



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236452

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 30 05 79
(21) (PV 3723-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 31 08 78
(106797) Japonsko

(51) Int. Cl.³

C 08 F 4/64,
C 08 F 4/02,
C 08 F 10/00

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 16 03 87

(72) Autor vynálezu SATO AKIHIRO, KUBOTA, TACHIBANA MASAMI, ICHIHARA,
KIKUTA KAZUTSUNE, ICHIHARA (JAPONSKO)
(73) Majitel patentu CHISSO CORPORATION, OSAKA (JAPONSKO)

(54) Katalyzátor pro polymeraci α -olefinů a způsob jeho výroby

Katalyzátor pro polymeraci α -olefinů, který umožňuje řízení distribuce molekulové hmotnosti v užším rozpětí, s vyšším výtěžkem a vyšší krystalinitou produktů. Pevná složka uvedeného katalyzátoru se získává reakcí halogenidu hlinitého s hydroxidem, kyslíčným, uhličitánem kovů alkalické zeminy, s podvojnou sloučeninou obsahující některou z těchto složek nebo hydrátem sloučeniny obsahující kov alkalické zeminy, čímž se získává pevný produkt (I); reakcí jednoho nebo více donorů elektronů a jednoho nebo více halogenidů prvků III. až VIII. skupiny periodického systému prvků odděleně nebo současně, a to po každé v jednom až deseti stupních, avšak za použití chloridu titaničitého jako jmenovaného halogenidu alespoň v jednom stupni, s uvedeným pevným produktem (I) se získává pevný produkt (II); a potom se kombinuje organohlinitá sloučenina a donor elektronů s uvedeným pevným produktem (II).

Vynález se týká katalyzátoru pro polymerizaci α -olefinů s užší distribucí molekulové hmotnosti, vyšší krystalinitou a ve vyšším výtěžku.

Polymerizace α -olefinů a polymery α -olefinů zde uváděné se netýkají jenom homopolymerizace a homopolymerů α -olefinů, nýbrž i kopolymerizace a kopolymerů s jinými monomery kopolymerovatelných α -olefinů.

Bylo navrženo mnoho vynálezů tohoto druhu, např. takových, ve kterých se používá donoru elektronů jako jedné složky katalyzátoru. Existují například takové vynálezy, ve kterých se přidává donor elektronů jako jedna složka k takové složce, jako je chlorid hořečnatý (bezvodý), pevná látka obsahující Mg-Cl-vazbu, uhličitán hořečnatý, kysličník nebo hydroxid kovu druhé nebo osmé skupiny periodické tabulky apod. jako nosič.

Jako katalyzátory pro polymeraci ethyleny nebo α -olefinů byly až dosud vyvinuty takové látky, které obsahují sloučeninu přechodného kovu nanesenou různými způsoby na pevném produktu získaném reakcí halogenidu trojmocného kovu se sloučeninou dvojmocného kovu.

Autoři přítomného vynálezu navrhli např.: 1) způsob, kterým se uvádí do reakce sloučenina přechodného kovu s výše uvedeným pevným produktem v přítomnosti aromatické sloučeniny (japonské patentové spisy č. 10 849 z roku 1972, č. 13 609 z roku 1972, č. 16 782 z roku 1974 atd.); 2) způsob, při kterém se uvádí do reakce sloučenina přechodného kovu s produktem získaným reakcí výše uvedeného pevného produktu s polysiloxanem nebo donorem elektronů (japonský patentový spis č. 13 827 z roku 1977 a japonský patentový spis č. 127 750 z roku 1977); 3) způsob, při kterém se provádí reakce přidáním polysiloxanu nebo donoru elektronů a sloučeniny přechodného kovu k výše uvedenému pevnému produktu současně nebo přidáním komplexu polysiloxanu se sloučeninou přechodného kovu nebo komplexu donoru elektronů se sloučeninou přechodného kovu (japonské patentové spisy č. 21 246 z roku 1978, č. 21 247 z roku 1978, č. 32 031 z roku 1978, atd.) a 4) způsob, při kterém se donor elektronů nebo akceptor elektronů uvádí do reakce s výše uvedeným pevným produktem ve více reakčních stupních (japonský patentový spis č. 101 960 z roku 1978). Navrhli jsme rovněž způsob, při kterém se přidává aditivum jako alkoxid titaničitý, silikonový olej, dialkyl-ether polyethylenglykolu apod. (japonské patentové spisy č. 13 609 z roku 1972, č. 13 772 z roku 1972 atd.)

Stejní autoři se zabývali výzkumnými pracemi na zlepšení vynálezů dosavadního stavu techniky a vytvořili tento vynález na základě zjištění, že lze dosáhnout podstatně vyšší efektivity, použije-li se pevného produktu (II) obsahujícího produkt reakce mezi halogenidem trojmocného kovu a sloučeninou dvojmocného kovu, donoru elektronů a akceptoru elektronů (elektronakceptorní sloučeninou - alespoň v jednom reakčním stupni se použije chloridu titaničitého) v kombinaci s organohlinitou sloučeninou a donorem elektronů (elektrondonorní sloučeninou).

Vynálezem je katalyzátor pro polymerizaci α -olefinů, který sestává

(a) z pevného produktu II připravitelného reakcí

(1) reakčního produktu I připravitelného reakcí sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

X je halogen,

s hydroxidem, oxidem, uhličitánem kovu alkalické zeminy, podvojnou sloučeninou obsahující některou z předešlých sloučenin nebo s hydrátem sloučeniny obsahující kov alkalické zeminy,

(2) s alespoň jedním druhem elektrondonorní sloučeniny uvedené níže v odstavci c a s alespoň jedním druhem halogenidu prvků III. až VIII. skupiny periodického systému prvků,

a to uváděním do reakce jednou, popřípadě až desetkrát, přičemž jako alespoň jeden z uvedených druhů halogenidů se používá TiCl_4 alespoň jednou,

(b) z alespoň jednoho druhu organohlinité sloučeniny zvolené ze skupiny zahrnující trialkylaluminium, halogenidy dialkylaluminia, dihalogenidy alkylaluminia, mono- a dialkylaluminiumhydridy a seskvihalogenidy alkylhlinité, přičemž alkylová skupina v těchto organohlinitých sloučeninách má 1 až 10 uhlíkových atomů, a

(c) z alespoň jednoho druhu elektrondonorní sloučeniny zvolené ze skupiny zahrnující estery, alkoholy, ethery, aldehydy, mastné kyseliny, ketony, nitrily, aminy, isokyanáty, azo-sloučeniny, fosfiny, fosfity, fosfinity, thioethery, thioalkoholy a polysiloxany.

Katalyzátor podle vynálezu výhodně obsahuje pevný produkt II, připravitelný tím, že pevný produkt I, elektrondonorní a elektronakceptorní sloučenina se smíchají a uvádějí do reakce v libovolném pořadí pro získání pevného produktu II.

