

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226436
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 21/00
C 08 F 4/16

(22) Přihlášeno 12 08 81

(21) (PV 6045-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 08 80
(24141 A/80) Itálie

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 05 86

(72)

Autor vynálezu

PARODI SANDRO, NOCCI ROBERTO, NOVARA, GIANNINI UMBERTO,
MILÁN, BARBE PIER CAMILLO, FERRARA, SCATA UMBERTO, FERRARA
(Itálie)

(73)

Majitel patentu

MONTEDISON S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob přípravy katalyzátorů stereoregulární polymerace α -olefinů

1

Vynález se týká způsobu přípravy katalyzátorů stereoregulární polymerace α -olefinů obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo arylskupinu a směsí těchto olefinů s ethylenem.

Až dosud známé vysoce účinné a vysoce stereospecifické katalyzátory pro polymeraci propyleny a vyšších olefinů, které jsou naneseny na nosiči, se získávají reakcí alkylhlinité sloučeniny, která je zčásti ve formě komplexu s elektrondonorní sloučeninou (vnějším donorem), s pevnou složkou obsahující sloučeninu titanu a elektrondonorní sloučeninu (vnitřní donor), které jsou naneseny na halogenidu hořečnatém v účinné formě.

Příklady takových katalyzátorů byly uvedeny v britském patentu č. 1 559 194 a v belgickém patentu č. 868 682.

Rovněž byly popsány vnější donory obsahující sloučeniny křemíku s vazbami Si-OSi (zveřejněné japonské patentové přihlášky Sho 79/94 590 a Sho 80/36 203). Mezi četnými různými vnitřními donory již byly citovány sloučeniny, jako je methylmethakrylát a ethylpivalát. Ve všech známých katalyzátorech, ve kterých se jako vnějšího donoru používá sloučeniny křemíku vazby Si-O-Si,

2

se však jako vnitřního donoru používá esterů kyseliny benzoové a jejich derivátů.

Účinnost těchto katalyzátorů, vyjádřená jako aktivita a stereospecifita, se neliší od účinnosti katalyzátorů, které jako vnější donor obsahují ethylbenzoát a podobné estery kyseliny benzoové.

Nyní se neočekávaně zjistilo, že lze zvýšit aktivitu a stereospecifitu známých nosičových katalyzátorů obsahujících jako vnější donor sloučeninu křemíku s vazbami Si-O-Si tím, že se jako vnitřního donoru použije esteru s určitou zvláštní strukturou.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy katalyzátorů stereoregulární polymerace α -olefinů obecného vzorce



kde

R představuje alkylový zbytek obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo arylový zbytek, a směsí těchto olefinů s ethylenem, v kapalně fázi, popřípadě v přítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, nebo v plynné fázi, vyznačující se tím, že se na sebe vzájemně působí

a) trialkylhlinitou sloučeninou nebo alkylhlinitou sloučeninou obsahující alespoň

2 atomy uhlíku vázané mezi sebou prostřednictvím atomů kyslíku nebo dusíku nebo skupin vzorce SO_4 nebo SO_3 ,

b) sloučeninou křemíku obsahující alespoň jednu vazbu obecného vzorce Si-OR , Si-COOR nebo Si-NR_2 , kde R představuje uhlovodíkový zbytek a

c) pevnou složku obsahující bezvodý halogenid hořčnatý v aktivní formě, jako základ nosiče, přičemž na tomto nosiči je nanesen halogenid titanu nebo halogenalkoxid titanu a elektrondonorní sloučenina zvolená z následujících tříd sloučenin:

1) mono a diestery aromatických dikarboxylových kyselin obsahující karboxyskupiny v poloze ortho, ve kterých obsahují uhlovodíkové zbytky R, které jsou součástí skupin obecného vzorce COOR , 1 až 2 atomy uhlíku a alespoň jeden z těchto zbytků obsahuje 2 atomy uhlíku;

2) estery nasycených a nenasyčených karboxylových kyselin obecného vzorce RCOOR' , kde R znamená nasycený nebo nenasyčený rozvětvený uhlovodíkový zbytek obsahující 3 až 20 atomů uhlíku nebo arylalkylový zbytek obsahující 7 až 20 atomů uhlíku nebo arylový zbytek obsahující 6 až 20 atomů uhlíku a kde R' představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 2 atomy uhlíku.

