

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 812

K PATENTU

(21) PV 1747-86.J
(22) Přihlášeno 13 03 86
(30) Právo přednosti od 14 03 85 JP (51507/1985)

(11)

(13) B 2

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 4/64

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 02 01 91

(72) Autor vynálezu

HARADA MASATO, KISARAZUSHI,
IIJIMA MAKOTO, ICHIHARASHI,
SAITO NORIAKI, ICHIHARASHI, (JP)

(73) Majitel patentu

CHISSO CORPORATION, OSAKA (JP)

(54)

Způsob polymerace olefinů

(57) Řešení spočívá ve způsobu výroby polyolefinů s vysokou stereoregularitou, v dobré částicové formě a bez zápachu, bez nutnosti odstranit zbytky katalyzátoru z výsledného polyolefinu, způsob spočívá v polymeraci olefinů v plynné fázi při použití katalyzátoru, získaného smísením pevného produktu II jako pevné katalytické složky s organohlinitou sloučeninou a organickou sloučeninou křemíku, která obsahuje vazbu Si-O-C. Pevný produkt II je připravitelný tak, že se smísí a rozpustí a) bezvodý dihalogenid hořčíku, b) určitý typ esteru kyseliny orthotitaničité a c) nasycený nebo nenasyčený jednosytný nebo vícesytný alkohol s 1 až 20 atomy uhlíku v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle za vzniku složky A, složka A se uvede do reakce se složkou B, sestávající z d) esteru alifatické nebo aromatické monokarboxylové kyseliny, e) určitých halogenidů hliníku a f) určitých halogenidů křemíku za vzniku pevného produktu I, který se uvede do reakce se složkou C, která

sestává z g) určitých halogenidů titanu nebo/a h) určitých vanadylhalogenidů a/nebo vanadiumhalogenidů.

Vynález se týká způsobu polymerace olefinů za vzniku polyolefinů. Vynález se zejména týká způsobu výroby polyolefinů, prostých nepříjemného zápachu při použití pevného katalyzátoru na nosiči nového typu. Pod pojmem polyolefiny se v textu přihlášky rozumí homopolymery a kopolymery α -olefinů o alespoň 3 atomech uhlíku a rovněž kopolymerů α -olefinů s obsahem alespoň 3 atomů uhlíku a α -olefiny se 2 atomy uhlíku, přičemž podíl první složky v těchto kopolymerech tvoří alespoň 50 % hmotnostních celého polymeru.

Přestože jsou vyvíjeny stále snahy o zlepšení katalyzátorů typu Ziegler-Natta, je známo, že v případě, že se pevný katalyzátor na nosiči smísí s organohlinitou sloučeninou a esterem aromatické karboxylové kyseliny, vzniká polyolefin se zvýšenou stereoregularitou. Například v uveřejněné patentové přihlášce č. 57-74307/1982 a 58-32604/1983 se popisuje způsob, při němž se přidává ester aromatické karboxylové kyseliny jako katalytická složka pro zlepšení stereoregularity výsledného polyolefinu. Avšak v případě, že polyolefiny se vyrábějí polymerací v plynné fázi, při níž se neužívá žádné rozpouštědlo, ester aromatické karboxylové kyseliny je jako složka katalyzátoru plně obsažen ve výsledném polyolefinu. Dále je známo, že aromatické karboxylové kyseliny mají silný nepříjemný zápach, a to i v případě, že jsou přítomny ve velmi malém množství. Znamená to, že při výrobě polyolefinů polymerací v plynné fázi při použití esterů aromatické karboxylové kyseliny jako katalytické složky, obsahující výsledné polyolefiny ester aromatické karboxylové kyseliny, popřípadě sloučeninu, na níž se tento ester mění v průběhu polymeračního postupu, takže se v průběhu skladování polyolefinů a v průběhu granulárního stupně těchto polyolefinů uvolňuje silný zápach. Tento zápach může působit velké problémy znečištění životního prostředí v případě, že se polyolefiny vyrábějí v průmyslovém měřítku.

V uveřejněné japonské patentové přihlášce č. Sho 58-83006/1983 je popsán způsob výroby polyolefinů při použití katalyzátorů, které je možno získat smísením pevného katalyzátoru na nosiči s organokovovou složkou a s organickou sloučeninou křemíku, která obsahuje řetězec Si-O-C nebo Si-N-O. V případě této přihlášky je nezbytným požadavkem pro provádění svrchu uvedeného postupu skutečnost, že pevný katalyzátor na nosiči, který se mísí s organickou sloučeninou křemíku, obsahuje ester vícesytné karboxylové kyseliny a/nebo ester polyvalentní hydroxylové sloučeniny. Dosud však nebylo známo, že i když se smísí pevný katalyzátor na nosiči s obsahem esteru aromatické monokarboxylové kyseliny s organickou sloučeninou křemíku, která obsahuje vazbu Si-O-C, dojde rovněž ke zlepšení stereoregularity u výsledných polyolefinů. Mimoto má organická sloučenina křemíku, která obsahuje vazbu Si-O-C pouze nepatrný zápach a má tu vlastnost, že poměrně snadno reaguje s vodou, obsaženou v atmosféře, čímž se rozkládá na sloučeniny, které jsou již zcela bez zápachu. Znamená to, že i když se ve výsledném polyolefinu nachází malé množství organické sloučeniny křemíku s obsahem vazby Si-O-C, tyto polyolefiny nemají žádný zápach.

V poslední době byl prováděn široký výzkum k vyřešení svrchu uvedených problémů znečištění ovzduší a dalších nesnází, jejichž příčinou je silný zápach, přičemž bylo zjištěno, že v případě, že se nový pevný katalyzátor s obsahem esteru aromatické monokarboxylové kyseliny smísí s organohlinitou sloučeninou a s organickou sloučeninou křemíku, obsahující vazbu Si-O-C, má takto získaný výsledný katalyzátor vysokou polymerační účinnost a při jeho použití k polymeraci olefinů není zapotřebí odstraňovat zbytky katalyzátoru, které jsou ve výsledném polymeru obsaženy, přičemž polymer, získaný při použití tohoto katalyzátoru, má vysokou stereoregularitu, nemá žádný zápach a je možno jej získat v dobré částicové formě.

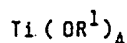
Jak je zřejmé ze svrchu uvedených skutečností, je předmětem vynálezu způsob výroby polyolefinů s vysokou stereoregularitou žádným zápachem a s dobrou částicovou formou bez potřeby odstranění zbytku katalyzátorů, které jsou obsaženy v takto získaném vý-

sledném polyolefinu.