Podle jiné výhodné alternativy katalyzátor podle vynálezu obsahuje pevný produkt II připravitelný tím, že elektrondonorní a elektronakceptorní sloučenina se uvádějí do reakce s pevným produktem I za použití 1 až 5 000 g elektrondonorní sloučeniny, 1 až 5 000 g elektronakceptorní sloučeniny, 0 až 5 000 ml rozpouštědla na 100 g pevného produktu I v jednotlivých reakčních stupních při teplotě od 0 až do 500 °C.

Obzvláště výhodný katalyzátor podle vynálezu se vyznačuje obsahem pevného produktu II připravitelného tím, že reakce se provádí za současného mletí s použitím chloridu titaničitého jako elektronakceptorní sloučeniny, a potom se provádí reakce v suspenzi za použití chloridu titaničitého jako další elektronakceptorní sloučeniny v jednom nebo více reakčních stupních.

Vynálezem je také způsob výroby uvedeného katalyzátoru, který spočívá v tom, že organohlinité sloučenina, elektrondonorní sloučenina a pevný produkt II se kombinují za současného míchání.

Výhodně se to provádí tak, že organohlinité sloučenina se míchá s elektrondonorní sloučeninou a potom se k doplnění kombinace přidává pevný produkt II.

Možno postupovat i tak, že organohlinité sloučenina a pevný produkt II se míchají a potom se přidává elektrondonorní sloučenina k doplnění kombinace.

Pevný produkt (I) se získává reakcí halogenidu hlinitého s vhodnou sloučeninou kovu alkalické zeminy.

Jako halogenid hlinitý (bezvodý), bromid hlinitý (bezvodý) atd.

Jako vhodné sloučeniny dvojmocného kovu lze uvést hydroxidy, např. hydroxid hořečnatý, hydroxid vápenatý, hydroxid zinečnatý, hydroxid manganatý apod., kysličníky, např. kysličník hořečnatý, kysličník vápenatý, kysličník manganatý apod.; podvojně kysličníky obsahující kysličník dvojmocného kovu, např. kysličník hořečnatohlinitý, kysličník hořečnatokřemičitý, kysličník hořečnatomanganatý apod. a uhličitany dvojmocného kovu a podvojně uhličitany obsahující uhličitán dvojmocného kovu, např. uhličitán hořečnatý, uhličitán manganatý a $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$; hydráty halogenidů, např. dihydrát chloridu cínatého, polyhydrát chloridu hořečnatého $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ až 6), hexahydrát chloridu nikelnatého, tetrahydrát chloridu manganatého, hexahydrát chloridu hořečnatodraselného; hydráty podvojných sloučenin obsahujících halogenid a hydroxid, např. $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ až 3, $m = 1$ až 6); hydráty podvojných kysličníků, např. $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; hydráty podvojně sloučeniny obsahující uhličitán a hydroxid, např. $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; hydráty hydroxid-uhličitanu, obsahující dvojmocný kov, např. $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Z uvedených sloučenin jsou nejvýhodnější slou-

čeniny dvojmocného kovu obsahující hořčík.

Pokud se týká způsobu výroby pevné sloučeniny (I), lze zmínit 1) způsob, při němž se uvádí do reakce halogenid hlinitý, který se mele v mlecím zařízení, např. v kulovém mlýně, vibračním mlýně apod., 2) způsob, při němž se halogenid hlinitý a sloučenina dvojmocného kovu melou a mísí a potom reagují za současného zahřívání apod. Poměr množství sloučeniny dvojmocného kovu k halogenidu hlinitému bude dostačující, jestliže se použije 0,1 až 20 molů sloučeniny dvojmocného kovu na 1 mol halogenidu. V případě, že se provádí reakce za současného mletí, podmínky pro reakci za mletí budou dostačující, jestliže teplota je v rozmezí od teploty místnosti (asi 20 °C) až do 500 °C, doba je 5 až 100 hodin v případě kulového mlýna a 10 minut až 50 hodin v případě použití vibračního mlýna. V případě zahřívání po mletí, se mletí provádí po dobu 5 až 100 hodin u kulového mlýna, a 10 minut až 50 hodin u vibračního mlýna a zahřívání se potom provádí při teplotě od teploty místnosti až do 500 °C po dobu 10 minut až 50 hodin. Pevného produktu takto získaného se použije jako pevného produktu (I).

Pevný produkt se potom uvádí do reakce s donorem elektronů C a akceptorem elektronů D.

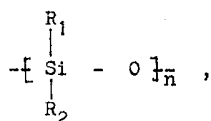
Donory elektronů podle vynálezu zahrnují organické sloučeniny obsahující kyslík, dusík, síru nebo fosfor.

Donory elektronů zahrnují například estery (obecný vzorec $RCOOR'$, ve kterém R a R' značí uhlovodíkové skupiny, např. alkylskupiny, arylskupiny apod., jak v tomto případě, stejně tak i jako v následujících případech, alkoholy (ROH), ethery ($R-O-R'$), aldehydy ($RCHO$), mastné kyseliny ($RCOOH$), ketony ($RCOR'$), nitrily (RCN), aminy (R_nNH_{n-3} , kde $n' = 1, 2$ nebo 3 , včetně, kromě výše uvedených alkoholaminů a cyklických aminů), isokyanáty (RNCO), azosloučeniny ($R-N=N-R'$), fosfiny [$R_nPR'_{3-n}$ (kde $n = 1, 2$ nebo 3)], fosfity [$P(OR)_3$], fosfinity [$RP(OR')_2$], thioethery $R_nSR'_{2-n}$ (kde $n = 1$ nebo 2), thioalkoholy (RSH) apod. Jako donorů elektronů se používá rovněž polysiloxanů. Nejvýhodnějšími sloučeninami mezi těmito donory elektronů jsou estery, výhodné jsou alkoholy, ethery, ketony, fosfiny, polysiloxany i estery.

Konkrétní příklady donorů elektronů jsou alkoholy, například methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, oktanol, fenol, kresol, xylanol, ethylfenol, naftol apod., ethery, např. diethylether, di-n-propylether, di-n-butylether, di(isosamyl)ether, di-n-pentylether, di-n-hexylether, di-n-oktylether, di-isooktylether, monometylether, etylenglykolu, difenylether, tetrahydrofuran, anisol, difenylether apod., estery, např. methylacetát, butylformiát, amylacetát, vinylbutyrát, vinylacetát, methylester kyseliny benzoové, ethylester kyseliny benzoové, propylester kyseliny benzoové, butylester kyseliny benzoové, oktylester kyseliny benzoové, 2-ethylhexylester kyseliny benzoové, methylester kyseliny toluyllové, ethylester kyseliny toluyllové, 2-ethylhexylester kyseliny toluyllové, methylester kyseliny anisové, ethylester kyseliny anisové, propylester kyseliny anisové, ethylester kyseliny skořicové, methylester kyseliny naftoové, ethylester kyseliny naftoové, propylester kyseliny naftoové, butylester kyseliny naftoové, 2-ethylhexylester kyseliny naftoové, ethylester kyseliny fenylacetové apod., aldehydy, např. acetaldehyd, benzaldehyd apod., mastné kyseliny, např. kyselina mravenčí, kyselina octová, propionová, máselná, šťavelová, vinná, akrylová, maleinová, benzoová apod., ketony, např. methylethylketon, methylisobutylketon, benzofenon apod., nitrily, např. acetonitril, aminy, např. methylamin, diethylamin, tributylamin, triethanolamin, pyridin, anilin, dimethylanilin apod., isokyanáty, např. fenylisokyanát, toluylisokyanát apod., azosloučeniny, např. azobenzen apod., fosfiny, např. ethylfosfin, triethylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-n-oktylfosfin, trifenylofosfin apod., fosfity, např. dimethylfosfit, di-n-oktylfosfit, tri-n-butylfosfit, trifenylofosfit, fosfinity, např. ethyldiethylfosfinit, ethyldibutylfosfinit, fenylidifenylofosfinit apod., thioethery, např. diethylthioether, difenylthioether, methylfenylthioether, ethylen-

sulfid, propylensulfid apod., a thioalkoholy, např. ethylthioalkohol, n-propylthioalkohol, thiofenol apod.

