bázi chloridu titanitého (A_1)];
- (ii) směsí, které se získávají reakcí reakčního produktu (I) organohlinité sloučeniny s donorem elektronů [kterýžto produkt je v dalším označován jako reakční produkt (I)], s chloridem titaničitým za vzniku tuhého produktu (II) [který je v dalším označován jako tuhý produkt (II)], a následnou reakcí tuhého produktu (II) s donorem elektronů a akceptorem elektronů [tyto směsi jsou v dalším označovány jakožto směs na bázi chloridu titanitého (A_2)];
- (iii) směsí, které se získají redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou, odstraněním nadbytku chloridu titaničitého, reakcí vzniklého zredukovaného tuhého produktu s donorem elektronů, odstraněním nezreagovaného donoru elektronů a zpracováním výsledného materiálu akceptorem elektronů a donorem elektronů [tyto směsi jsou v dalším označovány jakožto směs na bázi chloridu titanitého (A_3)].

Další vysvětlení bude ještě uvedeno u výše zmíněných směsí (i) až (iii).

Výše uvedenou reakční směsí chloridu titaničitého s etherem je směs, získaná reakcí chloridu titaničitého s etherem, například při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku.

Použitým etherem je organická sloučenina (zejména uhlovodík) mající alespoň jednu etherovou vazbu v molekule. Jako příklad je možno uvést diethylether, n-butylether, n-propylether, isobutylether, methylbutylether, amylether, tetrahydrofuran, dioxan, diethylen-glykoldimethylether atd. Z nich jsou výhodnými diethylether a n-butylether. Mísení a mletí výše uvedené reakční směsi spolu s výše uvedenou směsí na bázi chloridu titaničitého, získanou redukcí chloridu titaničitého kovovým hliníkem, odstraněním nadbytku chloridu titaničitého a aktivováním výsledného materiálu mletím, je popsáno například v japonském patentovém spisu č. 9751/1975. Pokud jde o mlýn, použitý při výše zmíněném mletí, je možno použít obvyklého kulového, vibračního, vzduchového, kolonového, kruhového, rázové atd. mlýnu. Doba mletí je několik hodin, teplota mletí je v rozmezí od teploty místnosti do 200 °C a poměr hmotnostního množství chloridu titaničitého k hmotnostnímu množství reakční směsi chloridu titaničitého - etheru je v rozmezí 1:0,001 až 1:0,3.

Směs na bázi chloridu titaničitého (A_2) se připraví takto:

Nejprve se organohlinité sloučenina nechá reagovat s donorem elektronů za vzniku reakčního produktu (I). Tato reakce se provádí v rozpouštědle při teplotě v rozmezí -20 °C až 200 °C, s výhodou v rozmezí -10 °C až 100 °C, po dobu 30 sekund až 5 hodin. Pořadí, v němž se reakční složky, tj. organohlinité sloučenina, donor elektronů a rozpouštědlo, spolu mísí, není rozhodující; pokud jde o jejich poměrná hmotnostní množství, je výhodným poměrem 0,2 až 3 moly donoru elektronu a 0,1 až 5 litrů rozpouštědla na 1 mol organohlinité sloučeniny. Jakožto rozpouštědla je možno použít alifatických uhlovodíků, jako je například n-pentan, n-hexan, n-hepten, n-oktan, iso-oktan atd., aromatických uhlovodíků, jako je benzen, toluen, xylen atd. nebo chlorovaných uhlovodíků, jako je tetrachlormethan, chloroform, dichlorethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen atd.

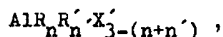
Takto získaný reakční produkt (I) se nechá reagovat s chloridem titaničitým za vzniku reakčního produktu (II). Tato reakce se může provádět bez rozpouštědla, je však velmi výhodné, provádět ji za použití aromatického uhlovodíkového rozpouštědla při teplotě v rozmezí -20 °C až 200 °C, s výhodou v rozmezí -5 °C až 100 °C a je žádoucí smísit rozpouštědlo, reakční produkt (I) a chlorid titaničitý v libovolném pořadí během 180 minut a pak nechat reakci pokračovat po dobu 5 minut až 5 hodin. Pokud jde o poměrná množství sloučenin použitých při reakci, činí množství rozpouštědla 0 až 3 000 ml vztaženo na 1 mol chloridu titaničitého a poměr počtu atomů hliníku v reakčním produktu (I) k počtu atomů titanu v chloridu titaničitém (Al/Ti) je v rozmezí 0,05 až 10.

Po skončení reakce je možno přidat donor elektronů a akceptor elektronů s následnou reakcí, je však výhodné oddělit a odstranit kapalnou podíl odfiltrováním nebo dekantací a získaný tuhý produkt (II) opakovaně promýt rozpouštědlem s následným použitím získaného tuhého produktu (II) suspendovaného v rozpouštědle v dalším stupni, nebo vzniklý tuhý produkt vysušit a použít jej v tuhém stavu v dalším stupni. Pokud jde o rozpouštědlo, použité při reakci tuhého produktu (I) s chloridem titaničitým, je možno použít kromě rozpouštědel, použitých v reakci donoru elektronů s organohlinitou sloučeninou, aromatických sloučenin, jako jsou například aromatické uhlovodíky, například naftalen, jejich alkylové deriváty, například mesitylen, duren, ethylbenzen, isopropylbenzen, 2-ethylnaftalen, 1-fenylnaftalen, nebo jejich halogenidy, například monochlorbenzen, o-dichlorbenzen atd. Těchto aromatických sloučenin je možno použít samotných nebo ve směsích, nebo je možno je smísit s alifatickými uhlovodíky, jako je n-pentan, n-hexan, n-heptan, tak, aby aromatické sloučeniny byly přítomny v objemovém množství alespoň 10 %.

Pak se takto získaný tuhý produkt (II) nechá dále reagovat s donorem elektronů a akceptorem elektronů za vzniku chloridu titaničitého (A_2). Tuto reakci je rovněž možno provádět bez rozpouštědla, je však ji možno též provádět v alifatickém uhlovodíku. Pořadí, v němž se reakční složky, tj. tuhý produkt (II), donor elektronů, akceptor elektronů a rozpouštědlo spolu mísí, není rozhodující. Poměrná hmotnostní množství těchto sloučenin jsou 10 až 1 000 g donoru elektronů, 10 až 1 000 g akceptoru elektronů a 0 až 3 000 ml

rozpouštědla, vždy vztaženo na 100 g tuhého produktu (II). Výhodně se tyto sloučeniny přidávají při teplotě v rozmezí -10° až 30° C během 30 sekund až 60 minut, načež se nechají dále reagovat při teplotě v rozmezí 30° až 200° C po dobu 30 sekund až 5 hodin. Po skončení reakce se kapalný podíl oddělí a odstraní odfiltrováním nebo dekantací, načež následuje několikanásobné promytí rozpouštědlem za získání směsi na bázi chloridu titanitého (A_2).

Organohlinité sloučeniny, použité pro přípravu směsí na bázi chloridu titanitého (A_2) nebo (A_3), mají obecný vzorec



kde

kterýkoliv ze symbolů R a R' znamená atom vodíku, a druhý z nich nebo oba znamenají uhlovodíkovou skupinu, jako je alkylová skupina, arylová skupina, alkarylová skupina, cykloalkylová skupina nebo alkoxy skupina,

X' znamená atom halogenu, tj. fluoru, chloru, bromu nebo jodu, nebo atom vodíku a každý z indexů n a n' znamená libovolné číslo $0 < n + n' \leq 3$.

Jako konkrétní příklady trialkylhlinitých sloučenin je možno uvést trimethylaluminium, triethylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-n-butylaluminium, triisobutylaluminium, tri-n-hexylaluminium, triisohexylaluminium, tri-2-methylpentylaluminium, tri-n-oktylaluminium, tri-n-decylaluminium, dále dialkylaluminiummonohalogenidy, jako je diethylaluminiummonochlorid, di-n-propylaluminiummonochlorid, diisobutylaluminiummonochlorid, diethylaluminiummonofluorid, diethylaluminiummonobromid, diethylaluminiummonoiodid, dále alkyaluminiumhydridy, jako je diethylaluminiumhydrid, dále alkyaluminiumsekvihalogenidy nebo alkyaluminiumdihalogenidy, jako je methylaluminiumsekvichlorid, ethylaluminiumsekvichlorid, ethylaluminiumdichlorid, isobutylaluminiumdichlorid atd. Kromě toho je rovněž možno použít alkoxyalkylhlinitých sloučenin, jako je monoethoxydiethylaluminium, diethoxymonoethylaluminium apod.

Jako donorů elektronů, použitých pro přípravu směsí na bázi chloridu titanitého (A_2) nebo (A_3), je možno použít sloučenin obsahujících alespoň jeden atom kyslíku, dusíku, síry a fosforu, tj. etherů, alkoholů, esterů, aldehydů, karboxylových kyselin, ketonů, nitrilů, aminů, amidů, močoviny, thiomčoviny, isokyanátů, azosloučenin, fosfinů, fosfitů, fosfinitů, thioetherů, thioalkoholů atd. Jako konkrétní příklady lze uvést ethery, jako je diethylether, di-n-propylether, di-n-butylether, diisopentylether, di-n-pentylether, di-n-hexylether, diisohexylether, di-n-oktylether, di-isooktylether, di-n-dodecylether, difenylether, ethylenglykolmonomethylether, diethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran, alkoholy, jako je methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, oktanol, fenoly jako je fenol, kresol, xylenol, ethylfenol, naftol, estery jako je methylmethakrylát, ethylacetát, butylformiát, amylacetát, vinylbutyrát, vinylacetát, ethylbenzoát, propylbenzoát, butylbenzoát, oktylbenzoát, 2-ethylhexylbenzoát, methyltoluylát, ethyltoluylát, 2-ethylhexyltoluylát, methylanisát, ethylanisát, propylanisát, ethylcinnamát, methylnaftoát, ethylnaftoát, propylnaftoát, butylnaftoát, 2-ethylhexylnaftoát, ethylfenylacetát, aldehydy jako je acetaldehyd, benzaldehyd, karboxylové kyseliny jako je kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, kyselina máselná, kyselina šťavelová, kyselina jantarová, kyseliny akrylové, kyselina maleinová, kyselina benzoová, ketony jako je methyl-ethylketon, methylisobutylketon, benzofenon, nitrily jako je acetonitrily, aminy jako je methylemin, diethylemin, tributylemin, triethanolamin, beta-(N,N-dimethylemino)ethanol, pyridin, chinolin, alfa-pikolin, N,N,N',N'-tetramethylhexaethylenediamin, anilin, dimethylanilin, amidy jako je formamid, triamid kyseliny hexamethylfosforečné, triamid kyseliny N,N,N',N',N''-pentamethyl-N'-beta-dimethyleminoethylfosforečné, amid kyseliny oktamethylpyrofosforečné, močoviny jako je N,N,N',N'-tetramethylmočovina, isokyanáty, jako je fenylisokyanát, toluylisokyanát, azosloučeniny, jako je azobenzen, fosfiny, jako je ethylfosfin, triethylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-n-oktylfosfin, trifenylfosfin, trifenylfosfinoxid, fosfity jako je dimethylfosfit, di-n-oktylfosfit, triethylfosfit, tri-n-butylfosfit, tri-

fenylfosfit, fosfinit jako je ethyldiethylfosfinit, ethyldibutylfosfinit, fenyldifenyfosfinit, thioethery, jako je diethylthioether, difenylthioether, methylfenylthioether, ethylensulfid, propylensulfid, thioalkoholy jako je ethylthioalkohol, n-propylthioalkohol, thiofenyl atd. Těchto donorů elektronů je možno použít samotných nebo ve vzájemných směsích.

Příkladem akceptorů elektronů, použitých pro přípravu směsi na bázi chloridu titaničtého (A_2) nebo (A_3), jsou halogenidy prvků skupin III až VII periodické soustavy prvků. Jako konkrétní příklady je možno uvést bezvodý chlorid hlinitý, chlorid křemičitý, chlorid cínatý, chlorid cíničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid vanadičitý, chlorid antimonitý, jod atd. Z nichž je obzvláště výhodný chlorid titaničitý.