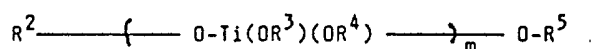
Předmětem vynálezu je tedy způsob polymerace olefinů při použití katalyzátoru, získaného smísením pevného produktu II, jako pevné katalytické složky, s organohlinitou sloučeninou a s organickou sloučeninou křemíku, která obsahuje vazbu Si-O-C, přičemž polymerace se provádí při teplotě 40 až 200 °C a atmosférickém tlaku až 9,8 MPa v plynné fázi, vyznačující se tím, že použitý katalyzátor je na bázi pevného produktu II, připravitelného tak, že se smísí a rozpustí.

a) bezvodý dihalogenid hořčíku,

b) ester kyseliny orthotitaničité, vyjádřený obecným vzorcem



a/nebo ester kyseliny polytitaničité, vyjádřený obecným vzorcem



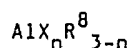
kde

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a R^5 znamenají alkylové nebo arylové skupiny vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu o 3 až 20 atomech uhlíku a m znamená celé číslo 2 až 20, a

c) nasycený nebo nenasycený monohydroxy-nebo polyhydroxyalkohol o 1 až 20 atomech uhlíku, v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle za vzniku složky A.

Získaná složka A se uvede do reakce za mísení se složkou B, která sestává z d) esteru alifatické nebo aromatické monokarboxylové kyseliny, (dále bude tato složka uváděna jako ester organické kyseliny) vždy o 2 až 24 atomech uhlíku,

e) halogenidu hliníku, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

X znamená atom chloru nebo bromu,

R^8 znamená alkyl nebo aryl vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkyl o 3 až 20 atomech uhlíku a

n znamená číslo v rozmezí 0 až 3, a

f) halogenidu křemíku, který je možno vyjádřit obecnými vzorci



kde

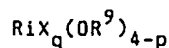
X znamená atom chloru nebo bromu,

R^6 a R^7 znamenají alkylový nebo arylový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkyl o 3 až 20 atomech uhlíku a

l a p znamenají čísla v rozmezí 1 až 4,

čímž se získá pevný produkt I, a takto získaný pevný produkt I se uvede do reakce se složkou C, která sestává z

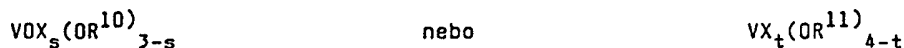
g) halogenidu titanu, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

X znamená atom chloru nebo bromu,
 R⁹ znamená alkylový nebo arylový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo
 cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku a/nebo

h) vanadylhalogenidu a/nebo vanadiumhalogenidu, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



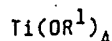
kde

X znamená atom chloru nebo atom bromu,
 R¹⁰ a R¹¹ znamenají alkylový nebo allylový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku
 nebo cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku,
 s znamená číslo v rozmezí 1 až 3 a
 t číslo v rozmezí 1 až 4,

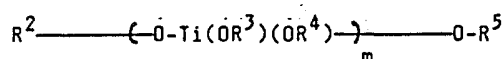
za vzniku pevného produktu II.

Dále bude podstata a účinnost způsobu podle vynálezu podrobněji popsána.

Nejprve bude podrobněji popsány svrchu uvedená složka A. Tato složka se získá reakcí a rozpuštěním svrchu uvedených složek a), b), c) v inertním uhlovodíku. Složkou a) je bezvodý dihalogenid hořčíku. Z bezvodých dihalogenidů hořčíku je možno užít bezvodý chlorid hořečnatý nebo bezvodý bromid hořečnatý. Pod pojmem "bezvodé sloučeniny" se rozumí sloučeniny, které obsahují jen velmi nepatrné množství vody, tj. například obchodně dodávané sloučeniny, na nichž je uvedeno, že jsou bezvodé. Složkou b) je ster kyseliny titaničité, tento pojem v sobě zahrnuje ester kyseliny orthotitaničité, vyjádřený obecným vzorcem



a ester kyseliny polytitaničité, vyjádřené vzorcem



kde

R¹, R², R³, R⁴ a R⁵ znamenají alkylové nebo arylové zbytky o 1 až 20 atomech uhlíku nebo
 cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkylo-
 vý zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku a
 m znamená číslo 2 až 20.

Konkrétními příklady těchto látek mohou být estery kyseliny orthotitaničité, například methylorthotitanát, ethylorthotitanát, n-propylorthotitanát, isopropylorthotitanát, n-butylorthotitanát, isobutylorthotitanát, n-amylorthotitanát, 2-ethylhexylorthotitanát, n-oktylorthotitanát, fenylorthotitanát, cyklohexylorthotitanát apod., a dále ester kyseliny polytitaničité, jako methylpolytitanát, ethylpolytitanát, n-propylpolytitanát, isopropylpolytitanát, n-butylpolytitanát, isobutylpolytitanát, n-amylpolytitanát, 2-ethylhexylpolytitanát, n-oktylpolytitanát, fenylpolytitanát, cyklohexylpolytitanát apod. Složkou c) je alkohol.

Pokud jde o alkohol, je možno užít alifatický nasycený nebo nenasycený alkohol. Příkladem těchto látek mohou být monohydroxyalkoholy, například methylalkohol, ethylalkohol, n-propylalkohol, isopropylalkohol, n-butylalkohol, n-amylalkohol, isoamyl-

alkohol, n-hexylalkohol, n-oktylalkohol, 2-ethylhexylalkohol, allylalkohol apod. a dále polyhydroxyalkoholy, například ethylenglykol, trimethylenglykol, glycerol a pod. Z těchto nasycených alifatických alkoholů jsou nejvýhodnější sloučeniny, které obsahují 4 až 10 atomů uhlíku.

Příkladem inertního uhlovodíkového rozpouštědla k rozpuštění složek a), b) a c) mohou být alifatické uhlovodíky, například pentan, hexan, heptan, nonan, dekan, petrolej apod., dále aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen, xyleny apod., a také halogenované uhlovodíky, například tetrachlormethan, 1,2-dichlorethan, 1,1,2-trichlorethan, chlorbenzen, o-dichlorbenzen apod. Z těchto látek jsou výhodné alifatické uhlovodíky.

Reakce a rozpouštění svrchu uvedených složek a), b) a c) v inertním uhlovodíku jako rozpouštědla může probíhat následujícími způsoby:

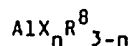
- 1) Složky a), b) a c) se smísí v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle v libovolném pořadí a výsledná suspenze se zahřívá za stálého míchání.
- 2) Složky b) a c) se zahřejí v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle za míchání a k výslednému roztoku se přidá složka a).
- 3) Složky a) a b) se zahřejí na inertním uhlovodíku jako v rozpouštědle za míchání a k výslednému roztoku se přidá složka c).
- 4) Složky a) a c) se zahřejí v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle za míchání a k výslednému roztoku se přidá složka b).