Pokud se týká polysiloxanů, jsou používány siloxanové polymery s otevřeným řetězcem nebo cyklické, reprezentované obecným vzorcem



(ve kterém n je od 3 do 10 000, R_1 a R_2 značí stejné nebo různé substituenty schopné vazby s křemíkem), především však takové, ve kterých R_1 a R_2 značí jednotlivě jeden atom vodíku, uhlovodíkový radikál, např. alkyl, aryl apod., atom halogenu, alkoxy skupinu, aryloxy skupinu, karboxylovou skupinu, ne více než jednu, přechozí skupiny jsou připojeny a zastoupeny v různých poměrech v molekule. Obvykle používané polysiloxany jsou takové, ve kterých každé R výše uvedeného vzorce je uhlovodíková skupina. Jako konkrétní příklady slouží pro ilustraci alkylsiloxanové polymery, například nižší polymery, jako oktamethyltrisiloxan, oktaethylcyclotetrasiloxan, a alkylsiloxany, např. dimethylpolysiloxan, ethylpolysiloxan, methylethylpolysiloxan, polymery arylsiloxanu, např. hexaethylcyclotrisiloxan, difenylpolysiloxan, polymery alkylaryl siloxanu, např. difenyl-oktamethyltetrasiloxan, methylfenylpolysiloxan. Dále jsou rovněž uvedeny polymery alkylhydrogensiloxanu, kde R_1 značí atom vodíku nebo atom halogenu a R_2 značí uhlovodíkovou skupinu, např. alkylskupinu, arylskupinu apod., nebo polymery halogenalkylsiloxanu nebo halogenaryl siloxanu. Dále jsou rovněž použitelné polysiloxany, ve kterých R značí alkoxy- nebo aryloxy skupinu nebo zbytkovou skupinu mastné kyseliny. Pokud se týká viskozity polysiloxanů, vhodná hodnota je v rozmezí od 10 do 10 000 centistoků při teplotě 25 °C, výhodně od 10 do 2 000 centistoků.

Těchto donorů elektronů lze používat ve formě směsi.

Akceptor elektronů (D), používaný v tomto vynálezu, zahrnuje halogenidy kovů třetí až osmé skupiny periodické tabulky. Například lze uvést chlorid hlinitý (bezvodý), chlorid křemičitý, chlorid cínatý, (chlorid ciničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid vanadičitý, chlorid železnatý, chlorid nikelnatý apod. Lze jich používat rovněž ve formě směsi. Z akceptorů elektronů jsou s výhodou používány chlorid hlinitý (bezvodý), chlorid křemičitý, chlorid cínatý, chlorid ciničitý a chlorid titaničitý.

Když se uvádí do reakce pevný produkt (I) s donorem elektronů a/nebo akceptorem elektronů, lze použít rozpouštědla. Rozpouštědla lze použít rovněž k promývání po reakci. Jako rozpouštědla lze použít alifatických uhlovodíků, např. n-pentanu, n-hexanu, n-heptanu, n-oktanu, isooktanu, n-nonanu, n-dekanu apod., aromatických uhlovodíků např. benzenu, toluenu, xylenu, ethylbenzen, kumenu apod. a halogenovaných uhlovodíků, např. tetrachlormethanu, chloroformu, dichlorethanu, trichlorethylenu, tetrachlorethylenu, tetrabrommethanu, chlorbenzen, o-dichlorbenzen apod. (tyto sloučeniny budou v dalším nazývány jednoduše rozpouštědla).

Pokud se týká způsobu reakce pevného produktu (I) s jedním nebo více donory elektronů a rovněž s jedním nebo více akceptory elektronů v 1 až 10 stupních, za použití chloridu titaničitýho jako donoru elektronů alespoň v jednom reakčním stupni, lze přijmout různé druhy technik, např. takových, jaké jsou níže popsány. Pokud se týká stavu, za kterého se reakce provádí, lze reakci provádět v suspenzi v přítomnosti nebo v nepřítomnosti rozpouštědla (dále nazývaná někdy jako suspenzní reakce) nebo lze reakci provádět současně za mletí za použití mlýna, např. vibračního mlýna, kulového mlýna apod. (dále nazývaná jako reakce prováděná mletím). Suspenzní reakce a reakce mletím lze kombinovat.

Reakce dále zahrnuje kterýkoliv z druhů suspenzní reakce, reakci mletím a kombinaci obou způsobů.

Jestliže se použije více než jednoho donoru elektronů (C), lze je používat ve směsi, avšak jestliže reakce, ve které se použije (C) ve více než v jednom stupni. lze použít dva druhy (C), buď ve směsi, nebo odděleně v každém stupni.

Podle vynálezu se používá vždy chloridu titaničitého jako akceptoru elektronů (D) a těch (D), jiných než je chlorid titaničitý, se používá, když se užije více než jednoho (D). Použije-li se více než jednoho (D), lze jich používat ve formě směsi. Použije-li se reakcí s (D) ve více reakčních stupních, více než jednoho (D) lze použít ve formě směsi nebo samostatně. Reakce, při níž se používá (D), se provádí v jednom nebo více stupních a chlorid titaničitý se používá jako (D) nejméně v jednom stupni. V tom případě je výhodné používat jako (D) samotný chlorid titaničitý, je však možné používat směsi s jiným akceptorem elektronů, s množstvím 20 % hmotn. chloridu titaničitého nebo více ve směsi. Při popisu reakce, ve které se používá (D), když je uveden "chlorid titaničitý" jako (D), je míněna výše uvedená směs vedle samotného chloridu titaničitého.

Pokud se týká přidávání nebo reakce tří složek vstupujících do reakce, lze uvádět různé způsoby, avšak jako některé reprezentativní příklady lze zmínit následující metody:

1) Pokud se týká způsobu reagování (C) a (D) s pevným produktem (I) v jediném reakčním stupni, existují následující možnosti:

1-1) Způsob, při kterém se tři složky pevného produktu (I), (C) a (D) přidávají a reagují v libovolném pořadí.

1-2) Způsob, při kterém pevný produkt (I) reaguje s reakčním produktem mezi (C) a (D).