Jako reprezentativní příklady elektrondonorních esterů, což jsou rovněž sloučeniny, kterým se dává přednost, lze uvést tyto látky: diethylftalát, metylethylftalát, diethyl-2,3-naftalendikarboxylát, methyl a ethylpivalát a methyl a ethylmethakrylát.

Jak již bylo uvedeno, mohou estery karboxylových kyselin obsahovat kromě esterových skupin rovněž neesterifikované karboxyskupiny.

Při přípravě složky c) se estery uvedou do styku s účinným halogenidem hořčnatým nebo s prekusory tohoto halogenidu. Na reakci se může použít předem vytvořených sloučenin nebo se mohou estery připravovat „in situ“ známými reakcemi, jako například esterifikací alkoholu nebo alkoxidu arylhalogenidem nebo reakcí anhydridu nebo polyesteru polykarboxylové kyseliny s alkoholem nebo trans-esterifikací. Esterů se může rovněž používat ve směsi s jinými známými vnitřními donory.

Aktivní halogenidy hořčnaté, které tvoří základ nosiče složky c), jsou halogenidy hořčnaté, které v rentgenovém práškovém spektru složky c) vykazují alespoň 30% rozšíření (rozptýlení) difrakční čáry obsažené v práškovém rentgenovém spektru odpovídajícího halogenidu hořčnatého s měrným povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$, dále se jedná o halogenidy hořčnaté, ve kterých je uvedená nejintenzivnější čára v difrakčním rentgenovém spektru nahrazena prstencem s maximem intenzity posunutým vzhledem k interplanární vzdálenosti nejintenzivnější čáry nebo se jedná o halogenidy hořčnaté, které mají měrný povrch vyšší než $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Měření měrného povrchu halogenidů ho-

řečnatých se provádí na složce c) po jejím zpracování chloridem titaničitým po dobu 2 hodin. Nalezená hodnota se považuje za hodnotu měrného povrchu halogenidu hořčnatého.

Velmi účinnými formami halogenidů hořčnatých jsou formy, které vykazují v práškovém rentgenovém spektru zeslabení relativní intenzity nejintenzivnější difrakční čáry obsažené ve spektru odpovídajícího halogenidu hořčnatého s měrným povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a jejím rozptýlením za vzniku prstencového signálu nebo ty formy, v jejichž spektru je uvedená nejintenzivnější čára nahrazena prstencem, jehož maximum intenzity je posunuto vzhledem k interplanární vzdálenosti nejintenzivnější čáry. Měrný povrch shora uvedených forem bývá obvykle vyšší než 30 až $40 \text{ m}^2/\text{g}$ a zejména bývá v rozmezí od 100 do $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Účinné formy jsou rovněž formy, které se získají ze shora uvedených forem tepelným zpracováním složky c) v inertních uhlovodíkových rozpouštědlech. Tyto formy obsahují v rentgenových spektrech ostré difrakční čáry na místě prstenců.

Ostré nejintenzivnější čáry těchto forem nicméně vykazují alespoň 30% rozptýlení s ohledem na odpovídající čáru halogenidu hořčnatého s měrným povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Přednostními halogenidy hořčnatými jsou chlorid hořčnatý a bromid hořčnatý. Obsah vody v halogenidech hořčnatých obvykle bývá nižší než 1 % hmotnostní.

Pod pojmem halogenidy titanu a halogenalkoxydy titanu a estery nanesené na aktivním halogenidu hořčnatém se rozumí systémy, ve kterých jsou shora uvedené sloučeniny chemicky nebo fyzikálně vázány k nosiči, takže nejsou ze složky c) odstranitelné extrakcí vroucím 1,2-dichlorethanem po dobu 2 hodin.