Předchozí aktivace katalyzátoru podle vynálezu se provádí tím, že se na směs na bázi chloridu titanitého (A_1), (A_2) nebo (A_3) získanou výše popsaným postupem (i), (ii) nebo (iii), působí (B) sloučeninou obecného vzorce AlR^1R^2X , (C) alfa-olefinem, (D_1) trialkylalumi-niem a (D_2) aromatickým esterem. Předběžnou aktivaci lze provést různými postupy, z nichž hlavními jsou:

(1) postup, při němž se alfa-olefin nechá reagovat s kombinací směsi na bázi chloridu titanitého se sloučeninou obecného vzorce AlR^1R^2X , načež následuje přidavek (D) reakčního produktu trialkylaluminia s aromatickým esterem

(2) postup, při němž se přidají směs na bázi chloridu titanitého, sloučenina obecného vzorce AlR^1R^2X a (D) reakční produkt trialkylaluminia s aromatickým esterem v přítomnosti alfa-olefinu, a

(3) postup, při němž se alfa-olefin nechá reagovat se směsí na bázi chloridu titanitého, sloučeniny obecného vzorce AlR^1R^2X a (D) reakčního produktu trialkylaluminia s aromatickým esterem.

(Avšak reakční produkt (D) trialkylaluminia s aromatickým esterem je nutno přidat jakožto složky katalyzátoru, jehož se má použít, před iniciováním kopolymerace podle vynálezu.)

Takto získaného, předem aktivovaného katalyzátoru je možno použít při suspenzní polymeraci prováděné v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako je n-hexan, n-heptan, n-oktan atd., při blokové polymeraci prováděné ve zkapalněném propylenu nebo při polymeraci v plynné fázi v plynném alfa-olefinu, jako je ethylen, propylen, buten-1 atd. Rovněž je možno, jakožto modifikace polymerace v plynné fázi, použít postupu, při němž se provede suspenzní polymerace s následnou polymerací v plynné fázi nebo postupu, při němž se provede bloková polymerace následovaná polymerací v plynné fázi.

Jakožto sloučeninu obecného vzorce AlR^1R^2X , použitou pro předběžnou polymeraci, je možno uvést například diethylaluminiummonochlorid, di-n-propylaluminiummonochlorid, diisobutylaluminiummonochlorid, diethylaluminiummonofluorid, diethylaluminiummonobromid, diethylaluminiummonojodid atd. Obzvláště výhodným je diethylaluminiummonochlorid a diethylaluminiummonojodid.

Alfa-olefiny (C), použité při předběžné aktivaci, mají 2 až 12 atomů uhlíku v přímém nebo rozvětveném řetězci. Příkladem monoolefinů s přímým řetězcem jsou například ethylen, propylen, buten-1, hexen-1, atd., a příkladem monoolefinů s rozvětveným řetězcem jsou například 4-methylpenten-1, 2-methylpenten-1, atd. Obzvláště výhodným je propylen. Není však žádoucí používat dvou nebo více z výše uvedených alfa-olefinů ve směsi.

Jako příklad trialkylhlinitých sloučenin (D_1), použitých při předběžné aktivaci, je možno uvést například trimethylaluminium, triethylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-

-n-butylaluminium, triisobutylaluminium, tri-n-hexylaluminium, tri-n-oktylaluminium, atd. Je však rovněž možno použít smíšených trialkylaluminových sloučenin, jako je například monomethyldiethylaluminium.

Aromatickými estery (D_2), použitými při předběžné aktivaci, mohou být estery aromatických karboxylových kyselin. Jako příklad je možno použít ethylbenzoát, propylbenzoát, butylbenzoát, oktylbenzoát, 2-ethylhexylbenzoát, methyltoluylát, ethyltoluylát, 2-ethylhexyltoluylát, methylanisát, ethylanisát, propylanisát, ethylcinnamát, methyl-naftoát, ethyl-naftoát, propyl-naftoát, butyl-naftoát, 2-ethylhexyl-naftoát atd.

Předběžná aktivace se provádí ze použití 0,1 až 500 g (B) sloučeniny obecného vzorce AlR^1R^2X , 0 až 50 litrů rozpouštědla, 0, až 1 000 ml vodíku, nanejvýš 5 000 g, s výhodou 1,0 až 1 000 g (C) alfa-olefinu a 0,1 až 10 g, s výhodou 0,5 až 3,0 g (D) reakčního produktu trialkylaluminia s aromatickým esterem, vždy vztaženo na 1 g (A) směsi chloridu titanitního, při teplotě v rozmezí 0° až 100 °C po dobu 1 minuty až 20 hodin, čímž zreaguje 0,5 až 500 g alfa-olefinu na 1 g směsi chloridu titanitního.

Jestliže množství alfa-olefinu, zreagovaného při předběžné aktivaci, je nižší než 0,5 gramů, dojde k nevýhodnému zvýšení množství rozpustného polymeru, vzniklého jako vedlejší produkt, a i tvar částic polymeru se zhorší. Naproti tomu, jestliže toto množství přesáhne 500 g, vyznačuje se polymer, vzniklý jako produkt, nižší tepelnou svažitelností, nižší průhledností atd.; je tedy i tento případ nežádoucí. Obzvláště v případě, kdy se katalyzátoru použije pro polymeraci v plynné fázi, je výhodné při předběžné aktivaci polymerovat alfa-olefin v hmotnostním množství, odpovídajícím 1 až 5 % hmotnostního množství výsledného polymeru.

Nezreagovaný alfa-olefin, obsažený v katalyzátorové směsi po předběžné aktivaci, je možno odstranit destilací ze sníženého tlaku nebo podobnými postupy, a rozpouštědlo, obsažené v katalyzátorové směsi, se může odstranit odfiltrováním, destilací a vysušením, čímž se získá předběžně aktivovaný katalyzátor v podobě suchého prášku, nebo se předběžně aktivovaný katalyzátor může použít bez sušení v takovém stavu, v jakém se získá, v podobě suspenze.

Trísložková kopolymerace ethyleny, propyleny a určitého alfa-olefinu, jakožto třetí stupeň způsobu podle vynálezu, se může provádět buď v přítomnosti nebo v nepřítomnosti vodíku. V prvním případě je možno poměrně snížit molekulovou hmotnost terpolymerů podle vynálezu zvýšením hmotnostního množství použitého vodíku, jako v případě homopolymerace propyleny. Přítomnost malého množství vodíku má též za následek zvýšení kopolymerační rychlosti.

Polymerační teplota je v rozmezí 40° až 70 °C, s výhodou v rozmezí 45 až 65 °C. Tlak při polymeraci není podstatným parametrem, může však být v rozmezí od atmosférického tlaku do 3 MPa, s výhodou v rozmezí 0,5 až 2,5 MPa. Rovněž doba polymerace není rozhodujícím činitelem, může však být v rozmezí 10 minut až 10 hodin, s výhodou 1 až 5 hodin v případě vsázkové polymerace. Polymeraci je však možno též provádět nepřetržitě. V tomto případě je ovšem polymerační doba bez omezení.

Poměrné složení terpolymerů získaných způsobem podle vynálezu je určeno jednak poměrným množstvím propyleny jakožto nejvíce zastoupené složky, alfa-olefinu se 4 až 12 atomy uhlíku jakožto složky zastoupené v malém množství a ethyleny jako další složky zastoupené v malém množství, které se přivádějí do polymerační nádoby, jednak způsobem jejich přivádění. V průběhu polymerace se totiž přiváděná poměrná množství těchto složek mají udržovat v určitém rozmezí a přivádění se má provádět určitým způsobem. V průběhu polymerace se parciální tlak propyleny jakožto hlavní složky, která je zastoupena ve velkém podílu, udržuje konstantní nebo se propylen přivádí do polymerační nádoby konstantní rychlostí.

Alfa-olefin se 4 až 12 atomy uhlíku, jakožto složka zastoupená v malém množství, se výhodně mísí s propylenem a ethylenem v určitém poměru a nepřetržitě přivádí do polymerač-

ní nádoby. Může se však rovněž přivádět přerušovaně v takových časových intervalech, že to nemá žádný škodlivý vliv na složení nebo fyzikální vlastnosti vyráběných terpolymerů, například se může přivádět přetržitě v časovém intervalu 10 minut.

Poměrné množství přiváděného alfa-olefinu, vztaženo na propylen, se volí větší než jaké je ve vyráběných terpolymerech, vztaženo na propylen, poněvadž jeho polymerační rychlost je nižší než polymerační rychlost propylenu. Tak v případě, kdy tímto alfa-olefinem je buten-1, je jeho poměrné množství ve vyráběném polymeru, vztaženo na propylen, toto:

$$\text{dolní mez: } \frac{1}{96} \approx 0,01; \quad \text{horní mez: } \frac{10}{88} = 0,114$$

Naproti tomu bylo poměrné množství butenu-1 a propylenu, přiváděných do polymerační nádoby, tj. poměr jejich množství experimentálně stanoven takto:

$$\text{dolní mez: } \frac{2}{98} \approx 0,02; \quad \text{horní mez: } \frac{14}{86} \approx 0,163$$

Poněvadž u ethylenu jakožto další složky zastoupené v malém množství je rychlost polymerační reakce vyšší než u propylenu, zpolymeruje se okamžitě většina ethylenu, přiváděného do polymerační nádoby podle vynálezu, a vytváří složku vyráběných terpolymerů. Naproti tomu, poněvadž při způsobu podle vynálezu se ethylen (právě tak jako propylen a buten-1) zřídka kdy ztrácí v podobě rozpustného polymeru jiného než je vyráběný polymer, je možno ethylen přivádět v poměrném množství, téměř odpovídajícím jeho poměrnému množství ve vyráběných terpolymerech. V případě ethylenu je jeho poměrné množství ve vyráběném polymeru, vztaženo na propylen, toto:

$$\text{dolní mez: } \frac{1,0}{96} \approx 0,01; \quad \text{horní mez: } \frac{3,5}{88,0} \approx 0,04$$

Poměr parciálních tlaků ethylenu a propylenu není vždy nutno udržovat ve výše uvedeném rozsahu, může však být udržován takový, aby hmotnostní množství ethylenu nakonec tvořilo 1 až 3,5 % z celkového množství ethylenu, propylenu a alfa-olefinu se 4 až 12 atomy uhlíku, přivedených během celkové polymerační doby.

Se zřetelem k výše uvedené skutečnosti, že polymerační rychlost ethylenu je mnohem větší než polymerační rychlost propylenu, je možno při způsobu podle vynálezu přivádět ethylen do polymerační nádoby buď nepřetržitě nebo přetržitě. Při nepřetržitém přivádění je výhodné přivádět ethylen za současného jeho mísení s propylenem a alfa-olefinem o 4 a 12 atomech uhlíku ve stanoveném poměru. Jakožto příklad provedení způsobu s přetržitým přiváděním je možno uvést případ, při němž se předem zvolené množství ethylenu, které se má přivést do polymerační nádoby, rozdělí na šest stejných podílů, které se přivádějí do polymerační nádoby vždy po dobu 5 minut v intervalech 30 minut od iniciace polymerace. V případě nepřetržitého přivádění ethylenu se získá terpolymer vhodný na vysoce průhledné fólie, zatímco při přetržitém přivádění se získá terpolymer, vhodný na tvarované výrobky mající vyšší odolnost proti proražení za nízkých teplot.