1-3) Způsob, při kterém (C) reaguje s pevným produktem (I) a potom se uvádí do reakce (D).

2) Způsob, při kterém se (C) a (D) uvádí do reakce s pevným produktem (I), buď (C) a (D) se používá jednotlivě nebo ve směsi ve dvou nebo více stupních a chloridu titaničitého se používá jako (D) alespoň v jednom stupni. Při tomto způsobu se používá následujících možností:

Například, 2-1) způsob při kterém se (C) uvádí do reakce s pevným produktem (I) a (D) se potom uvádí do reakce ve dvou nebo více stupních,

2-2) způsob, při kterém se (C₁) uvádí do reakce s pevným produktem (I) a potom se (C) a (D) uvádí do reakce podle způsobu 1),

2-3) způsob, při kterém se (D₁) uvádí do reakce s pevným produktem (I) a potom se (C) a (D₂) uvádí do reakce podle způsobu 1),

2-4) způsob, při kterém se (C₁) a (D₁) uvádí do reakce s pevným produktem (I) podle způsobu 1) a potom se (D₂) uvádí v jednom nebo více stupních do reakce,

2-5) způsob, při kterém se (C₁) a (C₂) uvádějí v koexistenčním stavu (za současné přítomnosti) do reakce s pevným produktem (I) nebo se postupně (C₁) a (C₂) uvádějí do reakce s pevným produktem (I), potom se uvádí do reakce (D₁) a potom (D₂) se uvádí do reakce v jednom nebo více stupních,

2-6) způsob, při kterém se (C_1) uvádí do reakce s pevným produktem (I), (C_2) se uvádí do reakce a potom (C_3) a (D) se uvádějí do reakce podle způsobu 1),

2-7) způsob, při kterém se uvádějí do reakce (C_1) a (D_1) s pevným produktem (I) podle způsobu 1) a potom se uvádějí do reakce (C_2) a (D_2) podle způsobu 1).

Nezreagované produkty nebo nepotřebné reakční produkty se po skončení reakci odstraňují vždy, když se reakce provádějí ve dvou nebo více stupních. Vzhledem k operaci odstraňování výše uvedených materiálů, je-li větší část příslušných odstraňovaných materiálů ve formě tekutiny nebo je-li rozpustná v rozpouštědle například reakci se používá rozpouštědla, lze používat takového způsobu, jako je dekantace, filtrace nebo odpařování k suchu, neboť materiály jsou v tekutém stavu, nebo výše uvedený způsob lze použít po přidání rozpouštědla nebo i když se v reakci nepoužije rozpouštědlo. Odstraňování nezreagovaných produktů nebo produktů nepotřebných pro reakci nevyžaduje v takovém případě přesnost. V souladu s tím, jestliže množství (C) nebo (D) používaných v reakci je malé a nezreagované produkty a nepotřebné produkty jsou téměř nepřítomny nebo v malém množství, lze vynechat v další reakci operaci odstraňování. V provedení 1-2) produkt reakce mezi (C) a (D) lze získat smícháním (S) a (D), v tomto případě lze však pevný produkt (I) přidávat ve stádiu, kdy jsou přítomny nezreagované produkty atd.

Dále, (C_1), (C_2) atd. a (D_1), (D_2) atd., ve výše uvedeném popise znamenají, že lze používat různých druhů (C) nebo (D). Některý druh (C) nebo (D) znamená nejenom jednotlivou sloučeninu, avšak rovněž směs dvou nebo více sloučenin. Použije-li se však dvou nebo více druhů (D), např. (D_1), (D_2) atd., alespoň jedním z nich je chlorid titaničitý.

Pokud se týká reakce (C) nebo (D), opakování použití stejného materiálu nebo různých materiálů by mělo být až do 10 stupňů, s výhodou až do 5 stupňů. Když se reakce provádí ve více než 10 stupních, dosažená účinnost je nižší.

Pokud se týká množství použitého (C) jako donoru elektronů, (D) jako akceptoru elektronů a rozpouštědla v době jejich reakce s pevným produktem (I), je výhodné, když (C) je v rozmezí 1 až 5 000 g, (D) je v rozmezí 1 až 5 000 g a rozpouštědlo je v rozmezí 0 až 5 000 ml na 100 g pevného produktu (I) po celou dobu reakce.

Pokud se týká reakčních podmínek, je výhodné, když reakční teplota je v rozmezí 0 až 500 °C, s výhodou 20 až 200 °C, a výhodné rozmezí reakční doby se mění v souladu se stavem reakce, např. činí jednu minutu až deset hodin u reakce prováděné v suspenzi, 5 až 200 hodin u kulového mlýna a 10 minut až 50 hodin u vibračního mlýna, v případě reakce prováděné pomocí mlecího zařízení. Produkt reakce mezi (C) a (D) (D) v provedení 2-1) lze získat smícháním obou složek při teplotě od teploty místnosti (asi 20 °C) až do 150 °C, po dobu jedné nebo více minut.

Nejvýhodnějšími z výše uvedených způsobů provedení reakce jsou 2-1), 2-4) nebo 2-5). Při provedení 2-4) a 2-5) je nejvýhodnější případ, kdy se používá chloridu křemičitého jako (D_1) a chloridu titaničitého jako (D_2).

Pokud se týká stavu reakce při realizaci těchto možností, reakce prováděná za současného mletí je nejvýhodnější pro reakci (D_1) chloridu křemičitého [samotného, provedení 2-5), nebo spolu s (C), provedení 2-4)] a reakce v suspenzi je nejvýhodnější při reakci (D_2) a chloridu titaničitého. Nejúčinnější počet reakčních stupňů (D_2) je jeden nebo dva.

Takto získaný produkt bude označován jako pevný produkt (II).

Pevný produkt (II) se získá po dokončení reakce podrobením reakční kapaliny po dokončení reakce podrobením reakční kapaliny destilací za sníženého nebo atmosférického tlaku k odstranění nezreagovaného (C) a (D) nebo filtrací nebo dekantací, následované promytím rozpouštědlem a sušením. Případně se reakční směs podrobí po dekantaci opakovanému promytí rozpouštědlem a použije se v následující reakci v suspenzi s obsahem přidaného rozpouštědla.

Pevný produkt (II) se kombinuje s (E), organohlinitou sloučeninou a s (C), donorem elektronů.

Organohlinité sloučeniny používané v tomto vynálezu zahrnují trialkylhliníky, např. trimethylhliník, triethylhliník, tri-n-propylhliník, tributylhliník, tri-isobutylhliník, tri-n-hexalhliník, tri-isohexylhliník, tri-2-methylpentylhliník, tri-n-oktylhliník, tri-n-decylhliník, atd., monohalogenidy dialkylhliníků, např. monochlorid diethylhliníku, monochlorid di-n-propylhliníku, monochlorid diisobutylhliníku, mono-fluorid diethylhliníku, monobromid diethylhliníku, monojodid diethylhliníku atd., dihalogenidy alkylhliníků, např. dichlorid ethylhliníku, dichlorid isobutylhliníku, hydrid alkylhliníku, např. hydrid diethylhliníku, seskvihalogenidy hliníku, např. seskvichlorid methylhliníku, seskvichlorid ethylhliníku. Kromě toho lze použít rovněž alkoxyalkylhliníky, např. monoethoxydiethylhliník, diethoxymonoethylhliník atd.