Složky a), b) a c) se spolu nechávají reagovat v jakémkoliv pořadí. Přednostně se však složky a) a b) spolu smísí před tím, než se uvádějí do styku se složkou c).

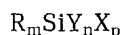
Složka c) se může předem mísit s kteroukoliv ze složek a) a b). Předběžné mísení složek a) a b) se obvykle provádí při teplotě od teploty místnosti do teploty použité na polymeraci.

Předběžná reakce složek c) a b) se rovněž může provádět při vyšší teplotě. Sloučenina b) se též může zavést do složky c) a nechat s ní přímo reagovat. Používá se molárního poměru složky b) vzhledem k halogenované sloučenině titanu nanesené na složce c) alespoň 1 a vzhledem k alkylhlinité sloučenině (složce a) (nižším než 20. Přednostně je molární poměr složky b) a složky a) v rozmezí od 0,05 do 0,3.

Ve složce c) je molární poměr mezi halogenidem hořčnatým a halogenovanou sloučeninou titanu, která je na něm nanesena, v rozmezí od 1 do 500 a molární poměr mezi halogenovanou sloučeninou titanu a e-

lektronodonorní sloučeninou nanesenou na nosiči z halogenidu hořečnatého v rozmezí od 0,1 do 50.

Sloučeniny křemíku, které tvoří složku b), zahrnují sloučeniny obecného vzorce



kde

R představuje alkyl-, alkenyl-, aryl-, arylalkyl- nebo cykloalkylskupinu s 1 až 20 atomy uhlíku,

Y představuje skupinu obecného vzorce $-OR'$, $-OCOR'$ nebo $-NR_2'$, kde R' má stejný význam jako R a symboly R a R' jsou stejné nebo různé,

X představuje halogen, atom vodíku nebo skupinu $-OCOR''$ nebo $-NR_2''$, kde R'' má stejný význam jako R' a symboly R' a R'' jsou stejné nebo různé,

m představuje číslo od 0 do 3,

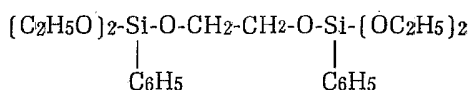
n představuje číslo 1 do 4 a

p představuje číslo 0 nebo 1,

přičemž součet $m+n+p$ je roven 4.

Jinými sloučeninami křemíku, kterých lze použít, jsou sloučeniny, ve kterých jsou dva nebo více atomů křemíku vzájemně vázány prostřednictvím atomů kyslíku nebo dusíku.

Jako příklady těchto sloučenin lze uvést hexaethoxydisiloxan a symetrický difenyltetraethoxydisiloxan vzorce



Přednostními sloučeninami křemíku jsou fenylalkoxysilany, jako je fenyltriethoxysilan nebo fenyltrimethoxysilan, difenyldimethoxysilan a -diethoxysilan a monochlorfenyl-diethoxysilan, alkylalkoxysilan, jako je ethyltriethoxysilan a ethyltriisopropoxysilan.

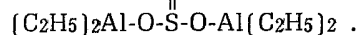
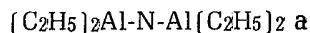
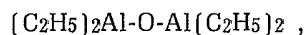
Jako příklady dalších vhodných sloučenin je možno uvést chlortriethoxysilan, acetoxytriethoxysilan, vinyltriethoxysilan, trifenylmonoethoxysilan, fenyltricykloethoxysilan, fenyl-diethoxydiethylaminosilan, tetrafenoxysilan nebo tetraalkoxysilany, jako je tetramethoxysilan.

Sloučenina křemíku se rovněž může připravit „in situ“ například reakcí halogenované sloučeniny křemíku, jako chloridu křemičitého s alkoholem nebo alkoxidem hořečnatým nebo hlinitým.

V katalyzátorech podle vynálezu je sloučenina křemíku přítomna ve vázané formě v pevném produktu reakce různých složek tvořících katalyzátor. Molární poměr mezi sloučeninou křemíku a halogenovanou sloučeninou titanu v katalyzátoru je vyšší než 0,05 a obvykle je v rozmezí od 0,1 do 5.