Je možno postupovat kterýmkoliv ze svrchu uvedených způsobů, ale způsob 1) je nejvýhodnější, protože je velmi snadný. Aby se složky a), b) a c) rozpustily v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle, je zapotřebí je zahřát. Teplota při zahřívání se pohybuje v rozmezí 40 až 200 °C, s výhodou 50 až 150 °C. Doba, nutná k reakci a k rozpuštění, se pohybuje v rozmezí 5 minut až 7 hodin, s výhodou 10 minut až 5 hodin. Množství použité složky b) je 0,1 až 2 moly, s výhodou 0,5 až 1,5 molu na 1 mol složky a) v případě, že složkou b) je ester kyseliny orthotitaničitě, kdežto v případě esteru kyseliny polytitaničitě je nutné odpovídající množství tohoto esteru vždy přepočítat na ester kyseliny orthotitaničitě. Složka c) se užije v množství 0,1 až 5 molů s výhodou v množství 0,5 až 4 moly na 1 mol složky a).

Pokud jde o množství složek b) a c), rozpouštějí se tyto složky tím snadněji, čím více se těchto složek použije ve vztahu ke složce a), avšak v případě, že se složka a) rozpouští tímto způsobem, je nejen nutné ke ztuhnutí složky A použít velké množství halogenidy křemíku, ale ztuhnutí samotné je velmi obtížné a i v případě ztuhnutí je nesnadné řídit tvar částice. Mimoto v případě, že množství složek b) a c) je příliš malé, je složka a) nerozpustná v inertním uhlovodíku. Výsledný pevný katalyzátor je amorfni a je nemožné získat polymer, jehož tvar částice je kulovitý nebo téměř kulovitý. Množství použitého uhlovodíku jako rozpouštědla je 0,1 až 5 litrů, s výhodou 0,3 až 3 litry na 1 mol složky a).

Dále bude popsána složka B), která sestává ze složek d), e) a f). Složkou d) je ester organické kyseliny. Příkladem těchto látek mohou být estery alifatických karboxylových kyselin, například methylacetát, ethylacetát, n-propylacetát, isopropylacetát, n-propylacetát, ethylpropionát, n-propylpropionát, isobutylpropionát, ethylbutyrát, fenylacetát a pod., a estery aromatických karboxylových kyselin, například methylbenzoát, ethylbenzoát, methyltoluylát, ethyltoluylát, methylanisát, ethylanisát, fenylanisát apod.

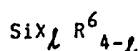
Složkou a) je halogenid hliníku, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



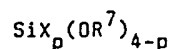
kde

- X znamená atom chloru nebo bromu,
 R^8 znamená alkylový nebo arylový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cyklo-alkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku a
 n znamená číslo 0 až 3.

Příkladem těchto látek mohou být chlorid hlinitý, ethylaluminiumdichlorid, butylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumsekskvichlorid, diethylaluminiumchlorid, dipropylaluminiumchlorid, triethylaluminium, tributylaluminium, difenylaluminiumchlorid, dicyklohexylaluminiumchlorid, aluminiumtribromid, ethylaluminiumdibromid apod. Složkou f) je halogenid křemíku, který je možno vyjádřit obecnými vzorci



nebo



kde

- X znamená atom chloru nebo bromu,
 R^6 a R^7 znamenají alkylové nebo arylové zbytky vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cyklo-alkylové zbytky o 3 až 20 atomech uhlíku a
 l a p znamenají čísla 1 až 4.

Příkladem sloučenin prvního obecného vzorce mohou být chlorid křemičitý, bromid křemičitý, ethylsiliciumtrichlorid, propylsiliciumtrichlorid, butylsiliciumtrichlorid, fenylsiliciumtrichlorid, cyklohexylsiliciumtrichlorid, ethylsiliciumtribromid, diethylsiliciumdichlorid, dibutylsiliciumdichlorid, triethylsiliciumchlorid atd. Příkladem sloučenin druhého obecného vzorce mohou být chlorid křemičitý, bromid křemičitý, methoxysiliciumtrichlorid, ethoxysiliciumtrichlorid, propoxysiliciumtrichlorid, butoxysiliciumtrichlorid, fenoxysiliciumtrichlorid, ethoxysiliciumtribromid, dimethoxysiliciumdichlorid, diethoxysiliciumdichlorid, dibutoxysiliciumdichlorid, difenoxysiliciumdichlorid, dimethoxysiliciumdibromid, trimethoxysiliciumchlorid, triethoxysiliciumchlorid apod. Dále je možno použít směsi svrchu uvedených sloučenin. Ze všech svrchu uvedených sloučenin je výhodnou látkou chlorid křemičitý. Uvedené látky je možno před použitím zředit svrchu uvedeným inertním uhlovodíkem jako rozpouštědlem.

Dále bude popsána reakce složky A se složkou B. V případě, že se složka A uvede do reakce se složkou B, získá se pevný produkt I. Reakci je možno popsat následujícím způsobem:

- Složka B se přidá ke složce A.
- Složka A se přidá ke složce B.
- Část složky B se přidá ke složce A, načež se přidá ke směsi zbývající část složky B nebo se směs přidá ke zbývající části složky B.

Je tedy možno původní stupně A až 6 provádět následujícím způsobem:

- Složka d) a pak nebo současně složka c) se uvede v reakci se složkou A, načež se přidá složka f) za vzniku výsledného pevného produktu I:
- Složky b), e) a f) se všechny současně uvedou do reakce se složkou A, čímž se získá výsledný pevný produkt I.
- Složka f) se uvede do reakce se složkou A za vzniku pevného podílu, načež se přidá složka b) a postupně nebo současně složka e), čímž se získá pevný produkt I.

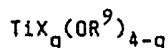
- 4) Směs a/nebo reakční produkt složek d) a e) se uvede do reakce se složkou A, načež se uvede do reakce ještě složka f) za vzniku reakčního produktu I.
- 5) Složka f) se uvede do reakce se složkou A za vzniku pevného podílu, s nímž se uvede do reakce směs a/nebo reakční produkt složky d) se složkou e), čímž se získá pevný produkt I.
- 6) Je možno užít kombinace dvou nebo většího počtu bodů 1) až 5).

I v případě, že se smísí složka b) a/nebo složka e) nebo se tyto složky uvedou do reakce se složkou A, nedojde k vyloučení pevného produktu. Složka A nebo směs nebo reakční produkt této složky se složkou b) a/nebo e) je homogenní roztok. Aby bylo možno z těchto roztoků získat pevný podíl, je zapotřebí použít složkou a). Pokud jde o způsob přidávání ve svrhu uvedených postupech 1) až 6), je výhodné obvykle přidat ke složce A složky d) a e), avšak je také možno přidat ke složce A složky f) nebo přidat složku A ke složce f). Tvar částice pevného produktu II je řízen tvarem částic pevného produktu I. Má-li tedy být řízen tvar částic, je reakce mezi složkou F) a složkou A nebo se směsí reakčního produktu složky A se složkami d) a/nebo e) velmi důležité.