Obsah kopolymerovaných složek v terpolymerech, vyrobených způsobem podle vynálezu, tj. korigovaná celková % (hodnota vypočtená z níže uvedené rovnice (1)) ethylenu a alfa-olefinu se 4 až 12 atomy uhlíku (který je v níže uvedené rovnici (1) označován pouze jako alfa-olefin) spadá výhodně do rozmezí 3 až 5 %.

$$\text{ethylen \%} + A \cdot \text{alfa-olefin \%} = 3,0 \text{ až } 5,0 \%$$

(1)

"A" ve výše uvedené rovnici znamená korekční koeficient, který se mění v závislosti na počtu atomů uhlíku alfa-olefinu:

$$C_4^- : 0,287, C_5^- : 0,385, C_6^- : 0,455, C_7^- : 0,505, C_8^- : 0,556, C_9^- : 0,629, C_{10}^- : 0,667, \\ C_{11}^- : 0,714 \text{ a } C_{12}^- : 0,769,$$

kde

C_4 znamená buten-1, C_5 znamená penten-1 atd.

Význam výše uvedené rovnice (1) spočívá v tom, že korekční koeficient A byl experimentálně stanoven tak, aby - pokud jde o vliv příspěvku obsahu kopolymerovatelných složek v terpolymerech na snížení teploty tání při porovnání terpolymerů s polypropylenem -- bylo možno příspěvek alfa-olefinu se 4 až 12 atomy uhlíku rovněž považovat za podobný příspěvku ethylenu %. Výše uvedené snížení teploty tání zlepšuje tepelnou svařitelnost výrobků z fólie vyrobené z terpolymerů, naopak však zhoršuje otevíratelnost konce pytle, vyrobeného z fólie z tohoto terpolymeru, a pevnost výrobků z fólie; proto, jestliže výše uvedený korigovaný obsah kopolymerovaných složek je v rozmezí 3 až 5 %, dosáhne se nejvyváženějších hodnot jednotlivých fyzikálních vlastností. Jestliže obsah zkopolymerovaných složek ve vzorci (1) je nižší než 3,0 %, je teplota svařitelnost výrobků z fólie nedostatečná, a jestliže je vyšší než 5,0 %, jsou otevíratelnost konce pytle, vyrobeného z fólie, a pevnost horší; jsou tedy obě tyto fyzikální vlastnosti, na jejichž zlepšení je vynález zaměřen, nedostatečné. Dokonce v případě, kdy obsah zkopolymerovaných složek je v rozmezí 3 až 5 %, jestliže obsah ethylenu ve vyráběných terpolymerech překročí 3,5 %, vzrůstá množství rozpustného polymeru (rozpustného v n-hexanu). Toto má za následek nejen ztrátu monomerů, avšak i tyto nedostatky:

snížení sypné hustoty vzniklých částic terpolymeru a provozní potíže při výrobě terpolymerů, jako je například adheze terpolymerů k vnitřní stěně polymerační nádoby a z toho plynoucí zmenšení schopnosti polymerační nádoby odvádět teplo.

Jak vyplývá z výše uvedeného popisu, má polymerované složení terpolymerů, jakého se snaží způsob podle vynálezu dosáhnout, být takové, aby (1) hodnoty fyzikálních vlastností fólií vyrobených ze získaných terpolymerů byly tak vyvážené, aby byly v souladu s níže uvedenými normami; (2) aby množství rozpustného polymeru, vznikajícího jako vedlejší produkt při výrobě terpolymerů, bylo velmi malé; a (3) aby provozních potíží při výrobě terpolymerů bylo co nejméně. Výše zmíněnými normami jsou: nanejvýš 0,9% zákal (průhlednost), Youngův modul nejméně 1 500 MPa a tepelná svařitelnost nanejvýš 135 °C. Poněvadž terpolymery, vyrobené způsobem podle vynálezu, obsahují pouze malé množství, například nanejvýš 4 % rozpustného polymeru, je možné získat výrobky z terpolymerů, mající lepší fyzikální vlastnosti, aniž by bylo nutné oddělovat rozpustný polymer extrakcí. Je tedy tento způsob velmi vhodný vzhledem k tomu, že snižuje náklady na suroviny a zjednodušuje výrobní postup. Největší výhodou způsobu podle vynálezu však je, že je možno v dobrém výtěžku vyrábět terpolymery mající velmi vyvážené fyzikální vlastnosti (výtěžek terpolymeru v grammech), vztažený na 1 g směsi chloridu titanitého (A). Tuto okolnost nebylo lze předvídat na základě dosavadního stavu techniky.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady a porovnávacími příklady. Stanovení složení terpolymerů, vyrobených podle těchto příkladů, a vyhodnocení jejich fyzikálních vlastností bylo provedeno podle těchto metod:

(a) složení terpolymeru:

C_2 % a alfa-olefin %: obě složky stanoveny na bázi IR absorpčního spektra;

(b) sypná hustota g/ml:

měřena na terpolymerech po vysušení;

(c) teplota tání °C:

stanovena metodou DSC (pomocí diferenčního kalorimetru);

(d) zákal %:

měřeno podle normy ASTM D 1003-52;

(e) extrakce hexanem %:

množství získané extrakcí n-hexanem po dobu 4 hodin v Soxhletově extraktoru;

(f) teplota tepelného svaření °C:

svařeno dotykem v tepelném svařovacím zařízení při zvolené teplotě tlakem 0,1 MPa po dobu 1 sekundy a pak podrobena odtrhávání T při úhlu 180° rychlostí 200 mm/min. Svařovací teplotou je teplota při pevnosti 0,50 kg/15 mm;

(g) odolnost proti proražení:

měřeno metodou ASTM D-781 (kg.cm).

P ř í k l a d 1

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titaničitého

0,4 molu chloridu titaničitého se vnese do skleněného reaktoru o objemu 2 litrů, propláchnutého dusíkem, načež se obsah reaktoru zahřeje na teplotu 35 °C na níž se pak dále udržuje. Při této teplotě se pak k chloridu titaničitému během 30 minut přikape kapalný reakční produkt (I) získaný tak, že se během 1 minuty při teplotě 25 °C spolu smísí 60 ml n-hexanu, 0,05 molu diethylaluminiumchloridu a 0,12 molu diisoomyletheru a vzniklá směs se nechá 5 minut reagovat (molární poměr diisoomyletheru k diethylaluminiumchloridu: 2,4 : 1). Reakční směs obsahující chlorid titaničitý se pak udržuje 30 minut při teplotě 35 °C, načež se zahřeje na teplotu 75 °C a ponechá 1 hodinu reagovat při této teplotě. Reakcí se vyloučí tuhá sraženina.

Reakční směs se pak ochladí na teplotu místnosti (20 °C) a ponechá stát, aby se sraženina usadila, načež se kapalina nad usazenou sraženinou nakloněním reaktoru odlije. Po odlití kapalné fáze se ke sraženině přidá 400 ml n-hexanu a směs se 10 minut míchá. Tento postup přidání n-hexanu a jeho dekantace se čtyřikrát opakuje. Pak se sraženina odpařením zbytku n-hexanu za sníženého tlaku vysuší, čímž se získá 19 g tuhého produktu (II). Veškeré množství tohoto tuhého produktu (II) se pak přenesení do skleněného reaktoru o objemu 2 litrů a přidá se 300 ml n-hexanu. Mícháním se vytvoří suspenze a při teplotě 20 °C se přidá 16 g diisoomyletheru a 35 g chloridu titaničitého a směs se pak ponechá 1 hodinu reagovat při teplotě 65 °C. Výsledná reakční směs se ochladí na teplotu místnosti a ponechá stát k usazení sraženiny (v dalším "druhá sraženina"); po jejím usazení se kapalina nad ní odlije nakloněním reaktoru. Ke druhé sraženině se po odlití kapalné fáze přidá 400 ml n-hexanu a směs se míchá 10 minut. Tento postup přidání n-hexanu a jeho odstranění dekantací se čtyřikrát opakuje. Výsledný tuhý produkt se pak vysuší za sníženého tlaku, čímž se získá 15 g směsi chloridu titaničitého (A_2).

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Do reaktoru o objemu 2 litrů z nerezavějící oceli, opatřeného šikmými míchacími lopatkami a propláchnutého plynným dusíkem, se vnese 50 g práškového polypropylenu, 100 ml n-hexanu, 4,2 g diethylaluminiumchloridu a 0,3 g směsi chloridu titaničitého (A_2), připravené postupem podle předchozího odstavce, a obsah reaktoru se pak míchá 5 minut při teplotě místnosti. Vnitřek reaktoru se pak evakuuje k odstranění n-hexanu odpařením. Tím se reakční směs změní v práškovou hmotu. Pak se do reaktoru vnese 40 ml (za normálních podmínek) vodíku a za míchání obsahu se postupně přidává propylen. Za parciálního tlaku 0,3 MPa se propylen nechá reagovat v plynné fázi 15 minut při teplotě 40 °C, čímž se získá 45 g zreagovaného propylenu [150 g na 1 g směsi na bázi chloridu titaničitého (A_2)]. Pak se k reakční směsi v reaktoru přidá při teplotě místnosti 0,39 g reakčního produktu (D), získaného reakcí 0,23 g triethylaluminia s 0,16 g methyl-p-tolylátu ve 200 ml n-hexanu během 30 minut při teplotě 35 °C, společně s n-hexanem, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor podle vynálezu (v dalším označovaný jako katalyzátor č. 1).

(3) Kopolymerace

Veškeré množství výše uvedeného katalyzátoru č. 1 se vnese do polymerační nádoby z ne-

rezavějící oceli o objemu 50 litrů, opatřené lopatkovým míchadlem a propláchnuté plyným dusíkem, načež se přidá 8,5 N litrů vodíku. Pak se při teplotě 55 °C začne přidávat plyná směs propylenu a butenu-1 (hmotnostní poměr 9:1), až vnitřní tlak v nádobě dosáhne 1,8 MPa (přetlak). Vnitřní teplota v nádobě se zahříváním zvýší na 60 °C.

Pak se při teplotě 55 °C začne přidávat plyná směs $C_2^-/C_3^-/C_4^-$ (v hmotnostním poměru 2,5/93/4,5), kde C_2^- znamená etylen, C_3^- znamená propylen, a C_4^- znamená buten-1, přičemž se vnitřní přetlak v nádobě udržuje na hodnotě 1,8 MPa. Kopolymerační reakce v plyné fázi se provádí nepřetržitě 3 hodiny, přičemž se do polymerační nádoby přivádí uvedená plyná směs. Pak se přívod plyné směsi přeruší a nezreagovaná plyná směs v nádobě se vypustí, až vnitřní přetlak klesne na 0 MPa, čímž se kopolymerační reakce prakticky dokončí. Do polymerační nádoby se pak vnese 10 g propylenoxidu, aby při teplotě 60 °C mohla 15 minut probíhat reakce k rozrušení katalyzátoru. Vnitřní teplota nádoby se pak zahřátím zvýší na 75 °C a po dobu 1 hodiny se polymerační nádobou nechá procházet plyný dusík v množství 1 200 N litrů pod atmosférou tlakem, aby se obsah nádoby vysušil. Poté se nádoba chladí, až vnitřní teplota v nádobě klesne na teplotu místnosti, a výsledný polymer se z nádoby vyjme. Výtěžek činí 3 152 g. Výše uvedené podmínky předběžné aktivace, polymerační podmínky a složení jakož i fyzikální vlastnosti takto získaného terpolymeru jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titanitého

Do skleněného reaktoru o objemu 2 litrů, propláchnutého plyným dusíkem, se vnese 0,64 molu chloridu titaničitého a 50 ml toluenu, přičemž se teplota zahříváním udržuje na 45 °C. Ke vzniklému roztoku chloridu titaničitého se během 60 minut přikape při teplotě 45 °C reakční kapalina, tj. reakční produkt (I), získaný tím, že se při teplotě 30 °C během 3 minut spolu smísí 80 ml n-heptanu, 0,16 molu di-n-butylaluminiumchloridu a 0,30 molu di-n-butyletheru a vzniklá směs se pak nechá 20 minut reagovat, přičemž molární poměr di-n-butyletheru k di-n-butylaluminiumchloridu je 1,87:1.