Alkylhlinité sloučeniny, které tvoří složku a), zahrnují trialkylhlinitky, jako je například triethyl-, triisobutyl- a triisopropylhlinit, a sloučeniny obsahující dva nebo více atomů hliníku vázaných k sobě pro-

střednictvím heteroatomů, jako jsou sloučeniny těchto vzorců:



Jak již bylo uvedeno, rovněž lze použít alkylhlinitých sloučenin, ve kterých jsou atomy hliníku spojeny skupinami, jako jsou skupiny vzorce SO_4 nebo SO_3 .

Alkylhlinitých sloučenin se může používat ve směsi s alkylaluminiumhalogenidy, jako například diethylaluminiumchloridem.

Složka c) se připravuje známými způsoby. Jeden z těchto způsobů spočívá v tom, že se spolu společně mele halogenid hořečnatý a elektronodonorní sloučenina podle vynálezu tak dlouho, dokud rentgenové difrakční spektrum rozemletého produktu nevykazuje shora uvedené odchylky od spektra halogenidu hořečnatého a pak se nechá rozemletý produkt reagovat se sloučeninou titanu. Příprava tohoto typu je popsána v britském patentu č. 1 559 194.

Podobné způsoby přípravy jsou popsány v patentech USA č. 4 107 413, 4 107 414 a 4 107 415.

Další metoda spočívá v reakci aduktu halogenidu hořečnatého a alkoholu se sloučeninou titanu v přítomnosti elektronodonorní sloučeniny, která neobsahuje reaktivní atomy vodíku. Tato metoda je popsána v belgickém patentu č. 868 682.

Podle další metody, která je posána v německé zveřejněné patentové přihlášce DOS č. 3 022 738 se adukt halogenidu hořečnatého s alkoholem nechává v kapalně formě reagovat s halogenovanou sloučeninou titanu a elektronodonorní sloučeninou.

Další metody jsou popsány v publikované patentové přihlášce NSR DOS č. 2 924 029, patentu USA č. 4 220 554 a v italské patentové přihlášce č. 27 261/79.

Další metoda spočívá ve společném mletí halogenidu hořečnatého s halogenovanou sloučeninou titanu a elektronodonorní sloučeninou tak dlouho, dokud nedojde k aktivaci halogenidu hořečnatého, načež se na rozemletý produkt působí v suspenzi halogenovaným uhlovodíkem, jako je 1,2-dichlor-ethan, chlorbenzen, methylenchlorid a hexachlorethan.

Toto zpracování se provádí při teplotě od 40 °C do teploty varu halogenovaného uhlovodíku, obvykle po dobu 1 až 4 hodin.

Podle další metody se porézní nosič, jako oxid křemičitý nebo oxid hlinitý, který má

nízký obsah hydroxyskupin (přednostně méně než 1 % hmotnostní), napustí kapalným aduktem halogenidu hořečnatého s alkoholem a pak se na vzniklý produkt působí přebytkem halogenidu titaničitého, obsahujícího rozpuštěnou elektrondonorní sloučeninu. Tento postup je například popsán v patentové přihlášce NSR č. 3 022 738 nebo v belgickém patentu č. 868 682.

Ve všech shora uvedených případech se získá jako konečný produkt halogenid hořečnatý v aktivní formě, definované shora.

Jiné známé metody, které vedou ke tvorbě halogenidu hořečnatého v aktivní formě nebo k nosičovým složkám na bázi halogenidu hořečnatého obsahujících titan, ve kterých je halogenid hořečnatý obsažen v aktivní formě, jsou založeny na těchto reakcích:

reakce Grignardova činidla nebo sloučeniny obecného vzorce MgR_2 , kde R představuje uhlovodíkový zbytek, nebo komplexů těchto sloučenin obecného vzorce MgR_2 a trialkylhlinitých sloučenin s halogenačními činidly, jako jsou sloučeniny obecného vzorce AlX_3 nebo AlR_mX_n , kde X představuje halogen, R představuje uhlovodíkový zbytek a součet $m+n$ je roven 3, chlorid křemičitý a sloučenina vzorce $HSiCl_3$;