Podíly složek d) e) a f), jichž je zapotřebí užít ve vztahu ke složce A, jsou následující:

Vztaženo na 1 mol složky a), která je výchozím materiálem pro tvorbu složky A, se užije složka d) v množství 0,05 až 0,7 molů, s výhodou 0,1 až 0,6 molů, složka a) v množství 0,005 až 0,5 molu, s výhodou 0,01 až 0,4 molu a složka f) v množství 0,1 až 50 molů, s výhodou 1 až 20 molů. Tyto složky je možno užít buď současně nebo v různých stupních. Reakční teplota při reakci složky A se složkou B se pohybuje v rozmezí -40 až +180 °C, s výhodou v rozmezí -20 až +150 °C, reakční doba je 5 minut až 5 hodin, s výhodou 10 minut až 3 hodiny v každém stupni. Pevný produkt I, získaný reakcí složky A se složkou B je možno postupně uvést do reakce se složkou C v následujících stupních, je však výhodnější promýt produkt inertním uhlovodíkem, jak bylo svrhu uvedeno, protože následující reakce je brzděna nezreagovanými látkami nebo vedlejšími produkty, přítomnými v roztoku. Tímto způsobem je možno získat: pevný produkt I, jehož částice mají kulovitý nebo téměř kulovitý tvar.

Dále bude popsána složka C. Tato složka sestává ze složek g) a/nebo h). Složkou g) je halogenid titanu, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



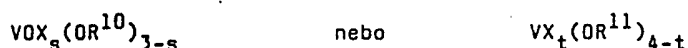
kde

- X znamená atom chloru nebo bromu,
 R⁰ znamená alkylový nebo arylový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku a
 q znamená číslo 1 až 4.

Příkladem těchto látek může být chlorid titaničitý, bromid titaničitý, methoxytitaniumtrichlorid, ethoxytitaniumtrichlorid, propoxytitaniumtrichlorid, butoxytitaniumtrichlorid, hexoxytitaniumtrichlorid, oksoxytitaniumtrichlorid, fenoxytitaniumtrichlorid, cyklohexoxytitaniumtrichlorid, etoxytitaniumtribromid, butoxytitaniumtribromid, dimethoxytitaniumdichlorid, diethoxytitaniumdichlorid, dipropoxytitaniumdichlorid, dibutoxytitaniumdichlorid, dioksoxytitaniumdichlorid, difenoxytitaniumdichlorid, dicyklohexoxytitaniumdichlorid, diethoxytitaniumdibromid, dibutoxytitaniumdibromid, trimethoxytitaniumchlorid, triethoxytitaniumchlorid, tributoxytitaniumchlorid, trifenoxytitaniumchlorid, triethoxytitaniumbromid, trifenoxytitaniumbromid apod.

Halogenidy titanu, odlišné od chloridu nebo bromidu titaničitého, je možno připravit tak, že se uvede do reakce tetrahalogenid titanu s esterem kyseliny orthotitaničité, avšak v reakčním stupni III je rovněž možno použít směs tetrahalogenidu titanu s esterem kyseliny orthotitaničité místo svrchu uvedeného reakčního produktu. Jako ester kyseliny orthotitaničité je možno užít kterýkoliv z jejího svrchu uvedených esterů. Z halogenidů titanu je nejvýhodnější chlorid titaničitý.

Složkou h) je vanadylhalogenid nebo vanadiumhalogenid, které je možno vyjádřit obecnými vzorci



kde

X znamená atom chloru nebo bromu,
 R^{10} a R^{11}

znamenají alkylový nebo aryllový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku,

s znamená číslo 1 až 3 a

t znamená číslo 1 až 4.

Příkladem svrchu uvedených sloučenin mohou být vanadyltrichlorid, vanadyltribromid, methoxyvanadyldichlorid, ethoxyvanadyldichlorid, butoxyvanadyldichlorid, fenoxivanadyldichlorid, cyklohexoxyvanadyldichlorid, ethoxyvanadyldibromid, dimethoxyvanadyldichlorid, diethoxyvanadyl, chlorid, difenoxivanadyldichlorid, diethoxyvanadylbromid, vanadiumtetrachlorid, vanadiumtetrabromid, methoxyvanadiumtrichlorid, ethoxyvanadiumtrichlorid, butoxyvanadiumtrichlorid, fenoxivanadiumtrichlorid, cyklohexoxyvanadiumtrichlorid, ethoxyvanadiumtribromid, dimethoxyvanadiumdichlorid, diethoxyvanadiumdichlorid, dibutoxyvanadiumdichlorid, difenoxivanadiumdichlorid, diethoxyvanadiumdibromid, triethoxyvanadiumchlorid, trifenoxivanadiumchlorid, triethoxyvanadiumbromid apod. Z těchto svrchu uvedených halogenovaných vanadiových sloučenin jsou nejvýhodnější vanadyltrichlorid a vanadiumtetrachlorid.

Složky g) a h) mohou být rovněž užity k reakci s pevným produktem I ve formě směsi a/nebo reakčního produktu těchto složek. Dále je možno tyto složky užít také tak, že se nejprve zředí inertním uhlovodíkovým rozpouštědlem, jak již bylo uvedeno.

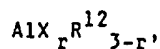
Dále bude uvedena reakce pevného produktu I se složkou C.

Tuto reakci ve stupni III je možno provádět například tak, že se přidá složka C k pevnému produktu I, suspendovanému v inertním uhlovodíku jako v rozpouštědle, jak již bylo popsáno, nebo tak, že se přidá pevný produkt I nebo jeho suspenze ke složce C. Množství složky d) nebo složky h) je 1 až 100 molů, s výhodou 3 až 50 molů na 1 mol bezvodého dihalogenidu hořečnatého, který je užít jako výchozí látka pro tvorbu pevného produktu I. Reakční teplota při reakci pevného produktu I se složkou C se pohybuje v rozmezí 40 až 200 °C, s výhodou 50 až 150 °C, reakční doba je 5 minut až 5 hodin, s výhodou 10 minut až 3 hodiny. Po ukončení reakce se výsledný pevný podíl oddělí filtrací nebo slitím a pak se promyje inertním uhlovodíkem k odstranění nezreagovaných látek nebo vedlejších produktů za získání pevného produktu II. Rozpouštědlem, použitým k promytí, je kapalný inertní uhlovodík. Příkladem mohou být alifatické nasycené uhlovodíky jako hexan, heptan, oktan, nonan, dekan, petrolej apod. V průběhu promývání a po promývání je zapotřebí použít kapalný alifatický nasycený uhlovodík v množství alespoň 50 % hmotnostních, vztaženo na produkt tak, aby obě látky mohly vytvořit směs. Pokud jde o promývání, je obvykle výhodné slití, a po promytí je výhodné, aby uhlovodík mohl být přítomen alespoň v malém množství ve výsledném produktu tak, aby pevný produkt byl

do uhlovodíku ponořen. V případě, že pevný produkt II může obsahovat méně než 50 % hmotnostních uhlovodíku, nelze dosáhnout dostatečného katalytického účinku ani v případě, že se tento produkt smísí s organohlinitou sloučeninou a za přítomnosti vzniklého produktu se pak provádí polymerace. V tomto případě se dosáhne pouze nedostatečných výsledků polymerace, zejména v tom smyslu, že je nízký výtěžek polymerů i měrná hmotnost, tvar částic polymeru je horší a prostorová pravidelnost je nízká. Příčina tohoto jevu dosud nebyla zcela objasněna, je však zřejmé, že je zapotřebí skladovat pevný produkt II v průběhu promývání a po promytí v kapalném alifatickém nasyceném uhlovodíku, jehož množství musí být alespoň 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost pevného produktu před použitím výsledného materiálu pro polymeraci.