Donory elektronů (C), které mají být kombinovány s pevným produktem (II), jsou stejné jako ty, které jsou popsány u přípravy pevného produktu (II).

Množství (E) organohlinité sloučeniny a (C) donoru elektronů bude postačující, jestliže (E) je v rozmezí 50 až 5 000 g a (C) je v rozmezí 2 až 2 000 g na 100 g pevného produktu (II).

Existují různé druhy způsobů kombinace výše uvedených druhů materiálů. Existuje například způsob 1, při kterém se mísí současně (E), (C) a pevný produkt (II), a způsob 2, při kterém (E) a (C) se mísí a potom se přidá pevný produkt (II), způsob 3) při kterém se smísí (E) a pevný produkt (II) a potom se přidává (C), způsob 4), při kterém se mísí (C) a pevný produkt (II) a potom se přidává (E) apod. Z těchto způsobů je výhodný způsob 1), 2) nebo 3). Po smíchání nebo přidání je možné provést další přidání nebo použití jako polymeračního katalyzátoru potom, avšak před polymerací se provádí stání za míchání, aby se zvýšila účinnost katalyzátoru. Z výše uvedených způsobů se docílí zejména dobrých výtěžků tehdy, když se použije způsobu 1) nebo 2).

Výhodná teplota v průběhu výše uvedeného míchání nebo přidávání (E), (C) a pevného produktu (II) je v rozmezí 0 až 100 °C a výhodná doba uplynulá od smíchání dvou látek až po přidání zbývající látky je v rozmezí nula sekund (nejednou) do 50 hodin.

Takto získaného katalyzátoru lze používat k výrobě polymerů α -olefinů.

α -olefiny použité ve způsobu podle vynálezu zahrnují ethylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-hepten, 1-okten, 1-decen a další olefiny s rovným řetězcem, 4-methyl-4-penten, 2-methyl-1-penten, 3-methyl-1-buten a další monoolefiny s větveným řetězcem, butadien, isopren, chloropren a další diolefiny, styren apod. Ty lze podrobit nejenom homopolymeraci, nýbrž i kopolymeraci s jiným α -olefinem, např. propylen s ethylenem, 1-buten s ethylenem, propylenem s 1-butenem atd.

Polymerační reakci lze provádět v uhlovodíkovém rozpouštědle, např. n-hexanu, n-heptanu, n-oktanu, benzenu, toluenu apod. Kromě toho ji lze provádět v α -olefinu, např. ve zkapalněném propylenu, zkapalněném 1-butenu, bez použití rozpouštědla. V praxi se používá polymerační teploty v rozmezí od teploty místnosti (asi 20 °C) do 200 °C, po-

lymeračního tlaku v rozmezí od atmosférického tlaku do 5 MPa a jako obvyklé doby 5 minut až 10 hodin. Za účelem kontroly molekulové hmotnosti v průběhu polymerace lze přidávat příslušné množství vodíku.

Prvým účinkem tohoto vynálezu je skutečnost, že lze kontrolovat v užším rozmezí distribuci molekulové hmotnosti během výroby polymerů α -olefinů. Lze provádět kontrolu v rozmezí od 3,5 do 7,0, je-li to vyjádřeno výrazem $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (kde $\bar{M}_w$ znamená číselný průměr molekulové hmotnosti a $\bar{M}_n$ znamená číselný průměr molekulové hmotnosti). V souladu s tím, když je požadován tvarovaný výrobek s obzvláště malým řetězcem při lisostřiku nebo, jestliže se požaduje, aby charakteristické vlastnosti, které závisí na distribuci molekulové hmotnosti, např. reologické vlastnosti taveného polymeru, rázová pevnost, charakteristické torzní vlastnosti, pevnost v roztržení, povrchový lesk atd., byly kontrolovány v nejvýhodnější kombinaci, vykazuje tento vynález obzvláštní účinnost.

Druhým účinkem podle vynálezu je schopnost výroby polymerů s vyšší krystalinitou při produkci polymerů α -olefinů. Například při výrobě polymerů propylenu dosahuje množství krystalického polypropylenu jako polymeru nerozpustné v n-hexanu až 98 %.

Ve světle výše uvedené vyšší efektivity vynález umožňuje udržovat výtěžek polymeru vzhledem k pevnému produktu (II) nebo k přechodnému kovu na vysoké úrovni, jak je popsáno později. Výtěžek polymeru α -olefinů vzhledem k pevnému produktu (II) je dostatečně vysoký a zejména při polymeraci propylenu dosahuje až 1×10^4 až 2×10^4 g (polymer)/g [pevný produkt (II)] za obvyklé polymerační podmínky. Nedochází k žádnému zbarvení nebo degradaci fyzikálních vlastností polymerů a není pozorován takový nepříznivý vliv, jako je rezivění formy při tvarování polymerů a to i tehdy, když se vynechá stupeň odstraňování katalyzátoru, tj. stupeň odstraňování popela. Dále, přechodného kovu se využívá s mimořádně vyšší účinností a v případě obvyklé polymerace propylenu, dosahuje účinnosti až 1×10^4 až 1×10^6 g (polymer)/g(atom přechodného kovu).

Účelem následujících příkladů je vynález jenom ilustrovat, nikoliv omezovat.

P ř í k l a d 1

1) Příprava pevného produktu (II)

130 g bezvodého chloridu hlinitého a 58 g hydroxidu hořečnatého se uvádí do reakce za současného mletí při teplotě 250 °C po dobu tří hodin ve vibračním mlýně, čímž dochází k reakci provázené vývojem plynného chlorovodíku. Po skončení zahřívání se provádí chlazení proudem dusíku a získává se pevný produkt (I).

Do vibračního mlýna se vnese 100 g pevného produktu (I) a 22 g ethylesteru kyseliny skořicové a provádí se reakce za současného mletí při teplotě 40 °C po dobu 5 hodin. Potom se přidá 25 g chloridu titaničitého a reakce se provádí za současného mletí po dalších 20 hodin. Po skončení reakce se reakční produkt dvakrát promyje po 500 ml n-hexanu v suchém boxu, jehož atmosféra byla nahrazena dusíkem a získá se suchý pevný produkt (II).