reakce hořčíku s alkoholem a halogenovodíkovou kyselinou nebo reakce hořčíku s hydrokarbylhalogenidem a alkoholem;

reakce Grignardova činidla se silanolem nebo polysiloxanem, vodou nebo alkoholem a další reakce s halogenačním činidlem nebo s chloridem titaničitým;

reakce oxidu hořečnatého s chlorem nebo chloridem hlinitým;

reakce hydratovaného halogenidu hořečnatého vzorce $MgX_2 \cdot H_2O$ ($X = \text{halogen}$) s halogenačním činidlem nebo chloridem titaničitým;

reakce mono nebo dialkoxidů hořčíku s halogenačním činidlem.

Halogenidy titanu a halogenalkoxydy titanu zahrnují zejména tetrahalogenidy titanu, trihalogenidy titanu a trihalogenalkoxydy titanu. Přednostními sloučeninami jsou chlorid titaničitý, bromid titaničitý a 2,6-dimethylfenoxytrichlortitan.

Trihalogenidy titanu se získávají známými způsoby, například redukcí chloridu titaničitého hliníkem nebo organohlinitou sloučeninou nebo vodíkem.

V případě trihalogenidů titanu může být za účelem dosažení zlepšené účinnosti katalyzátoru vhodné provést oxidaci titanu, popřípadě jen částečnou, buď během přípravy složky c) nebo po ní.

K tomuto účelu se může používat halogenů nebo jodhalogenů.

Přednost se dává katalyzátorům, ve kte-

rých se složka c) získává z chloridu hořečnatého, chloridu titaničitého a diethylftalátu nebo methyl a ethylpivalátu a ve kterých se jako složky b) používá fenyl nebo ethyltriethoxysilanu nebo difenyldimethoxy nebo diethoxysilanu.

Jako složky a) se s výhodou používá trialkylhliníku, jako triethylhliníku nebo triisobutylhliníku.

Složka c) se s výhodou připravuje způsobem popsanými v britském patentu č. 1 559 194, belgickém patentu č. 868 682, německé přihlášce DOS č. 2 924 029, patentu USA č. 4 220 554, italské patentové přihlášce č. 27 261/79 nebo v publikované německé přihlášce DOS č. 3 022 738.

Přednostním postupem přípravy složky c) je rovněž postup, který zahrnuje společné mletí chloridu hořečnatého, chloridu titaničitého a esteru, po kterém se na rozemletý produkt působí halogenovaným uhlovodíkem, jako 1,2-dichlorethanem.

Polymerace alfa-olefinů za použití katalyzátorů podle vynálezu se provádí známými způsoby, tj. polymerace se provádí v kapalně fázi buď v přítomnosti nebo v nepřítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, nebo v plynné fázi nebo rovněž kombinovaným postupem zahrnujícím stupeň polymerace v kapalně fázi a stupeň polymerace v plynné fázi.

Polymerační teplota je obvykle v rozmezí od 40 do 160 °C, ale přednostně se pracuje při teplotě od 60 do 90 °C za tlaku atmosférického nebo za tlaku vyššího než je tlak atmosférický.

Jako regulátoru molekulové hmotnosti se může použít vodíku nebo jiných regulátorů známého typu.

Katalyzátorů podle vynálezu se obzvláště účelně používá na polymeraci propylenu, 1-buteny, styrenu a 4-methylpentenu. Katalyzátorů se rovněž může známým způsobem použít na polymeraci směsí propylenu a ethylenu za vzniku modifikovaných polypropylenů, které mají lepší rázovou houževnatost za nízkých teplot (tzv. blokových kopolymerů propylenu a ethylenu) nebo za účelem získání nepravidelných krystalických kopolymerů propylenu s menšími množstvími ethylenu.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklady 1 až 2