Teplota reakční směsi se pak zvýší na 85 °C a reakční směs se ponechá 2 hodiny reagovat při této teplotě, čímž se jako produkt získá tuhá sraženina. Reakční směs se pak ochladí na teplotu místnosti (20 °C), načež se ponechá stát, aby se sraženina oddělila od kapalně fáze a usadila na dně nádoby. Kapalná fáze se pak nakloněním reakční nádoby slije se sraženiny. Ke sraženině se po odstranění kapalně fáze přidá 300 ml n-heptanu a směs se 10 minut míchá. Přidáním n-heptanu a jeho slití se pak dvakrát opakuje. Zbylý n-heptan se odstraní odpeřením ze sníženého tlaku, čímž se získá 49 g vysušeného tuhého produktu (II). Veškeré množství tohoto tuhého produktu (II) se vnese do reaktoru z nerezavějící oceli o objemu 2 litrů a za míchání se přidá 300 ml n-heptanu, čímž se vytvoří suspenze, k níž se pak při teplotě 20 °C přidá 150 g chloridu titaničitého a směs se ponechá reagovat 2 hodiny při teplotě 90 °C. Výsledná reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, načež se ponechá stát, aby se druhá sraženina mohla oddělit od kapalně fáze, která se pak slije nakloněním reakční nádoby. Ke druhé sraženině se po oddělení kapalně fáze přidá 300 ml n-heptanu a směs se pak 10 minut míchá. Přidání n-heptanu a jeho oddělení od sraženiny dekantací se pak třikrát opakuje. Získaný tuhý produkt se vysuší ze sníženého tlaku, čímž se získá 40 g směsi na bázi chloridu titanitého (A_2).

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Do reaktoru o objemu 2 litry z nerezavějící oceli, opatřené šikmými míchacími lopatkami a propláchnutého plyným dusíkem, se vnese 50 g práškového polypropylenu, 40 ml n-pentenu, 1,6 g diethylaluminiumchloridu a 0,32 g výše uvedené směsi na bázi chloridu titanitého (A_2), načež se n-pentan odstraní ze sníženého tlaku. Pak se při teplotě 30 °C přidá 25 N ml vodíku a do reaktoru se začne přivádět propylen. Za udržování parciálního přetlaku

propylenem 0,15 MPa a za fluidizace obsahu reaktoru plynným propylenem se reakce nechá probíhat 45 minut, čímž se získá 33,6 g zreagovaného propyleny [což odpovídá 105 g na 1 g směsi na bázi chloridu titanitého (A_2)]. Pak se ke směsi v reakční nádobě přidá při teplotě místnosti 0,71 g reakčního produktu (D), získaného tak, že se při teplotě 20 °C nechá 10 minut reagovat 0,3 g triethylaluminia s 0,41 g ethylbenzoátu ve 100 ml n-pentanu, společně s uvedeným n-pentanem, čímž se získá předběžně aktivovaný katalyzátor podle vynálezu (v dalším označovaný jako katalyzátor č. 2).

(3) Kopolymerace

Kopolymerace tříložkové soustavy, sestávající z ethyleny, propyleny a butenu-1, se provádí stejným postupem jako v příkladu 1 (3), jen se jako katalyzátoru použije katalyzátor č. 2. Výtěžek činí 2 950 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 3

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titanitého

Použije se směsi na bázi chloridu titanitého (A_2), získané v příkladu 2.

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Do reaktoru, upraveného jako v příkladu 2 (2), se vnese 30 g práškového polypropyleny, 0,40 g výše uvedené směsi na bázi chloridu titanitého (A_2), 1,2 g di-n-butylaluminia monochloridu a 15 N ml vodíku, načež se začne přivádět propylen. Reakce se nechá probíhat 30 minut při teplotě 40 °C za celkového tlaku 0,15 MPa, načež se nezreagovaný propylen vypustí. Množství zreagovaného propyleny činí 60 g [což odpovídá 150 g na 1 g směsi na bázi chloridu titanitého (A_2)]. Do reakční nádoby se pak po vypuštění nezreagovaného propyleny přidá při teplotě místnosti reakční produkt (D), získaný tím, že se při teplotě 30 °C nechá 30 minut reagovat 0,54 g triisobutylaluminia s 0,30 g ethylbenzoátu ve 180 ml n-hexanu, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor (v dalším označovaný jako katalyzátor č. 3).

(3) Kopolymerace

Kopolymerace tříložkové soustavy, sestávající z ethyleny, propyleny, a butenu-1, v plynné fázi se provádí stejným postupem jako v příkladu 1 (3), jen se jako katalyzátoru použije katalyzátor č. 3. Výtěžek činí 3 680 g. Podmínky při předběžné aktivaci, kopolymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 4

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titanitého

Provádí se stejným postupem jako v příkladu 1 (1).

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Provádí se stejným postupem jako v příkladu 1, jen se použije reakčního produktu (D), získaného tak, že se nechá reagovat 0,22 g (v příkladu 1 0,23 g) triethylaluminia s 0,36 g ethyl-p-anisátu (v příkladu 1 methyltoluylát), čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor č. 4 podle vynálezu.

(3) Kopolymerace

Kopolymerace tříložkové soustavy, sestávající z ethylenu, propylenu a butenu-1, v plynné fázi se provede týmž postupem jako v příkladu 1 (3). Výtěžek činí 2 870 g. Podmínky při předběžné aktivaci, kopolymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 1

Použitím kombinace směsi na bázi chloridu titanitého (A_2) s diethylaluminiumchloridem, která se připraví stejným postupem jako v příkladu 1 (1), se provede kopolymerace v plynné fázi týmž postupem jako v příkladu 1 (3) avšak bez předběžné aktivace, jak je popsáno v příkladu 1 (2). Po půl hodině po iniciaci kopolymerace se obsah polymereční nádoby (terpolymer) přemění v tuhou hmotu, takže v kopolymeraci není možno pokračovat.

Srovnávací příklad 2

Použitím kombinace směsi na bázi chloridu titanitého (A_2) s di-n-butylaluminiumchloridem, která se připraví stejným postupem jako v příkladu 2 (1), se provede kopolymerace tříložkové soustavy v plynné fázi týmž postupem jako v příkladu 2 (3), avšak bez předběžné aktivace, popsané v příkladu 2 (2). Po uplynutí 0,4 hodiny po iniciaci polymerace se obsah polymereční nádoby (terpolymer) přemění v tuhou hmotu, takže není možné v polymerování pokračovat.

Jak je zřejmé z výše uvedených srovnávacích příkladů 1 a 2, není s katalyzátory získanými bez předběžné aktivace, popsanými v příkladech 1 a 2, možné provádět kopolymeraci tříložkové soustavy podle vynálezu, alespoň nikoliv v plynné fázi.

Příklady 5 až 7

Opakuje se postup z příkladu 1, jen se doba trvání předběžné aktivace [15 minut v příkladu 1 (2)] změní na 12 minut v příkladu 5, na 30 minut v příkladu 6 a na 5 minut v příkladu 7. Výtěžky terpolymerů jsou 3 110 g, 3 230 g resp. 3 140 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1

(Srovnávací příklady 1 a 2 nejsou uvedeny)

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky	Příklady			
	1	2	3	4
(A) Směs na bázi chloridu titanitého (g)	0,30	0,32	0,40	0,40
(B) AlR^1R^2X (g)	DEAC 4,2	DEAC 1,6	DEAC 1,2	DEAC 4,2
(C) α -olefin (g/(A) g)	150	105	150	150
Reakční podmínky při přípravě předem aktivovaného katalyzátoru				
(C), tlak MPa, °C, min.	0,3 40 15	0,15 30 45	0,15 40 30	0,3 40 45
(D ₁) Trialkylaluminium (g)	TEA 0,23	TEA 0,30	TIBA 0,54	TEA 0,23
(D ₂) Aromatický ester (g)	MPT 0,16	EBZ 0,41	EBZ 0,30	PEAN 0,36
Reakční podmínky při přípravě produktu (D), (D ₁), (D ₂) °C, min.	35 30	20 10	30 30	35 30
Způsob přidávání produktu (D) k směsi (A+B+C)	po zreagování (A+B+C)	dtto jako v př. 1	dtto jako v př. 1	dtto jako v př. 1

T a b u l k a 1 - pokračování

Podmínky při předběžné aktivaci, polymereční podmínky a výsledky		P ř í k l a d y			
		1	2	3	4
Polymereční podmínky	Teplota, °C	60	60	60	60
	Přetlak, MPa	1,8	1,8	1,8	1,8
	Hmotnostní poměr ve zpočátku přiváděné směsi: alfa-olefin/C ₃ ⁼	1/9	1/9	1/9	1/9
	alfa-olefin	C ₄ ⁼	C ₄ ⁼	C ₄ ⁼	C ₄ ⁼
	Hmotnostní poměr C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼ /alfa-olefin	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5
Výsledky při polymeraci	Výtěžek terpolymeru (g)	3 152	2 950	3 680	2 870
	Výtěžek g terpolymeru na 1 g (A) (g) polymeru/g terpolymeru %, při předběžné aktivaci	10 507	9 219	9 200	9 580
		1,4	1,2	1,6	1,6
	Ulpívání terpolymeru na vnitřní stěně polymereční nádoby	žádné	žádné	žádné	žádné
Složení polymeru	C ₂ ⁼ %	2,6	2,5	2,5	2,7
	alfa-olefin %	4,3	4,5	4,4	4,4
	Hexanový extrakt %	2,5	2,3	2,8	3,1
Fyzikální vlastnosti polymeru	MFR (rychlost toku taveniny) g/10 min	8,4	8,8	9,1	8,2
	Šybná hustota g/ml	0,49	0,50	0,50	0,49
	Teplota tání (°C), stanovená metodou DSC	143	144	143	142
	Zákal (%)	0,6	0,7	0,6	0,6
	Youngův modul (MPa)	1 550	1 550	1 550	1 550
	Teplota tepelného svaření (°C)	132	132	132	131
	Obsah zkopolymerovaných složek (%) ^{x)}	3,8	3,8	3,8	4,0

DEAC = diethylaluminiumchlorid

MPT = methyl-p-toluylát

TEA = triethylaluminium

EBZ = ethylbenzoát

TiBA = triisobutylaluminium

PEAN = ethyl-p-anisát

x) obsah zkopolymerovaných složek jiných než propylen (počítáno jako ethylen), viz rovnice (1). Toto se týká následných tabulek.

Srovnávací příklady 3 a 4

Opakuje se postup z příkladu 1, jen se doba trvání předběžné aktivace katalyzátoru [15 minut v příkladu 1 (2)] změní na 4 minuty ve srovnávacím příkladu 3 a na 70 minut ve srovnávacím příkladu 4. Výtěžky terpolymerů činí 3 060 g resp. 3 310 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymereční podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Jak je zřejmé z výsledků v tabulce 2, má doba trvání předběžné aktivace vhodné rozmezí. Jestliže totiž poměr množství polymeru (polypropylenu), vzniklého během předběžné aktivace, k celkovému výtěžku polymeru po polymeraci je příliš velký, zhorší se teplota tepelného svaření, zákal atd. z fyzikálních vlastností výsledného polymeru. Naproti tomu, jestliže je tento poměr příliš malý, dochází během polymerace k ulpívání polymeru na vnitřních stěnách polymereční nádoby.

Srovnávací příklady 5 a 6

Opakuje se postup z příkladů 1 a 2, avšak vynechá se při předběžné aktivaci katalyzá-

toru v příkladu 1 (2) resp. v příkladu 2 (2) přidavek reakčního produktu (D) získaného reakcí triethylaluminia s methyl-p-toluylátem resp. s ethylbenzoátem. Výtěžky terpolymerů jsou 2 580 g resp. 2 670 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny rovněž v tabulce 2.

Jak vyplývá z výsledků v tabulce 2, dochází v případě, když se při předběžné aktivaci vynechá přidavek reakčního produktu (D), vzniklého reakcí triethylaluminia s methyl-p-toluylátem resp. s ethylbenzoátem, ke katalyzátoru, k níže uvedeným nedostatkům oproti příkladům 1 až 7:

(i) polymer ulpívá na vnitřních stěnách polymerační nádoby. Následkem toho je dlouho-trvající provoz nemožný.