2) Příprava polymeru propylenu

Po náhradě atmosféry v reakční nádobě z nerezové oceli (o vnitřním objemu 1,5 litru) dusíkem, byl vnesen 1 litr n-hexanu, 342 mg triethylhliníku, 45 mg ethylesteru kyseliny anisové a 18 mg pevného produktu (II) v tomto sledu, v průběhu jedné minuty. Po přidání 75 ml vodíku se přivádí polymerační reakce za parciálního tlaku propylenu 1,2 MPa při teplotě 60 °C po dobu 5 hodin. Po skončení polymerační reakce bylo přidáno do reakční nádoby 50 ml methanolu k zastavení polymerační reakce. Obsah byl přenesen na Büchnerovu ná-

levku, promyty třikrát po 500 ml n-hexanu a rozdělen na polymer nerozpustný v n-hexanu (isotaktický polypropylen) a na polymer rozpustný v n-hexanu (ataktický polypropylen), každý byl sušen za účelem získání polymerů. Získá se 182 g isotaktického polypropylenu a 3,7 g ataktického polypropylenu. Výtěžek polymeru na 1 g pevného produktu (II) byl 10,111 g isotaktického propylenu a isotaktický index, který je vyjádřen následujícím vzorcem byl 98,0.

$$\frac{\text{množství isotaktického polymeru (g)}}{\text{množství isotaktického + množství ataktického polymeru (g)}} \times 100$$

3) Měření distribuce molekulové hmotnosti

Za použití gelového chromatografu (typu GPC vyráběného firmou Waters Comp. Ltd.) a o-dichlorbenzenu jako rozpouštědla se rozpustí polymer propylenu a provádí se měření distribuce molekulové hmotnosti v koncentracích od 0,1 do 0,5 % při teplotě 140 °C a rychlosti toku 1 ml (min., stejný způsob byl použit později). Poměr $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ polymeru propylenu získaného v příkladu 1 byl 4,0.

Srovnávací příklad 1

Za použití pevného produktu (II) získaného v příkladu 1, se provádí jako v příkladu 1 polymerační reakce bez přidání ethylesteru kyseliny anisové během polymerace propylenu. Distribuce molekulové hmotnosti byla $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 8,2$. Další výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

Příklad 2

Ke 20 g pevného produktu (I) získaného v příkladu 1 se přidá 3,7 g ethylesteru kyseliny benzoové a reakce se provádí za současného mletí v kulovém mlýně (průměr 100 mm, vnitřní objem 785 ml, 80 kuliček o průměru 10 mm) při teplotě 40 °C po dobu 80 hodin, potom se suspenduje 20 g reakčního produktu ve 139 g chloridu titaničitého a reakce se provádí při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Po skončení reakce se produkt odfiltruje v suchém boxu, promyje třikrát vždy po 150 ml n-hexanu, aby se získal pevný produkt (II). Za použití uvedeného pevného produktu (II) se provádí polymerace propylenu jako v příkladu 1.

Příklad 3

60 g bezvodého chloridu hlinitého a 20 g hydrotalcitu $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ se uvádí do reakce v kulovém mlýně za současného mletí a zahřívá se po dobu 80 hodin na teplotu 80 °C za účelem získání pevného produktu (I).

Ke 20 g pevného produktu (I) se přidají 3 g chloridu titaničitého a uvádějí se v reakci v kulovém mlýně při teplotě 130 °C po dobu 30 minut, nezreagovaný chlorid titaničitý se odstraní za sníženého tlaku, potom se přidá 2,5 g komplexu tetrahydrofuranu a chloridu titaničitého (2 : 1) a reakce se potom provádí za současného mletí při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin za účelem získání pevného produktu (II).

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 4

133 g bezvodého chloridu hlinitého a 98 g uhličitanu hořečnatého se podrobí reakci za mletí, zatímco se zahřívá v kulovém mlýně při teplotě 180 °C po dobu 48 hodin za účelem získání pevného produktu (I). Ke 20 g pevného produktu (I) se přidá 5 g komplexu ethylesteru kyseliny fenylacetové a chloridu titaničitého (v poměru 1 : 1) a reakce zároveň s mletím se provádí v kulovém mlýně při teplotě 30 °C po dobu 72 hodin za účelem získání pevného produktu (II).

Polymerace propylenu se provádí jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 5

20 g pevného produktu (I), získaného v příkladu 4 se suspenduje ve 100 ml toluenu a 12 g methylesteru kyseliny p-toluylové se přidá. Po reakci při teplotě 100 °C po dobu 30 minut se provede filtrace a sušení. Potom se suspenduje 20 g získané pevné látky 500 g chloridu titaničitého a reakce se provádí při teplotě 120 °C po dobu 1 hodiny. Po skončení reakce se produkt odfiltruje, promyje třikrát po 150 ml n-hexanu a suší za účelem získání pevného produktu (II).

Polymerace propylenu se provádí jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 6

120 g bezvodého chloridu hlinitého a 40 g kysličníku hořečnatého se uvádí do reakce za současného mletí ve vibračním mlýnu při teplotě 120 °C po dobu 48 hodin za účelem získání pevného produktu (I). 20 g uvedeného pevného produktu (I), 10 g anisolu a 100 ml chloridu titaničitého se přidá a uvádí do reakce ve formě suspenze při teplotě 160 °C a po dobu 2 hodin. Potom se provede filtrace, trojnásobné promytí vždy po 150 ml n-hexanu a sušení za účelem získání pevného produktu (II).

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 7

Po přidání 20 g pevného produktu (I) získaného v příkladu 6 se uvádějí do reakce 3 g chloridu křemičitého a 3 g ethylesteru kyseliny benzoové za současného mletí v kulovém mlýně při teplotě 40 °C po dobu 48 hodin, potom se přidá 7 g chloridu titaničitého a provádí se další reakce a mletí při teplotě 40 °C po dobu 48 hodin. Potom se provádí trojnásobné promytí v suchém boxu vždy po 150 ml n-hexanu za účelem získání pevného produktu (II).

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 8

60 g bezvodého chloridu železitého 70 g kysličníku hlinitohořečnatého (MgAl_2O_4) se uvádí do reakce ve vibračním mlýně při teplotě 320 °C po dobu 5 hodin za účelem získání pevného produktu (I).

20 g uvedeného pevného produktu se suspenduje ve 180 ml toluenu, k suspenzi se přidá 10 g ethanolu a po reakci při teplotě 30 °C po dobu 1 hodiny se opakuje dvakrát operace sestávající z přidání 150 ml toluenu a dekantace, celkový objem vzroste přidáním toluenu na 180 ml. Potom se přidá 8 g benzofenonu a po reakci při teplotě 60 °C po do-

bu 30 minut se provede dekantace a přidá se 150 ml toluenu. Po dekantaci a úpravě celkového objemu na 60 ml, se přidá 170 g chloridu titaničitého a 20 ml di-n-butyletheru a reakce se provádí při teplotě 130 °C po dobu jedné hodiny za účelem získání pevného produktu (II).

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 9

40 g materiálu získaného zahříváním 60 g bezvodého chloridu hlinitého a hydromagnezitu ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) při teplotě 100 °C po dobu 2 hodin bylo mletu a uváděno do reakce ve vibračním mlýnu při teplotě 250 °C po dobu jedné hodiny za účelem získání pevného produktu (I).

Do 200 ml n-hexanu se vnese 20 ml methylhydrogenpolysiloxanu a 50 g výše uvedeného pevného produktu (I) a uvádí se do reakce v suspenzi při teplotě 40 °C po dobu jedné hodiny. Potom se získaný reakční produkt odfiltruje, promyje n-hexanem a suší. 20 g získané suché pevné látky, 2 g methylesteru kyseliny p-toluylové a 6 g chloridu titaničitého se vnese do kulového mlýna. Po mletí se provádí reakce při teplotě 80 °C po dobu 20 hodin, snížený tlak se udržuje při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin za účelem odstranění nezreagovaného materiálu a získání pevného produktu (II).