Dále bude popsán způsob výroby alfa-olefinových polymerů.

Smísením pevného produktu II se pevnou katalytickou složkou, kterou je organohlinitá sloučenina a s organickou sloučeninou křemíku, která obsahuje vazbu Si-O-C, vzniká katalyzátor pro výrobu α -olefinových polymerů. Z organohlinitých sloučenin je možno užít látky, spadající do obecného vzorce



kde

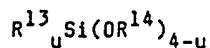
X znamená atom chloru,

R^{12} znamená alkylovou nebo arylovou skupinu vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu o 3 až 20 atomech uhlíku a

r znamená číslo 0 až 2.

Z těchto látek je možno uvést triethylhliník, trin-n-propylhliník, tri-isobutylhliník, tricyklopentylhliník, tricyklohexylhliník, dimethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumchlorid, di-n-butylaluminiumchlorid, ethylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumdichlorid apod. Z uvedených látek jsou výhodnými látkami triethylhliník sám o sobě nebo ve směsi dvou typů organohlinitých sloučenin, například triethylhliníku a triisobutylhliníku, triethylhliníku a diethylaluminiumchloridu, triethylhliníku a ethylaluminiumseskvichloridu, nebo může jít o směs tří typů organohlinitých sloučenin, například o směs triethylhliníku, triisobutylhliníku a ethylaluminiumseskvichloridu.

Z organických sloučenin křemíku je možno užít sloučeniny, které je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

R^{13} a R^{14} znamenají alkylové nebo arylové zbytky vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku

a

u znamená číslo 0 až 3.

Příkladem těchto látek mohou být methylsilikát, ethylsilikát, butylsilikát, methyltrimethoxysilan, methyltriethoxysilan, methyltrifenoxysilan, methyltribenzyloxysilan, methylethoxydimethoxysilan, methylfenoxydimethoxysilan, methylmethoxyfenoxysilan, ethyltrimethoxysilan, ethyltriethoxysilan, ethyltrifenoxysilan, ethyltribenzyloxysilan, ethylethoxydimethoxysilan, ethylmethoxydiethoxysilan, ethylfenoxydimethoxysilan, ethylmetho-

xyethoxyfenoxysilan, butyltrimethoxysilan, butyltriethoxysilan, benzyltrimethoxysilan, benzyltriethoxysilan, benzylfenoxydimethoxysilan, benzylmethoxyethoxyfenoxysilan, vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, cyklopropyltrimethoxysilan, fenyltrimethoxysilan, fenyltriethoxysilan, fenylmethoxydiethoxysilan, fenylmethoxyethoxyfenoxysilan, dimethyldimethoxysilan, dimethyldiethoxysilan, dimethyldifenoxysilan, dimethyldiethoxysilan, dimethyldifenoxysilan, dimethyldibenzyloxysilan, dimethylmethoxyethoxysilan, dimethylmethoxyfenoxysilan, dimethylethoxyfenoxysilan, methylethyl-dimethoxysilan, methylethyl-difenoxysilan, methylfenyldimethoxysilan, methylfenyldiethoxysilan, methylfenyldifenoxysilan, ethylfenyldimethoxysilan, ethylfenyldiethoxysilan, fenylbenzyldimethoxysilan, methylcyklopropyldimethoxysilan, methylvinyl-dimethoxysilan, trimethylmethoxysilan, trimethylethoxysilan, trimethylfenoxysilan, trimethylbenzyloxysilan, triethylmethoxysilan, triethylethoxysilan, triethylfenoxysilan, trifenylmethoxysilan, tribenzylmethoxysilan, dimethylethylmethoxysilan, dimethylfenylmethoxysilan, diethylmethylethylmethoxysilan, diethylfenoxysilan, difenylmethylethylmethoxysilan, difenylbenzylmethoxysilan, dimethylcyklopropylmethoxysilan, methylethylfenylmethoxysilan, methylethylfenylfenoxysilan apod. Z těchto látek jsou výhodné methyltrimethoxysilan, methyltriethoxysilan, ethyltrimethoxysilan, fenyltrimethoxysilan, fenyltriethoxysilan, fenylmethoxydiethoxysilan, benzyltrimethoxysilan, methylethyl-dimethoxysilan, methylfenyldimethoxysilan, methylethyl-diethoxysilan, methylfenyldiethoxysilan, methylbenzyldimethoxysilan, dimethyldimethoxysilan, diethyldimethoxysilan, difenyldimethoxysilan, dimethyldiethoxysilan, trimethylmethoxysilan, triethylmethoxysilan a trimethylethoxysilan.

Pokud jde o způsob mísení pevného produktu II s organohlinitou sloučeninou a s organickou sloučeninou křemíku, je možno toto mísení provádět jedním ze tří následujících způsobů:

- 1) Složky pevného produktu II, organohlinitá sloučenina a organická sloučenina křemíku se přivádějí do reaktoru nezávisle na sobě.
- 2) Směs složek organohlinité sloučeniny s organickou sloučeninou křemíku a pevný produkt II se přivádějí do reaktoru nezávisle na sobě.
- 3) Směs složek pevného produktu II, organohlinitá sloučenina a organická sloučenina křemíku se přivádějí do reaktoru.

Je možno užít kteréhokoliv ze svrchu uvedených způsobů, obvykle jsou výhodnější způsoby 1 nebo 2. Při kombinaci těchto tří složek je možno rozpustit nebo uvést do suspenze jednu nebo dvě z nich v alifatickém uhlovodíku, například butanu, pentanu, hexanu, heptanu, nonanu, dekanu, petroleji apod. a výsledný roztok nebo suspenzi použít. V případě, že se složky spolu mísí před přiváděním do reaktoru, jako je tomu při způsobech 2. a 3., mísí se složky při teplotě -50 až $+50$ °C, s výhodou -30 až $+30$ °C, doba mísení se pohybuje v rozmezí 5 minut až 50 hodin, s výhodou 10 minut až 30 hodin.

Množství použité organohlinité sloučeniny se pohybuje v rozmezí 10 až 1000 molů, s výhodou 50 až 500 molů na 1 mol atomu titanu v pevném produktu II jako v pevné složce katalyzátoru. Množství organické sloučeniny křemíku se pohybuje v rozmezí 0,01 až 2 moly, s výhodou 0,05 až 1 mol na 1 mol organohlinité sloučeniny. V případě, že se užije směs organohlinitých sloučenin nebo směs organických sloučenin křemíku, musí součet molů těchto sloučenin spadat do svrchu uvedeného rozmezí.