(ii) Polymerační aktivita (výtěžek terpolymeru za časovou jednotku) je nízký.

(iii) Množství hexanového extraktu (rozpustného terpolymeru) je velké.

(iv) Youngův modul je nízký.

Jsou proto výsledky těchto srovnávacích příkladů horší oproti výsledkům z příkladů 1 až 7 jak pokud jde o průběh polymerace, tak pokud jde o fyzikální vlastnosti terpolymerů.

Tabulka 2 viz str. 16.

P ř í k l a d y 8, 9 a 10

Opakuje se postup podle příkladu 1, jen se mění množství k reakci použitého propylenu při předběžné aktivaci katalyzátoru [oproti příkladu 1 (2)], a/nebo poměrné množství ethylenu, propylenu a butenu-1, použitých při kopolymeraci oproti příkladu 1 (3)]. Výtěžky terpolymerů jsou 3 160 g, 3 090 g resp. 3 190 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Srovnávací příklady 7 a 8

Opakuje se postup podle příkladu 1, jen se zvýší množství k reakci použitého propylenu při předběžné aktivaci katalyzátoru [oproti příkladu 1 (2)], aby bylo stejné jako v příkladech 8 až 10. V dalším příkladu se opakuje postup podle příkladu 1, jen se poměrné množství ethylenu, propylenu a butenu-1, použitých při kopolymeraci podle příkladu 1 (3) změní tak, že procentová množství C_2 nebo C_4 v terpolymerech získaných kopolymerací vybočují z rozmezí podle vynálezu. Výtěžky terpolymerů činí 3 200 g resp. 3 180 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Z výsledků v tabulce 3 vyplývá, že v případě, že se mění poměrné množství ethylenu nebo butenu-1, přiváděných do kopolymerace, a (i) jestliže obsah ethylenu ve výsledném terpolymeru je nižší, než je rozmezí podle vynálezu, zvyšuje se rázová houževnatost tvarovaných produktů z terpolymeru (je tudíž takovýto nižší obsah ethylenu nežádoucí), a (ii) jestliže obsah ethylenu je vyšší než je uvedené rozmezí podle vynálezu, zvyšuje se hexanový extrakt (%), což má za následek snížení výtěžku vyráběného polymeru. Současně se snižuje hodnota Youngova modulu u vytvarovaných výrobků. Rovněž dochází v tomto případě k ulpívání částí terpolymeru k vnitřním stěnám polymerační nádoby, čímž se její funkce znesnadňuje; je proto uvedený vyšší obsah ethylenu rovněž nežádoucí.

Tabulka 2 - pokračování

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky	Příklady					
	5	7	3	4	5	6
MFR (g/10 min)	8,7	8,4	9,6	8,1	9,4	9,9
Sypná hustota (g/ml)	0,48	0,51	0,45	0,51	0,48	0,47
Teplota tání (°C) stanovená metodou DSC	143	145	144	146	143	142
Zákal (%)	0,7	0,8	0,8	1,0	0,8	0,9
Youngův modul (MPa)	1 550	1 550	1 500	1 550	1 450	1 450
Teplota tepelného svaření (°C)	132	134	133	136	133	132
Obsah zkopolymerovaných složek % ^{x)}	3,8	3,6	3,6	3,6	3,8	3,9

^{x)} viz tabulka 1 - str. 13 až 14

T a b u l k a 3

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky		Příklady		Srovnávací příklady			
8		9	10	7	8		
Podmínky při předběžné aktivaci	(A) Směs na bázi chlo- ridu titanitého (g)	0,33	0,31	0,32	0,31	0,30	
	(B) AlR ¹ R ² X (g)	DEAC 4,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2	
	(C) alfa-olefin [g/g (A)]	240	240	240	240	240	
	Reakční podmínky při přípravě předem akti- vovaného katalyzátoru (C), přetlak MPa, °C, min.	3 40 25	3 40 25	3 40 25	3 40 25	3 40 25	
	(D ₁) trialkylaluminium (g)	TEA 0,23	TEA 0,23	TEA 0,23	TEA 0,23	TEA 0,23	
	(D ₂) aromatický ester (g)	MPT 0,16	MPT 0,16	MPT 0,16	MPT 0,16	MPT 0,16	
	reakční podmínky při přípravě produktu (D) (D ₁), (D ₂), °C, min.	35 30	35 30	35 30	35 30	35 30	
	Způsob přidávání pro- duktu (D) k směsi (A+B+C)	po zreago- vání (A+B+C)	jako v př. 8	jako v př. 8	jako v př. 8	jako v př. 8	
	Polymerační podmínky	Teplota °C	60	60	60	60	60
		Přetlak, MPa	18	18	18	18	18
Hmotnostní poměr ve zpo- čátku přiváděné směsi: alfa-olefin/C ₃ ⁼		0,14/0,86	1/9	3/97	16/84	0/100	
alfa-olefin C ₄ ⁼		C ₄ ⁼	C ₄ ⁼	C ₄ ⁼	C ₄ ⁼		
Hmotnostní poměr C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼ / alfa-olefin		1,3/88,7/ 10,0	2,5/93/4,5	3,5/94,5/ 2,0	0,5/86,5/ 13,0	3,9/96,1/žádný	
Výsledky po polymeraci	Výtěžek terpolymeru (g)	3 160	3 090	3 120	3 200	3 180	
	Výtěžek g terpolymeru na 1 g (A)	9 580	9 970	9 750	10 320	10 600	
	(g) polymeru/g terpolymeru %, při předběžné aktivaci	2,5	2,4	2,5	2,3	2,3	
	Ulpívání terpolymeru na vnitřní stěně polymerační nádoby	žádné	žádné	žádné	žádné	ano (málo)	
Složení polymeru	C ₂ ⁼ %	1,2	2,5	3,3	0,5	3,9	
	alfa-olefin %	9,8	4,7	2,0	12,5	0,0	
	hexanový extrakt %	2,2	2,6	3,5	2,4	5,9	
Fyzikální vlastnosti polymeru	MFR (g/10 min)	9,5	8,8	8,7	9,6	8,5	
	Sypná hustota (g/ml)	0,50	0,51	0,49	0,51	0,46	
	Teplota tání (°C) stanovená metodou DSC	143	143	142	142	143	
	Zákal %	0,8	0,7	0,8	0,7	1,1	
	Youngův modul (MPa)	1 550	1 550	1 500	1 550	1 400	
	Teplota tepelného sva- ření (°C)	132	133	132	132	133	
	Obsah zkopolymerovaných složek % x)	3,9	3,8	3,9	4,1	3,9	
	Odolnost proti progrežení nárazem teplota (°C)	5	0,0	-2,0	11,0	-3,0	

x) viz tabulka 1, str. 13 až 14

Příklady 11 a 12

Opakuje se postup podle příkladu 1, jen se změní poměr složek ve směsi ($C_2^=/C_3^=/C_4^=$), přiváděné pod zvoleným tlakem při kopolymeraci tříložkové soustavy podle příkladu 1 (3) v rozmezí podle vynálezu. Výtěžky terpolymerů činí 3 250 g resp. 3 110 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Srovnávací příklady 9 a 10

Opakuje se postup podle příkladu 1, jen se změní poměr složek ve směsi ($C_4^=/C_3^=$), přiváděné na počátku kopolymerace [příklad 1 (3)] a poměr složek ve směsi ($C_2^=/C_3^=/C_4^=$), přiváděné pod zvoleným tlakem v dalším průběhu kopolymerace tříložkové soustavy, tak, že poměrné množství $C_2^=$ resp. $C_4^=$ ve výsledném terpolymeru vybočuje z rozmezí obsahu těchto složek podle vynálezu. Výtěžky terpolymeru činí 3 140 g resp. 3 090 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

V případech příkladů 11 a 12 a srovnávacích příkladů 9 a 10 jsou hodnoty výrazů " $C_2^=$ % + 0,287 ($C_4^=$) %" z výše uvedeného vztahu (1), vypočtené z procentového obsahu $C_2^=$ a $C_4^=$ v získaných terpolymerech, 3,3, 4,7, 2,9 resp. 5,1. Z toho je patrné, že v případech srovnávacích příkladů 9 a 10 vybočují tyto hodnoty z rozmezí, které skýtá vhodné fyzikální vlastnosti. V případě srovnávacího příkladu 9 je snížení teploty svaření působením tepla nedostatečné a v případě srovnávacího příkladu 10, kde vypočtená hodnota převyšuje 5,00, je teplota svaření působením tepla sice nízká, avšak Youngův modul má nižší hodnotu; z toho plyne, že výsledky srovnávacího příkladu 10 jsou nevyhovující. Kromě toho v případě srovnávacího příkladu 10, je hexanový extrakt (%) dosti vysoký a terpolymer ulpívá na vnitřních stěnách polymerační nádoby.

Tabulka 4

	Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky	Příklady		Srovnávací příklady	
		11	12	9	12
Podmínky při předběžné aktivaci	(A) směs na bázi chloridu titaničného (g)	0,35	0,32	0,33	0,31
	(B) AlR^1R^2X (g)	DEAC 4,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2
	(C) alfa-olefin [g/g (A)]	240	240	240	240
	Reakční podmínky při přípravě předem aktivovaného katalyzátoru (C), tlak MPa, °C, min.	3 40 25	3 40 25	3 40 25	3 40 25
	(D ₁) trialkylaluminium (g)	TEA 0,23	TEA 0,23	TEA 0,23	TEA 0,23
	(D ₂) aromatický ester (g)	MPT 0,16	MPT 0,16	MPT 0,16	MPT 0,16
	Reakční podmínky při přípravě produktu (D), (D ₁), (D ₂), °C, min.	35 30	35 30	35 30	35 30
	Způsob přidávání produktu (D) k směsi (A+B+C)	po zreago- vání (A+B+C)	jako v př. 11	jako v př. 11	jako v př. 11
	Teplota °C	60	60	60	60
	Tlak MPa	18	18	18	18
Polymerační podmínky	Hmotnostní poměr alfa-olefin/ $C_3^=$ ve zpočátku přiváděné směsi	1/9	1/9	8/92	13/87
	alfa-olefin	$C_4^=$	$C_4^=$	$C_4^=$	$C_4^=$
	Hmotnostní poměr $C_2^=/C_3^=$ /alfa- olefin	2,0/93,5/4,5	3,4/91,6/5,0	1,9/94,6/3,5	3,3/89,7/7,0

T a b u l k a 4 - pokračování

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky		příklady		srovnávací příklady	
		11	12	9	10
Výsledky po polymetaci	Výtěžek terpolymeru (g)	3 250	3 110	3 140	3 090
	Výtěžek g terpolymeru na 1 g (A)	9 290	9 720	9 515	9 970
	(g) polymeru/g terpolymeru %, při předběžné aktivaci	2,6	2,5	2,5	2,4
	Ulpívání terpolymeru na vnitřní stěně polymerační nádoby	žádné	žádné	žádné	ano (malé)
Složení polymeru	C ₂ %	2,0	3,3	1,9	3,2
	alfa-olefin %	4,5	5,0	3,5	6,5
	hexanový extrakt %	2,4	4,0	2,0	4,9
Fyzikální vlastnosti polymeru	MFR (g/10 min)	8,7	8,2	8,1	7,9
	Sypná hustota (g/ml)	0,51	0,48	0,51	0,45
	Teplota tání (°C) stanovená metodou DSC	146	138	148	136
	Zákal %	0,7	0,8	0,9	1,0
	Youngův modul	1 600	1 500	1 600	1 450
	Teplota tepelného svaření (°C)	135	130	137	129
	Obsah zkopolymerovaných slo- žek x)	3,3	4,7	2,9	5,1
	Odolnost proti proražení nárazem teplota °C	1,0	-2,0	3,0	-3,0

x) viz tabulka 1, str. 13 až 14.