Do autoklávu z nerezové oceli o celkovém objemu 3 litry, vybaveného magnetickým míchadlem a termočlánkem, který se termostatuje na teplotu 60 °C a udržuje pod tlakem pomocí atmosféry dusíku, se předloží 1000 ml suspenze 5 mmolů triethylhliníku, fenyltriethoxysilanu (PES) a pevné katalytické složky připravené podle příkladu 1

italské patentové přihlášky č. 27 261/79 s tím rozdílem, že se místo ethylbenzoátu použije esterů uvedených v tabulce I. Jako rozpouštědla pro suspenzi se použije odplyněného a bezvodého n-heptanu. Do autoklávu se rovněž uvádí propylen. Takto připravené katalytické složky vykazují prášková rentgenová spektra, ve kterých je nejintenzivnější difrakční čára objevující se ve spektru chloridu hořečnatého s měrným povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$, pokud se týče relativní intenzity zeslabena a je nahrazena rozptýleným prstencem.

Autokláv se uzavře, uvede se do něho 0,02 MPa vodíku, teplota se zvýší na 70°C a současně se uvádí propylen do celkového tlaku 0,7 MPa.

Během polymerace se tlak udržuje na konstantní hodnotě kontinuálním uváděním monomeru. Po 4 hodinách se polymerace přeruší rychlým ochlazením a odplyněním reakční směsi. Polymer se oddělí od rozpouštědla filtrací a pak se vysuší proudem horkého dusíku (70°C). Z filtrátu se izoluje podíl polymeru rozpustný v rozpouštědle a jeho množství se připočte k množství polymeru rozpustného ve vroucím n-heptanu pro výpočet indexu isotakticity (I. I.).

V tabulce I jsou uvedeny tyto údaje: množství použité katalytické složky, obsah titanu v této složce, molární poměr fenyltriethoxysilanu k triethylaluminii, výtěžek polymeru s ohledem na zavedenou katalytickou složku, index isotakticity (I. I.), měrný povrch pevné katalytické složky a limitní viskozitní číslo (η polymeru stanovené v tetralinu při 135°C).

Příklad 3

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 za použití katalytické složky připravené následujícím způsobem:

Bezvodý chlorid hořečnatý, ester uvedený v tabulce 1 a chlorid titaničitý v molárním poměru 1 : 1 vzhledem k esteru, se společně melou ve vibračním mlýně typu Vibratom (N. V. TEMA'S, Gravenhage, Holandsko) o celkovém objemu 1 litru, který obsahuje 3 kg koulí z nerezové oceli o průměru 16 mm.

Mletí se provádí po dobu 72 hodin za použití koeficientu plnění 100 g/l celkového objemu (za vakua), při teplotě uvnitř mlýnu 25°C .

Plnění mlýnu, mletí a vyprazdňování mlýnu se provádí pod atmosférou dusíku.

10 g společně rozemletého produktu se uvede na 2 hodiny do styku s 1,2-dichlorethanem při 80°C . Po této době se 1,2-dichlorethan odfiltruje při 80°C a zbývající pevný produkt se několikrát promyje n-heptanem při teplotě místnosti až do vymizení chlorových iontů ve filtrátu a pak se udržuje v heptanové suspenzi.

Katalytické složky připravené tímto způsobem vykazují práškové rentgenové spek-

trum, ve kterém je nejintenzivnější difrakční čára objevující se ve spektru chloridu hořečnatého o měrném povrchu $1 \text{ m}^2/\text{g}$ co do relativní intenzity zeslabena a je nahrazena rozšířeným prstencem.

Druh esteru, charakteristika pevné katalytické složky a výsledky polymeračních testů jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 4

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije pevné katalytické složky připravené podle příkladu 3 italské patentové přihlášky č. 26 908 A/78.

K suspenzi aduktu chloridu titaničitého a esteru se pomalu přidává pevný adukt vzorce $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve formě kulovitých částic. Molární poměr hořčíku k esteru je 6 a chloridu titaničitého k ethylalkoholu je 12.