Při použití katalyzátoru, získaného smísením pevného produktu II jako pevné katalytické složky, organohlinité sloučeniny a organické sloučeniny křemíku, je možno získat α -olefinové polymery při použití α -olefinů s třemi nebo větším počtem uhlíkových atomů. Příkladem α -olefinů tohoto typu mohou být propylen, buten-1, penten-1, hexen-1, okten-1, decen-1, 4-methylpenten-1, 3-methylpenten-1 apod.

Polymerace uvedených α -olefinů zahrnuje nejen homopolymeraci, nýbrž i kopolymeraci těchto látek s alespoň jedním α -olefinem s dvěma nebo větším počtem atomů uhlíku. Příkladem α -olefinů se 2 nebo větším počtem uhlíkových atomů mohou být ethylen, butadien, isopren, 1,4-pentadien, methyl-1, 4-hexadien, kromě svrchu uvedených α -olefinů o 3 nebo více atomech uhlíku. Množství těchto α -olefinů jiného typu musí tvořit nejvýš 50 % hmotnostních celkové kopolymerované směsi. Polymeraci je možno provádět buď v kapalně nebo v plynné fázi. V případě, že se polymerace provádí v kapalně fázi, je možno jako polymerační prostředí užít inertní uhlovodík, například hexan, heptan, nonan, dekan, petrolej apod., je však možno užít také α -olefiny jako takové. V případě, že se polymerace provádí v plynné fázi, neužívá se zásadně žádného reakčního prostředí, avšak katalyzátor nebo některé z jeho složek mohou být rozpuštěny nebo uvedeny do suspenze v inertním uhlovodíku, jak bylo svrchu psáno, a pak je možno užít výsledný roztok nebo suspenzi. Polymerace se provádí tak, že se uvede ve styk α -olefin s katalyzátorem v polymerační nádobě. Polymerační teplota se pohybuje v rozmezí 40 až 200 °C, s výhodou 50 až 150 °C a polymerace se provádí za atmosférického tlaku až 9,8 MPa, s výhodou 0,49 až 4,9 MPa. Polymeraci je možno provádět buď po vsázkách, polokontinuálně nebo kontinuálně, obvykle je nejvýhodnější kontinuální polymerace. Je také možno polymeraci provádět v řadě stupňů, přičemž jednotlivé stupně se od sebe liší podmínkami polymerace. Aby bylo možno řídit molekulovou hmotnost polymeru, je účelné přidat modifikátor molekulové hmotnosti, například vodík, přímo do reakčního systému.

Svrchu uvedené přípravy a skladování pevné složky II, příprava výsledného katalyzátoru a produkce polymeru se provádí v atmosféře inertního plynu, například dusíku nebo helia, v některých případech je také možno tyto postupy provádět v atmosféře příslušného monomeru nebo ve vakuu.

Zvýšené účinky, kterých je možno dosáhnout při provádění způsobů podle vynálezu, jsou následující:

Polymer, získaný tímto způsobem, je bez zápachu, a v průběhu granulace jsou výstupní plyny z granulárního zařízení i roztavený polymer téměř bez zápachu vzhledem k použitému esteru organické kyseliny. Z toho vyplývají ekonomické výhody, protože polymer se snadno skladuje, aniž by přitom došlo ke znečištění ovzduší a také se snadno dopravuje.

Mimoto je katalyzátor, získaný smísením pevné katalytické složky s organohlinitou sloučeninou a organickou sloučeninou křemíku vysoce účinný, takže není zapotřebí odstraňovat zbytky katalyzátoru z výsledného polymeru, odpadá tedy čištění polymerů, což je z ekonomického hlediska opět velmi výhodné. Mimoto je stereo-gularita výsledného polymeru velmi vysoká, takže není zapotřebí odstraňovat ve zvláštním stupni amorfní polymer, což opět přispívá k hospodárnosti celého postupu. Pevný produkt II, užívaný při provádění způsobu podle vynálezu, má kulovité nebo téměř kulovité částice při středním průměru těchto částic 5 až 60 μm . Z toho vyplývá, že výsledný polymer, získaný při použití pevného produktu II, má také kulovité nebo téměř kulovité částice, protože odráží tvar částice pevného produktu II, přičemž množství jemně práškovatého polymeru s průměrem částic nižším než 100 μm je velmi malé nebo žádné. Vzhledem k těmto skutečnostem je možno dosáhnout dlouhodobě stabilizované výroby polymerů a transportu polymerů, jak při polymeraci v kapalně fázi, tj. v suspenzi nebo v bloku, tak při polymeraci v plynné fázi, přičemž současně je polymerace jednodušší než při dosud známých postupech. Tyto skutečnosti jsou velmi výhodné zejména v případě polymerace v plynné fázi. Protože polymer má částice výhodného tvaru, má také dobrou sypkost a i v případě kopolymerů je zhoršení tvaru a snížení měrné hmotnosti malá a produkce kopolymeru je snadná.

Definice měřicích metod různých vlastností výsledných polymerů v příkladech a srovnávacích příkladech je následující:

- (1) Index toku taveniny (MFR): stanoví se podle ASTM D 1238 (L).
- (2) Sypná měrná hmotnost polymeru (BD): stanoví se podle ASTM D 1895 a je udáván v g/ml.
- (3) Přítomnost nebo nepřítomnost zápachu: odhaduje se organoleptickou zkouškou 10 osobami a klasifikuje se čtyřmi stupni A - D:

- A: produkt je bez zápachu v případě, že všech 10 osob jej takto označí,
B: produkt má malý zápach v případě, že 1 až 4 osoby zápach cítí,
C: produkt má střední zápach v případě, že 5 až 9 osob jej takto označí,
D: produkt má silný zápach v případě, že jej takto označí všech 10 osob,

- (4) Pozorování tvaru pevného produktu I, pevného produktu II a polymeru se provádí optickým mikroskopem.
- (5) Rozdělení průměru částic v polymeru se sleduje při použití sít podle JIS Z 8801; rozdělení průměru částic pevného produktu II bylo sledováno při použití zařízení Micron Photosizer (typ SKC-2000, Seishin Kigyo Co., Ltd.). Síta podle JIS Z 8801 jsou kombinací následujících pěti typů sít: vnitřní průměr všech sít - 200 mm, hloubka 60 mm, otvory: 1 mm, 500 μ m, 300 μ m, 212 μ m a 100 μ m v uvedeném pořadí. Užívají se vzorky vždy o hmotnosti 50 g materiálu. Střední průměr zjištěný kumulativně na 50 % hmotnostních materiálu při uvedeném rozdělení částic podle průměru se pokládá za střední průměr částic.
- (6) Podíl (v hmotnostních %) extrakčního zbytku po extrakci polymeru vroucím n-heptanem (98 °C) po dobu 6 hodin, vztaženo na hmotnost polymeru před extrakcí.
- (7) Podíl jemného prášku: jde o podíl v hmotnostních % v množství polymeru se středním průměrem částic nižším než 100 μ m, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru.