P ř í k l a d y 13, 14 a 15

Opakuje se postup podle příkladu 1, jen se jako alfa-olefinu, přiváděného pod zvoleným tlakem na počátku kopolymerace podle příkladu 1(3), použije pentenu-1, hexenu-1 resp. okten-1. Výtěžky terpolymeru jsou 2 980 g, 3 080 g a 3 010 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Srovnávací příklad 11

Opakuje se postup podle příkladu 1, jen se polymerační teplota při kopolymerování podle příkladu 1 (3) změní na 70 °C. Výtěžek terpolymeru je 3 310 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Jak je zřejmé z výsledků v tabulce 5, vyhovuje u vzniklého terpolymeru teplota svaření působením tepla, avšak hexanový extrakt (%) je příliš vysoký a Youngův modul je nízký (1 400 MPa); kromě toho polymer ulpívá na vnitřních stěnách polymerační nádoby během polymerace. Nemůže se tudíž polymeraci v plynné fázi při teplotě 70 °C dosáhnout vyhovujících výsledků.

Srovnávací příklad 12

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titaničitého

Do reaktoru o objemu 2 litry, opatřeného míchadlem se šikmými lopatkami a propláchnutého plynným dusíkem, se vnese 220 ml hydrogenované benzinové frakce neobsahující kyslík (destilační rozmezí 140 až 165 °C) a 110 ml chloridu titaničitého, a pak se při teplotě

0 °C za míchání rychlostí 250 ot./min. přikape během 6 hodin roztok, získaný vnesením 222,2 g ethylaluminiumseskivchloridu, do 666 ml benzinové frakce, čímž se získá hnědočervená, jemně prášková tuhá látka. V míchání se pak pokračuje 2 hodiny při teplotě 0 °C, pak 12 hodin při teplotě místnosti a 4 hodiny při teplotě 60 °C, čímž se získá tuhý práškový produkt. Kapalná fáze se odstraní dekantací a přidá se 800 ml čerstvého benzínu. Míchání a dekantace se provedou celkem dvakrát a pak se nakonec přidá 500 ml benzínu. Poté se za míchání při teplotě 65 °C přikape během 20 minut 180 ml di-n-butyletheru a po uplynutí 1 hodiny se přidá 7,8 ml cykloheptatrienu-1,3,5, načež se směs nepřetržitě míchá 4 hodiny při teplotě 70 °C. Po ochlazení se kapalná fáze odstraní dekantací, zbytek se třikrát promyje vždy 500 ml benzínu a vysuší, čímž se získá 115 g etherem zpracovaného zredukovaného tuhého produktu.

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Do reaktoru o objemu 2 litrů z nerezavějící oceli, opatřeného míchadlem se šikmými lopatkami a propláchnutého plynným dusíkem, se vnese suspenze, sestávající z 0,69 g etherem zpracovaného zredukovaného tuhého produktu, získaného postupem popsaným v odstavci (1), a 2,25 mmolu cykloheptatrienu-1,3,5 rozpuštěného v 8 ml hexanu. K suspenzi se přidá nejprve 4,2 g diethylaluminiumchloridu a pak 50 g polypropylenu, načež se hexan odstraní za sníženého tlaku, čímž se získá práškový produkt. Přidá se 40 ml vodíku a při teplotě 40 °C se nechá 15 minut probíhat reakce v plynné fázi za parciálního přetlaku propylenu 0,3 MPa, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor.

(3) Kopolymerace

Opakuje se postup podle příkladu 1, jen se použije předem aktivovaného katalyzátoru, připraveného podle odstavce (2). Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Z porovnání výsledků srovnávacího příkladu 12 v tabulce 5 s výsledky příkladů 1 v tabulce 1 vyplývá, že výtěžek, dosažený v příkladu 1, je nižší avšak množství hexanového extraktu je větší oproti příkladu 1.

Pokud jde o fyzikální vlastnosti, je Yaungův modul rovněž nevyhovující. Z toho plyne, že když se místo směsi na bázi chloridu titaničitého (A_2) podle vynálezu použije etherem zpracovaného tuhého práškového produktu, nedosáhne se požadovaných výsledků.

T a b u l k a 5

	Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky	Příklady			Srovnávací příklady	
		13	14	15	11	12
Podmínky při předběžné aktivaci	(A) směs na bázi chloridu titaničitého (g)	0,29	0,32	0,31	0,25	0,69 ^{xx})
	(B) AlR^1R^2X (g)	DEAC 1,2	DEAC 1,2	DEAC 1,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2
	(C) alfa-olefin [g/g (A)]	150	150	150	240	80
	Reakční podmínky při přípravě předem aktivovaného katalyzátoru (C), přetlak MPa, °C, min.	30 40 15	30 40 15	30 40 15	30 40 25	3 40 15
	(D ₁) trialkylaluminium (g)	TiBA 0,54	TiBA 0,54	TiBA 0,54	TEA 0,23	žádné
	(D ₂) aromatický ester (g)	EBZ 0,30	EBZ 0,30	EBZ 0,30	MPT 0,16	žádný
	Reakční podmínky při přípravě produktu (D) (D ₁), (D ₂), °C, min.	35 30	35 30	35 30	35 30	žádné
	Způsob přidávání produktu (D) k směsi (A+B+C)	po zreago- vání (A+B+C)	jako v př. 13	jako v př. 13	jako v př. 13	žádný

T a b u l k a 5 - pokračování

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky		Příklady			Srovnávací příklady	
		13	14	15	11	12
Polymerační podmínky	Teplota °C	60	60	60	70	60
	Přetlak MPa	18	18	18	18	18
	Hmotnostní poměr alfa-olefinu/C ₃ ve zpočátku přiváděné směsi	1/9	1/9	1/9	1/9	1/9
	alfa-olefin	C ₅	C ₆	C ₈	C ₄	C ₄
	Hmotnostní poměr C ₂ /C ₃ /alfa-olefin	2,5/94,5/3,0	2,5/95,0/2,5	2,5/95,5/2,0	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5
Výsledky po polymeraci	Výtěžek terpolymeru (g)	2 980	3 080	3 010	3 310	4 520
	Výtěžek g terpolymeru na 1 g (A)	10 380	9 470	9 710	13 240	6 550
	(g) polymeru/g terpolymeru %, při předběžné aktivaci	1,5	1,6	1,5	1,8	1,2
	Ulpívání terpolymeru na vnitřní stěně polymerační nádoby	žádné	žádné	žádné	ano (malé)	ano (malé)
Složení polymeru	C ₂ (%)	2,5	2,7	2,6	2,6	2,5
	alfa-olefin (%)	2,8	2,3	1,7	4,3	4,4
	Hexanový extrakt (%)	2,9	3,1	3,2	7,3	5,0
Fyzikální vlastnosti polymeru	MFR (g/10 min)	9,4	9,7	9,6	9,7	8,4
	Sypná hustota (g/ml)	0,50	0,49	0,49	0,40	0,47
	Teplota tání (°C) stanovená metodou DSC	144	144	144	144	143
	Zákal (%)	0,7	0,8	0,6	0,8	0,8
	Youngův modul (MPa)	1 550	1 550	1 550	1 350	1 450
	Teplota tepelného svaření (°C)	133	133	133	132	133
	Obsah zkopolymerovaných složek x)	3,6	3,7	3,6	3,8	3,8

x) viz tabulka 1, strana 13 až 14

xx) etherem zpracovaný tuhý práškový produkt

P ř í k l a d 16

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titanitého

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 (1).

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Při předběžné aktivaci se postupuje jako v příkladu 1, jen se reakční produkt (D), vzniklý reakcí triethylaluminia s methyl-p-toluylátém, přidá před provedením reakce s propylenem.

(3) Kopolymerace

Postupuje se jak popsáno v příkladu 1 (3).

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Srovnávací příklad 13

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titanitého

Postupuje se jako v příkladu 1 (1).

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Postupuje se stejně jak popsáno v příkladu 1, jen se při předběžné aktivaci produktu z odstavce (1) vynechá přídavek reakčního produktu (D), vzniklého reakcí triethylaluminia s methyl-p-toluylátém.

(3) Kopolymerace

Do polymerační nádoby o objemu 50 litrů z nerezavějící oceli, opatřené lopetkovým míchadlem a propláchnuté plynným dusíkem, se vnese veškeré množství katalyzátoru, získaného postupem podle odstavce (2), a pak 8,5 N litru vodíku, načež se do reakční nádoby začne při teplotě 55 °C přivádět plynná směs propylenu s butenem (hmotnostní poměr: 9:1), až přetlak v nádobě dosáhne 1,8 MPa.

Pak se společně s touto plynnou směsí vnese do reakční nádoby reakční produkt (D), vzniklý reakcí 0,23 g triethylaluminia s 0,16 g methyl-p-toluylátu ve 200 ml n-hexanu během 30 minut při teplotě 35 °C, spolu s uvedeným n-hexanem. Po zvýšení teploty v polymerační nádobě zahřátím na 60 °C se začne přidávat plynná směs ethylenu, propylenu a butenu-1 (hmotnostní poměr 2,5:93:4,5) a přetlak uvnitř nádoby se udržuje na 1,8 MPa. Tato směs se přivádí nepřetržitě 3 hodiny, čímž v nádobě probíhá polymerace v plynné fázi. Další postup se provádí shodně s postupem popsaným v příkladu 1.

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

P ř í k l a d 17

Postupuje se jako v příkladu 1, jen se místo přídavku 40 N ml vodíku jako v příkladu 1 (2) přivádí vodík o přetlaku 0,1 MPa a místo propylenu se přivádí ethylen o přetlaku 0,1 MPa a reakce se nechá probíhat při teplotě 50 °C po dobu 20 minut. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Srovnávací příklad 14

Postupuje se jako v příkladu 1, jen se propylen, použitý v příkladu 1 (2), nahradí plynnou směsí propylenu s ethylenem (hmotnostní poměr 99,5:0,5). Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Z výsledků uvedených v tabulce 6, vyplývá, že pokud jde o pořadí přídavku reakčního produktu (D) - je možno tento produkt přidat před reakcí s propylenem, jako v příkladu 16, avšak přídavek před iniciací kopolymerace, jako ve srovnávacím příkladu 13, je nežádoucí, poněvadž množství hexanového extraktu je velké, hodnota Youngova modulu je nízká a dochází k ulpívání polymeru na stěnách polymerační nádoby. Kromě toho v případě, kdy se předběžná aktivace provádí ethylenem (jako v příkladu 17) místo propylenem, dosáhne se téže účinnosti, avšak předběžná aktivace směsí plynů (jako je tomu ve srovnávacím příkladu 14) je nežádoucí, poněvadž vznikající polymer ulpívá na stěnách polymerační nádoby a hodnota Youngova modulu je nižší.