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 10

Polymerace se provádí stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije pevný produkt (II) získaný v příkladu 7 a 50 mg methylesteru kyseliny p-toluylové místo ethylesteru kyseliny anisové.

P ř í k l a d 11

133 g bezvodého chloridu hlinitého a 40 g kysličníku hořečnatého se mele v kulovém mlýnu po dobu 24 hodin, potom se zahřívá při teplotě 120 °C po dobu 2 hodin. Po ochlazení se provádí další mletí po dobu 10 hodin za vzniku pevného produktu (I).

12 g ethylesteru kyseliny benzoové a 4,5 g chloridu křemičitého se smíchá a uvádí předem do reakce při teplotě místnosti (20 °C). Získaný produkt a 40 g pevného produktu (I) se mele a reaguje v kulovém mlýně při teplotě 35 °C po dobu 48 hodin. Získaný práškovitý materiál (20 g) se suspenduje ve 180 g chloridu titaničitého. Po reakci při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin se odstraní supernatant dekantací, přidá se 180 g chloridu titaničitého a reakce se provádí při teplotě 80 °C po dobu 1 hodiny. Po reakci byla dvakrát opakována operace sestávající z přidání 150 ml n-hexanu a jeho odstranění dekantací, filtrací a sušením byl získán pevný produkt (II).

Polymerace propylenu se provádí jako v příkladu 1 za použití pevného produktu (II).

P ř í k l a d 12

2 g kumylalkoholu a 5 g ethylesteru kyseliny benzoové se uvádí do reakce s 20 g pevného produktu (I), získaného stejně jako v příkladu 11, za současného mletí v kulovém mlýně při teplotě 40 °C po dobu 48 hodin. Potom se přidá 9 g chloridu křemičitého a mele se v kulovém mlýně po dobu 24 hodin. 20 g získaného práškovitého materiálu se suspenduje ve 240 ml chloridu titaničitého a reakce se provádí při teplotě 100 °C po dobu 2 hodin. Po reakci se supernatant odstraní dekantací, operací sestávající z přidání 150 ml n-he-

xanu a odstranění supernatantu se opakuje dvakrát a pevný produkt (II) se získá filtra-
cí produktu v suchém boxu a sušením.

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produk-
tu (II).

P ř í k l a d 13

12 g methylesteru kyseliny benzoové se uvádí do reakce se 40 g pevného produktu (I)
získaného stejnou operací jako v příkladu 11, za současného mletí v kulovém mlýně při
teplotě 30 °C po dobu 24 hodin. Potom se přidá 15 g chloridu křemičitého a operace mletí
se provádí po dalších 48 hodin, aby se získal práškovitý materiál, z něhož se suspenduje
20 g do 350 g chloridu titaničitého, a reakce se provádí při teplotě 80 °C po dobu 2 ho-
din. Získaný supernatant se odstraní dekantací, přidá se 200 ml tetrachlorethylenu a pro-
vede se dekantace. Dále se opakuje dvakrát operace sestávající z přidání 200 ml n-hexa-
nu a dekantace a po oddestilování n-hexanu za sníženého tlaku se získá pevný produkt (II).

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produk-
tu (II).

P ř í k l a d 14

40 g pevného produktu (I) získaného stejnou operací jako v příkladu 11 a 16 g isopro-
pylesteru kyseliny benzoové se uvádí do reakce provázené mletím v kulovém mlýně při teplo-
tě 45 °C po dobu 48 hodin. 20 g získaného prášku se suspenduje ve 190 g chloridu titani-
čitého a po reakci při teplotě 70 °C po dobu 4 hodin se odstraní filtrací reakční tek-
utina za vzniku pevné látky, která byla znovu suspendována ve 220 g chloridu titaničitého
a uváděna do reakce při teplotě 90 °C po dobu jedné hodiny. Reakční tekutina se odstraní
dekantací. Po dvojnásobném opakování operace sestávající z přidání 250 ml n-hexanu a de-
kantace se získá pevný produkt (II) oddestilováním n-hexanu za sníženého tlaku.

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 1 za použití pevného produk-
tu (II).

P ř í k l a d 15

13 mg pevného produktu získaného v příkladu 11, 230 mg triethylhliníku a 60 mg methyl-
esteru kyseliny p-toluylové se suspenduje v 500 ml zkapalněného propylenu, přidá se 90 ml
vodíku a polymerační reakce se provádí při polymerační teplotě 65 °C za tlaku 26,5 kg/cm²G,
po dobu tří hodin. Po skončení polymerační reakce se zbývající propylen odstraní za vzniku
148 g polymeru propylenu.

Výsledky příkladů 1 až 15 a srovnávacího příkladu 1 jsou uvedeny v tabulce 1. Z těchto
výsledků je patrné, že způsob podle vynálezu je nadřazen zejména v hodnotách $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ a iso-
taktického indexu.

Tabulka 1 Výsledky polymerace propylenu

	Obsah atomu titanu (mg/g) v pevném pro- duktu (II)	Výtěžek polymeru (g) na g pevného produktu II	Isotaktický index	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{MFR}^*$ (g/10 min)
Příklad 1	20,8	15 400	98,0	4,0	6,8
Srovnávací příklad 1	20,8	19 200	96,0	8,2	5,4
Příklad 2	22,0	12 400	97,1	3,9	6,2
Příklad 3	35,0	16 700	96,9	4,2	6,2
Příklad 4	27,0	12 800	97,5	4,5	5,8
Příklad 5	30,2	13 200	97,0	4,0	5,4
Příklad 6	32,0	11 800	97,2	4,8	4,9
Příklad 7	28,0	18 100	98,0	4,0	4,8
Příklad 8	22,3	10 900	96,9	4,2	7,1
Příklad 9	29,4	16 500	97,5	4,1	6,5
Příklad 10	20,8	17 100	97,0	4,0	6,0
Příklad 11	19,0	14 800	98,0	4,3	6,1
Příklad 12	22,0	12 400	98,1	3,9	5,8
Příklad 13	16,0	13 200	97,1	4,2	4,9
Příklad 14	18,0	14 300	97,3	4,1	3,8
Příklad 15	19,0	11 380	97,0	4,2	6,1

Rychlost toku taveniny podle ASTM D-1238/L

P ř í k l a d 16

430 mg triisobutylhlinitku a 20 mg isobutylakoholu se smísí v 1 litru n-hexanu a ponechá stát po dobu 10 minut. Přidá se 12 mg pevného produktu (II), získaného v příkladu 2 a polymerační reakce se provádí pod parciálním tlakem vodíku 0,6 MPa a za parciálního tlaku ethyleny 0,7 MPa, při teplotě 85 °C po dobu 5 hodin. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

P ř í k l a d 17

Polymerační reakce ethyleny se provádí stejně jako v příkladu 16 po přidání 380 mg triethylhlinitku, 10 mg dimethylpolysiloxanu 8 mg pevného produktu (II), získaného v příkladu 4 v tomto pořadí během jedné minuty.