Vynález bude vysvětlen následujícími příklady provedení a srovnávacím příkladem:

P ř í k l a d 1

1. Příprava pevné katalytické složky

30 ml čištěného dekanu, 4,76 g bezvodého chloridu hořečnatého, 17 g n-butylortho-titanátu a 19,5 g 2-ethyl-1-hexanolu se smísí ve skleněné baňce a směs se rozpustí zahřátím na 130 °C za míchání po dobu 1 hodiny, čímž vznikne homogenní roztok, načež se teplota sníží na teplotu místnosti a pak se přidá 3,7 g ethyl-p-toluylátu a pak ještě 0,42 g diethylaluminiumchloridu, načež se směs hodinu zahřívá na teplotu 70 °C a pak se v průběhu 2 1/2 hodiny po kapkách přidá 52 chloridu křemičitého, čímž dojde k vyloučení pevné látky, směs se dále hodinu zahřívá na teplotu 70 °C, pevný podíl se z roztoku oddělí a promyje se čištěným hexanem, čímž se získá pevný produkt I. Celé množství tohoto produktu se smísí s roztokem 50 ml chloridu titaničitého v 50 ml 1,2-dichlorethanu a pak se směs nechá reagovat 2 hodiny za míchání při teplotě 80 °C za vzniku pevného produktu II, který se promyje čištěným hexanem, pak se bez sušení přidá čištěný hexan, čímž se získá suspenze pevného produktu II. Pevný produkt II má koncentraci 30 g na 1 litr suspenze. Svrchu uvedené postupy a podobné postupy v následujících příkladech a srovnávacích příkladech se provádí v dusíkové atmosféře.

Částice pevného produktu II mají kulovitý tvar, úzké rozmezí distribuce průměru částic a střední průměr částic 22 μ m. Výsledky analýzy pro tento produkt byly následující:

nalezeno 56,9 % Cl, 16,4 % Mg, 0,9 % Al, 1,0 % Si, ethyl-p-toluylát 5,4 % butoxyskupiny 3,9 % a ethylhexanoxyskupiny 1,0 %.

2. Výroba polypropylenu

Do reakční nádoby z nerezové oceli o objemu 3 litry, opatřené několikastupňovým míchadlem a promyté plynným propylenem se vloží dva mmol triethylhliníku, 0,5 mmolů fenylnetriethoxysilanu, 0,01 mg atomu pevného produktu II, přepočítáno na atom titanu a 1,5 litru vodíku, načež se provádí polymerace za kontinuálního přívodu propyleny při teplotě 70 °C celkem 2 hodiny za celkového tlaku 2,1 MPa, načež se nezreagovaný propylen vypustí, čímž se získá 212 g práškovaného polypropylenu. Tento polypropylen má BD 0,46 a MFR 6,5. Částice polymeru jsou téměř kulovité a množství jemného prášku s průměrem částic nižším než 100 µm je 0,06 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost částic polymeru. Podíl zbytku po extrakci vroucím heptanem je 97,2 %. Produkt podléhá nesnadno opotřebení.

3. Organoleptické zkoušky na zápach

Polypropylen měl těsně po polymeraci zápach nezreagovaného propyleny. Bylo tedy nutné jej nechat stát 3 hodiny v proudu dusíku při teplotě 50 °C, pak byl výsledný polypropylen podroben organoleptickým zkouškám. Zkouška byla prováděna svrchu uvedeným způsobem, při přímém ohodnocení všech 10 osob uvedlo, že nemá žádný zápach (hodnocení A). Pak bylo k polypropyleny přidáno 0,1 % hmotnostních antioxidačního činidla 0,1 % hmotnostních kluzné látky a směs byla promíchána v mísicím zařízení (Henschel) a granulována při teplotě 220 °C při použití šneku, v jehož středu se nacházel výpustný otvor pro plyny. 3 osoby uvedly, že plyn má zápach (hodnocení B), všechny osoby hodnotily roztavený polymer na výstupu z granulačního zařízení jako látku bez zápachu (hodnocení A).

Srovnávací příklad 1

Výroba polymeru byla prováděna stejným způsobem jako v příkladu 1 při použití pevného produktu II, připraveného podle příkladu 1 s tím rozdílem, že fenylnetriethoxysilan z příkladu 1 byl nahrazen ethyl-p-anisátem a výsledný polypropylen byl podroben organoleptickým zkouškám. Výsledky jsou uvedeny v příložené tabulce.

Příklady 2 až 5

Byl opakován způsob podle příkladu 1 s tím rozdílem, že n-butylorthotitanát byl nahrazen 12 g n-butylpolytitanátu (pentamer), příklad 2, 2-ethyl-1-hexanol byl nahrazen 17,5 g n-heptanolu (příklad 3), diethylaluminiumchlorid byl nahrazen 0,40 g triethylaluminia (příklad 4) a 3,7 g p-toluylátu bylo nahrazeno 3,4 g ethylbenzoátu, čímž byl získán pevný produkt II. Při použití tohoto produktu byl získán polypropylen a tento výsledný produkt pak byl podroben organoleptickým zkouškám. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Příklady 6 až 8

Pevné produkty II byly připraveny stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo reakce s homogenním roztokem bylo postupováno tak, že byl k homogennímu roztoku při teplotě místnosti nejprve přidán ethyl-p-toluylát, pak diethylaluminiumchlorid a pak chlorid křemičitý, produkt, získaný předem smísením 3,7 g ethyl-p-toluylátu s 0,42 g diethylaluminiumchloridu v 5 ml čištěného dekanu (příklad 6) a v příkladu 7 byl nejprve přidán ethyl-p-toluylát k homogennímu roztoku při teplotě místnosti, načež byla směs na hodinu zahřáta na 70 °C, pak byl přidán chlorid křemičitý, směs byla zahřáta na další hodinu na 70 °C, pak byla teplota snížena na teplotu místnosti, načež byl přidán diethylaluminiumchlorid a směs byla dále míchána ještě hodinu při teplotě místnosti. V příkladu 8 byl ethyl-p-toluylát, diethylaluminiumchlorid a chlorid křemičitý současně přidán k homogennímu roztoku v průběhu 30 minut s následným vzestupem teploty na 2 hodiny na 70 °C

a s následnou reakcí výsledné směsi další 2 hodiny při teplotě 70 °C. Při použití pevného produktu II byl pak získán polypropylen stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že fenyltriethoxysilan byl nahrazen difenyldimethoxysilanem a pak byly prováděny organoleptické zkoušky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