T a b u l k a 6

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky		Příklad 16	Srovnávací příklad 13	Příklad 17	Srovnávací příklad 14
Podmínky při předběžné aktivaci	(A) směs na bázi chloridu titani- tého (g)	0,31	0,30	0,32	0,31
	(B) AlR^1R^2X (g)	DEAC 4,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2	DEAC 4,2
	(C) alfa-olefin [g/g (A)]	150	150	120	160
	Reakční podmínky při přípravě pře- dem aktivovaného katalyzátoru (C) přetlak MPa, °C, min.	3 40 15	3 40 15	1 50 20	3 40 15
	(D ₁) trialkylaluminium (g)	TEA 0,23	žádné	TEA 0,23	TEA 0,23
	(D ₂) aromatický ester (g)	MPT 0,16	žádný	MPT 0,16	MPT 0,16
	Reakční podmínky při přípravě pro- duktu (D) (D ₁), (D ₂), °C, min.	35 30	žádný	35 30	35 30
	Způsob přidávání produktu (D) k směsi (A+B+C)	(A+B)←D ←C	žádný	po zreago- vání (A+B+C)	jako v př. 17
Polymerační podmínky	Teplota °C	60	60	60	60
	Přetlak MPa	18	18	18	18
	Hmotnostní poměr alfa-olefinu/ $C_3^=$ ve zpočátku přidávané směsi	1/9	1/9	1/9	1/9
	alfa-olefin $C_4^=$	$C_4^=$	$C_4^=$	$C_4^=$	$C_4^=$
	Hmotnostní poměr $C_2^=$ / $C_3^=$ /alfa-olefin	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5
Výsledky po polymera- ci	Výtěžek terpolymeru (g)	3 080	2 670	3 260	2 970
	Výtěžek (g) terpolymeru na 1 g (A)	9 935	8 900	10 867	9 581
	(g) polymeru/g terpolymeru %, při předběžné aktivaci	1,5	1,7	1,1	1,7
	Ulpívání terpolymeru na vnitřní stě- ně polymerační nádoby	žádný	ano (málo)	žádný	ano (málo)
Složení polymere- ru	$C_2^=$ %	2,5	2,6	3,5 ^{2x)}	2,5
	alfa-olefin (%)	4,5	4,4	4,6	4,4
	Hexanový extrakt (%)	2,7	4,2	2,8	6,7
Fyzikální vlastnosti polymere- ru	MFR (g/10 min)	8,5	9,2	8,4	8,8
	Sypná hustota (g/ml)	0,49	0,45	0,47	0,38
	Teplota tání (°C) stanovená metodou DSC	143	143	142	143
	Zákal (%)	0,6	0,7	0,9	1,0
	Youngův modul (MPa)	1 550	1 450	1 550	1 400
	Teplota tepelného svaření (°C)	132	132	132	133
	Obsah zkopolymerovaných složek ^{x)}	3,8	3,8	3,7	3,8

x) viz tabulka 1, str. 13 až 14

2x) Polymer při předběžné aktivaci obsahuje 1,1 % ethylenu (obsah ethylenu při kopolymeraci je 2,4 %)

P ř í k l a d 18

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titaničitého

Do skleněného reaktoru o objemu 2 litrů, opatřeného míchadlem se sklopenými lopatkami a propláchnutého plynným dusíkem, se vnese 1,8 molu chloridu titaničitého a 800 ml n-hexanu

načež se obsah reaktoru udržuje vnějším chlazením na teplotě -5°C . Během 3 hodin se pak přikape roztok, získaný zředěním 1,8 molu diethylaluminiumchloridu 336 ml n-hexanu a udržovaný na teplotě v rozmezí -5° až 0° . Po skončení přidavku se teplota reakční směsi v reaktoru zvýší na 70°C vnějším zahřátím, na kteréžto teplotě se udržuje 1 hodinu, přičemž probíhá redukce chloridu titaničitého. Po skončení reakce se obsah reaktoru ochladí na teplotu místnosti (20°C) a pak ponechá stát k usazení vzniklé sraženiny.

Kapalina nad touto sraženinou se pak oddělí dekantací nakloněním reaktoru. Po odlití kapalně fáze se ke sraženině přidá 1 litr n-hexanu a směs se míchá 10 minut. Postup slití kapaliny nad sraženinou a přidání n-hexanu se pak třikrát opakuje. Zbylý n-hexan se odpaří za sníženého tlaku, čímž se tuhá sraženina vysuší a získá se tak 276 g tuhého zredukovaného produktu. Veškeré množství tohoto tuhého produktu se pak vnese do skleněného reaktoru o objemu 2 litrů a přidá se 560 ml n-hexanu, v němž se uvedený tuhý produkt za míchání suspenduje. Ke vzniklé suspenzi se při teplotě 20°C přidá 192 g diisoamyletheru a směs se nechá za zahřívání při teplotě 40°C 1 hodinu reagovat. Pak se reakční směs ochladí na teplotu místnosti (20°C) a přidá se 800 ml n-hexanu, načež se 30 minut míchá a pak ponechá stát. Kapalina nad usazeninou (druhá sraženina) se po naklonění reaktoru slije. K této druhé sraženině se po odlití kapalně fáze přidá 1 120 ml n-hexanu a 28 g diisoamyletheru a pak 500 g chloridu titaničitého. Vzniklá směs se míchá 2 hodiny při teplotě 65°C , načež se pětikrát opakuje přidavek n-hexanu a jeho odstranění dekantací. Poté se sraženina vysuší za sníženého tlaku, čímž se získá 265 g směsi, na bázi chloridu titaničitého (A_3).

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Postupuje se jako v příkladu 1, jen se směs na bázi chloridu titaničitého (A_2), použitá v příkladu 1 (1), nahradí 0,3 g směsi na bázi chloridu titaničitého (A_3) připravená podle odstavce (1). Získá se předem aktivovaný katalyzátor podle vynálezu (označovaný v dalším jako katalyzátor č. 18).

(3) Kopolymerace

Postupuje se jako v příkladu 1, jen se místo katalyzátoru č. 1 z příkladu 1 (3) použije katalyzátoru č. 18. Výtěžek kopolymeru činí 3 960 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a složení jakož i fyzikální vlastnosti vzniklého terpolymeru jsou uvedeny v tabulce 7.

Srovnávací příklad 15

Postupuje se jako v příkladu 18 (1) až (3), jen se vynechá přidavek reakčního produktu (D), vzniklého reakcí triethylaluminia s methyl-p-toluylátém při postupu předběžné aktivace v příkladu 18 (2). Výtěžek činí 2 810 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a složení jakož i fyzikální vlastnosti vzniklého terpolymeru jsou uvedeny v tabulce 7.

Jak vyplývá z výsledků uvedených v tabulce 7, je výtěžek kopolymeru vztažený na jednotku směsi na bázi chloridu titaničitého, ve srovnávacím příkladu 15 mnohem nižší, v kterémžto příkladu byl vynechán přidavek přísady podle vynálezu. V případě srovnávacího příkladu 15, je množství hexanového extraktu mnohem vyšší než v příkladu 18 a kromě toho kopolymer ulpívá na vnitřních stěnách polymerační nádoby, čímž je znemožněn déletrvající provoz. Důležité je, že není velkého rozdílu mezi příkladem 18 a srovnávacím příkladem 15, pokud jde o fyzikální vlastnosti polymeru, s výjimkou složení vzniklého kopolymeru, avšak hodnota Youngova modulu v případě srovnávacího příkladu 15 je 1 450 MPa, což je nižší hodnota než 1 500 MPa jakožto prakticky požadovaná minimální hodnota. Je tudíž přidavek definované přísady při předběžné aktivaci u způsobu podle vynálezu nepostradatelný pro dosažení účelu vynálezu (tj. výroby terpolymerů majících vyvážené fyzikální vlastnosti).

Tabulka 7

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky		Příklad 18	Srovnávací příklad 15
Podmínky při předběžné aktivaci	(A) směs na bázi chloridu titanitého (g)	0,50	0,50
	(B) AlR^1R^2X (g)	4,2	4,2
	(C) alfa-olefin [g/g (A)]	150	150
	Reakční podmínky při přípravě předem aktivovaného katalyzátoru (C), tlak MPa, °C, min.	3 40 15	3 40 15
	(D ₁) trialkylaluminium (g)	TEA 0,38	žádný
	(D ₂) aromatický ester (g)	MPT 0,27	žádný
	Reakční podmínky při přípravě produktu (D), (D ₁), (D ₂), °C, min.	35 30	-
	Způsob přidávání produktu (D) k směsi (A+B+C)	po zreagování (A+B+C)	žádný
Polymerační podmínky	Teplota °C	60	60
	Tlak MPa	18	18
	Hmotnostní poměr alfa-olefinu/C ₃ ⁼ ve zpočátku přiváděné směsi	1/9	1/9
	alfa-olefin	C ₄ ⁼	C ₄ ⁼
	Hmotnostní poměr C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼ /alfa-olefin	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5
Výsledky po polymeraci	Výtěžek terpolymeru (g)	3 960	2 810
	Výtěžek (g) terpolymeru na 1 g (A)	7 920	5 620
	(g) polymeru/g terpolymeru %, při předběžné aktivaci	1,9	2,7
	Uplívání terpolymeru na vnitřní straně polymerační nádoby	žádné	ano (malé)
Složení polymeru	C ₂ ⁼ (%)	2,5	2,6
	alfa-olefin (%)	4,6	4,4
	Hexanový extrakt	2,8	4,7
Fyzikální vlastnosti polymeru	MFR (g/10 min)	9,5	9,3
	Sypná hustota (g/ml)	0,47	0,45
	Teplota tání (°C) stanovená metodou DSC	142	143
	Zákal (%)	0,7	0,8
	Youngův modul (MPa)	155	145
	Teplota tepelné svaření (°C)	132	133
	Obsah zkopolymerovaných složek ^{x)}	3,8	3,9

^{x)} viz tabulku 1, str. 13 až 14

Příklad 19

(1) Příprava směsi na bázi chloridu titanitého

Do kulového mlýnu o objemu 1,5 litru s ocelovými mlecími koulemi o průměru 10 mm se v atmosféře dusíku spolu se 100 mlecími koulemi vnese 100 g chloridu titanitého ($TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$) a reakční produkt, získaný reakcí 5,0 g diethyletheru s 1,0 g chloridu titanitého při teplotě místnosti, a směs se mele při teplotě v rozmezí od teploty místnosti do 40 °C po dobu 15 hodin, čímž se získá směs na bázi chloridu titanitého (A₁).

(2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Do reaktoru o objemu 2 litrů z nerezavějící oceli, opatřeného míchadlem se šikmými lopatkami a propláchnutého plynným dusíkem, se vnesou 3 g směsi na bázi chloridu titanitého (A_1), 6 g diethylaluminiumchloridu a 100 ml n-hexanu, a při teplotě 30 °C uvnitř reaktoru se do něho začne přivádět propylen rychlostí 2 g/h. Absorpční reakce se nechá probíhat při uvedené teplotě po dobu 2 hodin. Poté se do reaktoru k uvedené směsi přidá při teplotě místnosti 1,56 g reakčního produktu (D), získaného reakcí 0,92 g triethylaluminia s 0,64 g methyl-p-toluylátu ve 100 ml n-hexanu při teplotě 40 °C po dobu 15 minut, společně s uvedeným množstvím n-hexanu, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor podle vynálezu (v dalším označovaný jako katalyzátor č. 19).

(3) Kopolymerace

Do polymerační nádoby o objemu 50 litrů z nerezavějící oceli, opatřené turbinovým míchadlem se šikmými listy a propláchnuté plynným dusíkem a následně evakuované, se vnese 20 litrů n-hexanu a veškeré množství katalyzátoru č. 19, získaného podle odstavce (2) a pak se přidá 25 N litrů plynného vodíku. Po skončení přídavku vodíku se začne přidávat plynná směs propylenu s butenem-1 (o hmotnostním poměru 9:1) až přetlak uvnitř polymerační nádoby dosáhne 0,98 MPa, přičemž se během přidávání plynné směsi teplota udržuje na 60 °C. Následně se při teplotě 55 °C začne přidávat plynná směs ($C_2^= / C_3^= / C_4^=$) o hmotnostním poměru 2,5/93,0/4,5, přičemž se přetlak uvnitř polymerační nádoby udržuje na 0,98 MPa. Tato plynná směs se přivádí nepřetržitě 3 hodiny, čímž v reakční nádobě probíhá polymerační reakce v suspenzi. Po uplynutí 3 hodin se přídavek plynné směsi přeruší a nezreagovaná plynná směs se z polymerační nádoby vypustí, až přetlak v ní klesne na 0 MPa, a tím se kopolymerací reakce skončí, k rozrušení katalyzátoru se pak při teplotě 70 °C do reakční nádoby přidají během 30 minut 3 litry methanolu. Po přídavku 10 litrů vody se obsah nádoby míchá 30 minut při teplotě místnosti, načež se reakční směs ponechá stát. Vzniklá oddělená vrstva vodného methanolu se oddělí a ke zbytku tj. n-hexanové vrstvě, se přidá znovu 10 litrů vody, načež se směs 10 minut míchá při teplotě místnosti, a pak se vzniklý polymer odfiltruje a vysuší. Výtěžek činí 3 920 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a složení jakož i fyzikální vlastnosti vzniklého terpolymeru jsou uvedeny v tabulce 8.