P ř í k l a d 18

Polymerační reakce ethyleny se provádí stejně jako v příkladu 16 po současném přidání 520 mg tri-n-oktylhlinitku, 80 mg tri-n-oktylfosfinu a 15 mg pevného produktu (II), získaného v příkladu 6.

Srovnávací příklad 2

Polymerace ethyleny se provádí stejně jako v příkladu 18, avšak bez použití tri-n-oktylfosfinu v operaci příkladu 18.

P ř í k l a d 19

380 g tri-n-butylhlinitku, 20 mg difenyletheru a 25 mg pevného produktu (II), získaného v příkladu 7, se přidá do polymerační nádoby a po kontinuálním přivádění 480 g 1-buteny při teplotě 70 °C po dobu 4 hodin se provádí po dobu 2 hodin polymerační reakce. Po skončené reakci se oddestiluje rozpouštědlo a získá se 290 g polybutenu.

P ř í k l a d 20

Kopolymerace propylen-ethylen se provádí za použití pevného produktu (II), získaného v příkladu 1.

10 mg pevného produktu (II), získaného v příkladu 1, 420 mg triethylhlinitku a 40 mg ethylesteru kyseliny p-toluylové se přidá do polymerační nádoby, uvede se 80 ml vodíku a provádí se polymerační reakce za parciálního tlaku propyleny 10 kg/cm²G po dobu 4 hodin a polymerační teplotě 60 °C, přičemž ethylen byl dodáván osmkrát v 10 g porcích v intervalu 30 minut. Po reakci se získá kopolymer propylen-ethylen jako v příkladu 1. Výtěžek polymeru na 1 g pevného produktu (II) je 14 300 g (polymeru) a isotaktický index je 94,0.

P ř í k l a d 21

Kopolymerace propylen-1-buten se provádí stejně jako v příkladu 20. Provádí se operace kopolymerace propylen-1-buten stejně jako v příkladu 20 s tím rozdílem, že 1 butenu se používá v množství 20 g, místo ethyleny v příkladu 20. Výtěžek polymeru na 1 g pevného produktu (II) je 12 300 g (polymeru) a isotaktický index je 95,0.

Srovnávací příklad 3

Polymerace 1-buteny se provádí stejně jako v příkladu 19, avšak bez použití difenyletheru jako v příkladu 18.

Srovnávací příklad 4

Kopolymerace propylen-ethylen se provádí stejně jako v příkladu 20, avšak bez použití ethylesteru kyseliny p-toluylové jako v příkladu 20.

Srovnávací příklad 5

Kopolymerace propylen-1-buten se provádí stejně jako v příkladu 20, avšak bez použití ethylesteru kyseliny p-toluylové jako v příkladu 21.

Výsledky příkladů 16 až 21 a srovnávacích příkladů 2 až 5 jsou uvedeny v tabulce 2. I v případě homopolymerace α -olefinů jiných než propylen a kopolymerace s propylenem lze zaznamenat nadřazenost tohoto výsledku.

Tabulka 2 - Výsledky přípravy polymerů

	Obsah atomu titanu (mg/g) v pevném pro- duktu (II)	Výtěžek polymeru (g) na g pevného produktu (II)	Isotaktický index	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	MFR (g/10 min)
Příklad 16	22,0	18,200	-	3,6	4,1
Příklad 17	27,0	16 300	-	4,0	4,3
Příklad 18	32,0	19 400	-	3,8	5,2
Srovnávací příklad 2	32,0	22 400	-	8,0	4,5
Příklad 19	28,0	11 600	-	5,2	
Příklad 20	20,8	14 300	94,0	4,8	5,2
Příklad 21	20,8	12 300	95,0	4,9	4,8
Srovnávací příklad 3	28,0	13 800	-	9,5	
Srovnávací příklad 4	20,8	17 400	90,0	9,0	4,5
Srovnávací příklad 5	20,8	15 300	91,0	8,8	6,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro polymerizaci α -olefinů, vyznačující se tím, že sestává

(a) z pevného produktu II připravitelného reakcí

(1) reakčního produktu I připravitelného reakcí sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

X je halogen,

s hydroxidem, oxidem, uhličitánem kovu alkalické zeminy, podvojnou sloučeninou obsahující některou z předešlých sloučenin nebo s hydrátem sloučeniny obsahující kov alkalické zeminy,

(2) s alespoň jedním druhem elektrondonorní sloučeniny uvedené níže v odstavci c a s alespoň jedním druhem elektronakceptorní sloučeniny, kterou je halogenid prvků III. až VIII. skupiny periodického systému prvků, jednou, popřípadě až desetkrát, přičemž $TiCl_4$ se používá jako alespoň jeden z uvedených druhů halogenidů alespoň jednou,

(b) z alespoň jednoho druhu organohlinité sloučeniny zvolené ze skupiny zahrnující trialkylaluminium, halogenidy dialkylaluminia, dihalogenidy alkylaluminia, mono- a di-alkylaluminiumhydridy a seskvihalogenidy alkylhlinité, přičemž alkylová skupina v těchto organohlinitých sloučeninách má 1 až 10 uhlíkových atomů, a

(c) z alespoň jednoho druhu elektrondonorní sloučeniny zvolené ze skupiny zahrnující estery, alkoholy, ethery, aldehydy, mastné kyseliny, ketony, nitrily, aminy, isokyanáty, azo-sloučeniny, fosfiny, fosfity, fosfinity, thioethery, thioalkoholy a polysiloxany.

2. Katalyzátor podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje pevný produkt II, připravitelný tím, že pevný produkt I, elektrondonorní a elektronakceptorní sloučenina se smíchají a uvádějí do reakce v libovolném pořadí.

3. Katalyzátor podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahuje pevný produkt II připravitelný tím, že elektrondonorní a elektronakceptorní sloučenina se uvádějí do reakce s pevným produktem I za použití 1 až 5 000 g elektrondonorní sloučeniny, 1 až 5 000 g elektronakceptorní sloučeniny, 0 až 5 000 ml rozpouštědla na 100 g pevného produktu I v jednotlivých reakčních stupních při teplotě od 0 až do 500 °C.

4. Katalyzátor podle bodu 1, vyznačující se obsahem pevného produktu II připravitelného tím, že reakce se provádí za současného mletí s použitím chloridu titaničitého jako elektronakceptorní sloučeniny a potom se provádí reakce v suspenzi za použití chloridu titaničitého jako další elektronakceptorní sloučeniny v jednom nebo více reakčních stupních.

5. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačující se tím, že organohlinité sloučenina, elektrondonorní sloučenina a pevný produkt II se kombinují za současného míchání.

6. Způsob výroby katalyzátoru podle 1, vyznačující se tím, že organohlinité sloučenina se míchá s elektrondonorní sloučeninou a potom se k doplnění kombinace přidává pevný produkt II.

7. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačující se tím, že organohlinité sloučenina a pevný produkt II se míchají a potom se přidává elektrondonorní sloučenina k doplnění kombinace.