P ř í k l a d 9

50 ml čištěného nonanu, 4,76 g bezvodého chloridu hořečnatého, 14,8 g ethylorthotitanátu a 16,3 g n-oktanolu se smísí v baňce z nerezové oceli a pak se směs zahřívá 2 hodiny na teplotu 110 °C za míchání do vzniku homogenního roztoku, jehož teplota se tak sníží na 70 °C, načež se přidá produkt, předem získaný z 1,5 g bezvodého chloridu hlinitého a 3,4 g ethylbenzoátu společným mletím až do rozpuštění produktu, načež se postupně po kapkách přidá ještě 57 g ethylsiliciumtrichloridu v průběhu 2,5 hodiny, čímž dojde k vyloučení pevné látky, směs se dále ještě hodinu míchá při teplotě 70 °C, pak se pevný podíl oddělí a čistí hexanem, čímž se získá pevný produkt I. Tento produkt se smísí se 100 ml chloridu titaničitého, načež se směs nechá reagovat 1 1/2 hodiny za míchání při teplotě 110 °C za vzniku pevného produktu II, který se promyje čištěným hexanem a pak se bez sušení přidá čištěný hexan, čímž se získá suspenze produktu v hexanu. Suspenze obsahuje 10 g pevného produktu II ve 100 ml suspenze.

Pevný produkt II má částice kulovitého tvaru, úzkou distribuci průměru částic a střední průměr částic 18 μm. Analytické výsledky jsou následující:

nalezeno 2,6 % Ti, 57,2 % Cl, 15,9 % Mg, 1,2 % Al, 0,9 % Si, 7,2 % ethylbenzoátu, 3,0 % ethoxyskupin a 0,7 % oktoxyskupin.

Polypropylen byl získán stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že pevný produkt II v příkladu 1 byl nahrazen pevným produktem II z tohoto příkladu a fenyltriethoxysilan byl nahrazen methylfenyldimethoxysilanem a pak byly prováděny organoleptické zkoušky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Srovnávací příklady 2 až 5

Polypropylen byl získán stejným způsobem jako v příkladech 2 až 5 s tím rozdílem, že fenyltriethoxysilan byl nahrazen ethyl-p-anisátem, načež byly prováděny organoleptické zkoušky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Srovnávací příklad 6

Polypropylen byl získán stejným způsobem jako v příkladu 9 s tím rozdílem, že methylfenyldimethoxysilan byl nahrazen methyl-p-toluylátem a pak byly prováděny organoleptické zkoušky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

T a b u l k a
Výsledek výroby polypropylenu a organoleptické
zkoušky na zápach

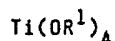
Příklad Výsledky produkce polypropylenu					Výsledky organoleptických zkoušek		
	Výtěžek poly- meru kg-polymeru/ mg atom Ti	80 g/ml	Množství jemného prášku %	II %	Práškový polymer	g r a n u l a c e výstupní plyn	polymer u výstu- pu ze zařízení
A	B	C	D	E	F	G	H
1	21,200	0,46	0,06	97,2	A	B	A
2	19,600	0,44	0,08	96,9	A	B	A
3	18,700	0,42	0,10	96,6	A	B	B
4	20,300	0,44	0,09	97,0	A	B	A
5	18,500	0,46	0,08	97,1	A	B	A
6	20,800	0,45	0,08	96,5	A	B	A
7	19,600	0,43	0,10	96,5	A	B	A
8	20,100	0,44	0,08	97,0	A	B	A
9	17,100	0,45	0,10	96,9	A	C	B
srovnáva- cí příklad							
1	21,300	0,45	0,08	97,0	C	D	C
2	19,800	0,44	0,10	96,7	C	D	C
3	19,000	0,42	0,10	96,5	C	D	C
4	20,800	0,44	0,09	96,9	C	D	C
5	19,000	0,46	0,08	97,1	C	D	C
6	17,600	0,45	0,11	96,8	C	D	C

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

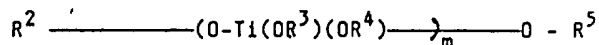
Způsob polymerace olefinů za použití katalyzátoru, připravitelného smísením pevné katalytické složky, s organohlinitou sloučeninou a s organickou sloučeninou křemíku, která obsahuje vazbu Si-O-C, přičemž polymerace se provádí při teplotě 40 až 200 °C a atmosférickém tlaku až tlaku 9,8 MPa v plynné fázi, vyznačující se tím, že se polymerace provádí v přítomnosti katalyzátoru na bázi pevného produktu II, jakožto pevné katalytické složky, kterýžto pevný produkt II je připravitelný tak, že se rozpustí a smísí

a) bezvodý dihalogenid hořčíku,

b) ester kyseliny orthotitaničité, vyjádřený obecným vzorcem



a/nebo ester kyseliny polytitaničité, vyjádřený obecným vzorcem

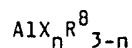


kde

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ znamenají alkylové nebo arylové skupiny vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu o 3 až 20 atomech uhlíku a

m znamená celé číslo 2 až 20,

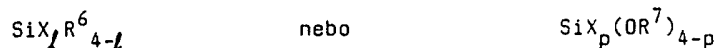
- c) nasycený nebo nenasycený monohydroxy- nebo polyhydroxyalkohol o 1 až 20 atomech uhlí-
v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle za vzniku složky A, získaná složka A se uvede
do reakce za mísení se složkou B, která sestává z
- d) esteru alifatické nebo aromatické monokarboxylové kyseliny vždy o 2 až 24 atomech
uhlíku,
- e) halogenidu hliníku, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

- X znamená atom chloru nebo bromu,
- R^8 znamená alkyl nebo aryl vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cykloalkyl o 3 až
20 atomech uhlíku a
- n znamená číslo v rozmezí 0 až 3, a

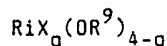
- f) halogenidu křemíku, který je možno vyjádřit obecnými vzorci



kde

- X znamená atom chloru nebo bromu,
- R^6 a R^7 znamenají alkylový nebo arylový zbytek vždy o 1 až 20 uhlíku nebo cykloalkyl
o 3 až 20 atomech uhlíku a
- l a p znamenají čísla v rozmezí 1 až 4,
čímž se získá pevný produkt I, a takto získaný pevný produkt I se uvede do
reakce se složkou C, která sestává z

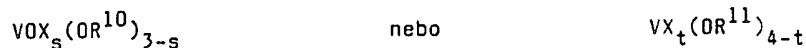
- g) halogenidu titanu, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

- X znamená atom chloru nebo bromu,
- R^9 znamená alkylový nebo arylový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo cyklo-
alkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku a/nebo

- h) vanadylhalogenidu a/nebo vanadiumhalogenidu, který je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

- X znamená atom chloru nebo atom bromu,
- R^{10} a R^{11} znamenají alkylový nebo allylový zbytek vždy o 1 až 20 atomech uhlíku nebo
cykloalkylový zbytek o 3 až 20 atomech uhlíku,
- s znamená číslo v rozmezí 1 až 3 a
- t číslo v rozmezí 1 až 4.