P ř í k l a d 20

Postupuje se jako v příkladu 19, jen se místo triethylaluminia a methyl-p-toluylátu v reakčním produktu (D) z příkladu 19 (2) použije 0,90 g triethylaluminia a 1,23 g ethylbenzoátu. Výtěžek činí 3 870 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a složení jakož i fyzikální vlastnosti vzniklého terpolymeru jsou uvedeny v tabulce 8.

P ř í k l a d 21

Postupuje se jako v příkladu 19, jen se místo triethylaluminia a methyl-p-toluylátu v reakčním produktu (D) z příkladu 19 (2) použije 0,92 g triethylaluminia a 1,44 g ethyl-p-anisátu. Výtěžek činí 3 820 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a složení, jakož i fyzikální vlastnosti vzniklého terpolymeru jsou uvedeny v tabulce 8.

Srovnávací příklady 16, 17 a 18

Postupuje se jako v příkladu 19 s těmito výjimkami, týkajícími se předběžné aktivace v příkladu 19 (2):

- (a) vynechá se celá předběžná aktivace (srovnávací příklad 16);
- (b) vynechá se přídavek triethylaluminia a methyl-p-toluylátu při předběžné aktivaci (srovnávací příklad 17);

(c) vynechá se přídavek propylenu při předběžné aktivaci (srovnávací příklad 18).

Výtěžky: (a) 3 060 g, (b) 2 950 g a (c) 3 580 g.

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a složení jakož i fyzikální vlastnosti vzniklých terpolymerů jsou uvedeny v tabulce 8.

Srovnávací příklad 19

Opakuje se postup z příkladu 19 s touto výjimkou, týkající se předběžné aktivace z příkladu 19 (2):

(a) místo přidání reakčního produktu triethylaluminia s methyl-p-toluylátém po působení propylenem na směs na bázi chloridu titanitého (A_1) a organohlinitou sloučeninu se přidá diethylen glykoldimethylether před působením propylenem na směs na bázi chloridu titanitého (A_1) a na organohlinitou sloučeninu; a dále s výjimkou, týkající se kopolymerace z příkladu 19 (3);

(b) ethylen se nepřidává ve zpočátku přiváděné plyné směsi ani v plyné směsi nepřetržitě přiváděné během polymerace, nýbrž se přidává přetržitě tj. v časových intervalech 30 minut šestkrát po iniciování, vždy po dobu 5 minut v množství 20 g. Výtěžek činí 5 120 g. Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a složení jakož i fyzikální vlastnosti vzniklého terpolymeru jsou uvedeny v tabulce 8.

Z porovnání výsledků srovnávacího příkladu 19 (tabulka 8) s výsledky příkladu 19 nebo s výsledky srovnávacího příkladu 16 (bez diethylen glykoldimethyletheru, ethylen se přivádí nepřetržitě) vyplývá toto:

(a) množství kopolymeru g/g (A):

(v příkladu 19 > ve srovnávacím příkladu 19 > ve srovnávacím příkladu 16

(b) složení polymeru:

téměř žádný rozdíl

(c) množství hexanového extraktu:

ve srovnávacím příkladu 16 > ve srovnávacím příkladu 19 > v příkladu 19

(d) fyzikální vlastnosti polymeru:

téměř žádný rozdíl, avšak kopolymer ze srovnávacích příkladů 16 a 19 mají značně nízkou sypanou hustotu.

Jak výše uvedeno, je při postupu, při němž se místo předběžné aktivace podle vynálezu přidá během působení propylenem a přerušovaného přivádění ethylenu diethylen glykoldimethylether, výtěžek terpolymeru, vztažený na jednotkové množství směsi na bázi chloridu titanitého nízký, zatímco množství hexanového extraktu je velké.

Tabulka 8

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky		Příklady		Srovnávací příklady				
		19	20	21	16	17	18	19
(A) směs na bázi chloridu titani- tého (g)		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	5,0
(B) AlR ¹ R ² X (g)		DEAC 6,0	DEAC 6,0	DEAC 6,0	DEAC 6,0	DEAC 6,0	DEAC 6,0	DEAC 6,0
(C) alfa-olefin [g/g (A)]		0,9	0,9	0,9	žádný	0,9	žádný	1,2
Reakční podmínky při přípravě předem aktivovaného katalyzátoru (C), pře- tlak MPa, C, min.								
(D ₁) trialkylaluminium (g)		30 120	30 120	30 120	žádné	30 120	žádné	30 120
(D ₂) aromatický ester (g)		TEA 0,92	TEA 0,90	TEA 0,92	žádné	žádné	TEA 0,92	žádné
Reakční podmínky při přípravě pro- duktu (D) (D ₁), (D ₂) C ₄ , min.		MPT 0,14	MBZ 1,23	EPA 1,44	žádný	žádný	MPT 0,64	žádný
Způsob přidávání produktu (D) k smě- si (A+B+C)		40 15	40 15	40 15	žádné	žádné	40 15	žádné
Podmínky při předběžné aktivaci		po zreago- vání (A+B+C)	jako v př. 19	jako v př. 19	žádný	žádný	po zreago- vání (A+B+C)	žádný ^{4x} přídavek k digly- mu k (A+B)
Podmínky při polymerační		60	60	60	60	60	60	60
Teplota °C		10	10	10	10	10	10	10
Přetlak MPa		1/9	1/9	1/9	1/9	1/9	1/9	1/9
Hmotnostní poměr alfa-olefinu/C ₃ ve zpočátku přiváděné směsi		C ₄	C ₄	C ₄	C ₄	C ₄	C ₄	C ₄
Hmotnostní poměr C ₂ (C ₃ /alfa-olefin		2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	2,5/93/4,5	0/90/10 ^{5x}
Výtěžek terpolymeru (g)		3 920	3 870	3 820	3 060	2 950	3 580	5 120
Výtěžek (g) terpolymeru na 1 g (A)		1 306	1 290	1 270	1 020	983	1 190	1 024
(g) polymeru/g terpolymeru, % při před- běžné aktivaci		0,07	0,07	0,07	žádný	0,09	žádný	0,12
Ulpívání terpolymeru na vnitřní stěně polymerační nádoby		žádné	žádné	žádné	žádný ano (málo)	žádné	žádný ano (málo)	žádné
C ₂ (%)		2,4	2,5	2,5	2,4	2,6	2,4	2,5
alfa-olefin (%)		4,6	4,5	4,4	4,6	4,6	4,5	4,6
hexanový extrakt (%)		2,8	3,0	2,8	8,5	5,7	4,6	3,8

T a b u l k a 8 - pokračování

Podmínky při předběžné aktivaci, polymerační podmínky a výsledky	Příklady			Srovnávací příklady		
	19	20	21	16	17	18
MFR (g/10 min)	8,5	8,7	8,1	9,2	9,5	8,8
Sypná hustota (g/ml)	0,48	0,48	0,49	0,40	0,46	0,42
Teplota tání (°C) stanovená meto- dou DSC	143	143	143	143	143	143
Zákal (%)	0,8	0,8	0,7	0,8	0,9	0,7
Youngův modul (MPa)	1 600	1 600	1 600	1 500	1 550	1 600
Teplota tepelného svaření (°C)	132	132	132	132	132	133
Obsah zkopolymerovaných složek x)	3,7	3,8	3,7	3,7	3,9	3,8

x) viz tabulka 1 str. 13 až 14

3x) polymer rozpuštěný v hexanu jakožto polymeračním rozpouštědlem

4x) přísádek 0,05 ml diethylenglykoldimethyletheru (diglymu)

5x) ethylen se přivádí přetřítě 6x po 29 g

Srovnávací příklad 20

Opakuje se postup z příkladu 1, jen se místo triethylaluminia jakožto D₁ při předběžné aktivaci použije 0,17 g diethylaluminiumchloridu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.

Srovnávací příklad 21

Opakuje se postup z příkladu 1, jen se místo triethylaluminia jakožto D₁ v předběžné aktivaci použije 0,18 g monoethylaluminiumdichloridu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.

Z výsledků uvedených v tabulce 9 vyplývá, že použije-li se dialkylaluminiummonohalogenidu místo trialkylaluminia při předběžné aktivaci, je polymerační aktivita nízká a množství hexanového extraktu je velké. Jestliže se místo triethylaluminia jakožto D₁ při předběžné aktivaci použije monoalkylaluminiumdihalogenidu, sniží se polymerační aktivita ještě více a množství hexanového extraktu je velké, což má za následek ulpívání terpolymeru na vnitřních stěnách polymerační nádoby a snížení hodnoty Youngova modulu.

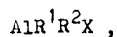
T a b u l k a 9

Výsledky po polymeraci		Srovnávací příklady	
		20	21
Výsledky po polymeraci	Výtěžek terpolymeru (g)	2 090	1 530
	Výtěžek (g) terpolymeru na 1 g (g) polymeru/g terpolymeru %, při předběžné aktivaci	6 970	5 110
	Ulpívání terpolymeru na vnitřní stěně polymerační nádoby	1,4	1,6
		žádné	ano (malé)
Složení polymeru	C ₂ %	2,5	2,6
	alfa-olefin %	4,5	4,4
	Množství hexanového extraktu %	3,5	6,3
Fyzikální vlastnosti polymeru	MFR (g/10 min)	8,4	8,7
	Sypná hustota (g/ml)	0,48	0,44
	Teplota tání (°C) stanovená metodou DSC	143	143
	Zákal (%)	0,80	0,80
	Youngův modul (MPa)	150	140
	Teplota tepelného svaření (°C)	133	133
	Obsah zkopolymerovaných složek ^{x)}	3,8	3,9

^{x)} viz tabulka 1, strana 13 až 14.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby terpolymerů propylenu s ethylenem a jiným alfa-olefinem se 4 až 12 atomy uhlíku kopolymerací monomerní směsí obsahující 1,0 až 3,5 % hmot. ethylenu, 88 až 96 % hmot. propylenu a 1,0 až 10,0 % hmot. jiného alfa-olefinu v přítomnosti katalyzátoru sestávajícího ze směsi na bázi chloridu titanitého a diorganoaluminiumhalogenidu obecného vzorce



kde

každý ze symbolů R^1 a R^2 znamená stejný nebo různý alkylový, aryllový, nebo alkarylový zbytek a

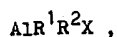
X znamená atom halogenu,

vyznačující se tím, že se katalyzátor předběžně aktivuje alfa-olefinem o 2 až 12 atomech uhlíku, trialkylhliníkem a aromatickým esterem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se předběžná aktivace provádí tak, že hmotnostní množství alfa-olefinu, vzniklého při předběžné aktivaci odpovídá 1 až 5 %, vztaženo na hmotnostní množství terpolymerů po uvedené kopolymeraci.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se kopolymerace provádí při teplotě v rozmezí od 45 do 65 °C.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se předběžná aktivace provádí reakcí uvedeného alfa-olefinu s kombinací směsi na bázi chloridu titanitého s diorganoaluminium-halogenidem obecného vzorce

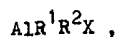


kde

R^1 , R^2 a X mají význam uvedený v bodu 1,

načež se k získanému reakčnímu produktu přidá reakční produkt trialkylhliníku s aromatickým esterem.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se předběžná aktivace provádí smísením směsi na bázi chloridu hlinitého s diorganaluminiumhalogenidem obecného vzorce



kde

R^1 , R^2 a X mají význam uvedený v bodu 1,

a s reakčním produktem trialkylhliníku s aromatickým esterem v přítomnosti uvedeného alfa-olefinu.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se předběžná aktivace provádí reakcí uvedeného alfa-olefinu s kombinací směsi na bázi chloridu hlinitého, diorganoaluminiumhalogenidu a reakčního produktu trialkylhliníku s aromatickým esterem.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že aromatickým esterem je ester aromatické karboxylové kyseliny.