Vzniklá směs se zahřeje na 100°C a 2 hodiny se udržuje při této teplotě. Pak se pevný produkt odfiltruje při teplotě 100°C a zpracuje se dvouhodinovým působením 110 mililitry chloridu titaničitého při teplotě 120°C stupňů Celsia. Po tomto zpracování se chlorid titaničitý oddělí filtrací a pevný produkt se promývá n-heptanem o teplotě postupně klesající od 90°C do teploty místnosti až do vymizení chlorových iontů ve filtrátu. Výsledný produkt se udržuje v heptanové suspenzi.

Takto připravená katalytická složka vykazuje stejné rentgenové spektrum jako katalytická složka připravená způsobem popsáným v příkladu 1.

Ester, charakteristika pevné katalytické složky a výsledky polymeračního testu jsou uvedeny v tabulce I.

Srovnávací příklady 1 a 2

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije pevné katalytické složky připravené způsobem popsáným v příkladu 1 italské patentové přihlášky č. 27 161/79. Práškové rentgenové spektrum použité katalytické složky se podobá spektru katalytické složky připravené podle příkladu 1. Výsledky polymeračního testu jsou uvedeny v tabulce I.

Srovnávací příklad 3

Opakuje se postup popsáný v příkladu 4, s tím rozdílem, že se jako pevné katalytické složky použije složky připravené podle příkladu 3 italské patentové přihlášky číslo 26 908 A/78. Rentgenové spektrum této složky se podobá spektru katalytické složky získané postupem popsáným v příkladech 1 až 2.

Charakteristika pevného produktu a výsledky polymeračních zkoušky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Příklad číslo	Pevná katalytická složka ester	Polymerace			I. I. %	[η] dl/g
		MgCl ₂ ester mletí mol/mol	Obsah Ti v pevné složce % hmot.	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES mol/mol	Katalyzátor mg	Výtěžek g polymeru g katal. složky
1	diethylftalát	14	2,3	20	50	7800
2	ethylmethakrylát	7	2,9	10	47	7000
3	ethylbenzoylacetát	7	2,2	10	43	4900
4	monoethylftalát	6	2,8	20	26	6000
srov. Příklad 1	ethylbenzoát	7	2,0	10	46	6000
srov. Příklad 2	ethylbenzoát	7	2,0	5	47	4000
srov. Příklad 3	ethylbenzoát		3,8	3	45	4500

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy katalyzátorů stereoregulární polymerace α -olefinů obecného vzorce



kde

R představuje alkylový zbytek obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo arylový zbytek, a směsí těchto olefinů s ethylenem, v kapalně fázi, popřípadě v přítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, nebo v plynné fázi, vyznačující se tím, že se na sebe vzájemně působí

a) trialkylhlinitou sloučeninou nebo alkylhlinitou sloučeninou obsahující alespoň 2 atomy hliníku vázané mezi sebou prostřednictvím atomu kyslíku nebo dusíku nebo skupin vzorce SO_4 nebo SO_3 ,

b) sloučeninou křemíku, obsahující alespoň 1 vazbu obecného vzorce Si-OR , Si-COOR , nebo Si-NR_2 , kde R představuje uhlovodíkový zbytek a

c) pevnou složkou, obsahující bezvodý halogenid hořečnatý v aktivní formě, jako základ nosiče, přičemž na tomto nosiči je nanesen halogenid titanu nebo halogenalkoxid titanu a elektrondonorní sloučenina zvolená z následujících tříd sloučenin:

1) mono a diestery aromatických dikarboxylových kyselin, obsahující karboxyskupiny v poloze ortho, ve kterých obsahují uhlovodíkové zbytky R, které jsou součástí skupin obecného vzorce COOR , 1 až 2 atomy uhlíku a alespoň jeden z těchto zbytků obsahuje 2 atomy uhlíku,

2) estery nasycených a nenasycených karboxylových kyselin obecného vzorce RCOOR' , kde R znamená nasycený nebo nenasycený rozvětvený uhlovodíkový zbytek obsahující 3 až 20 atomů uhlíku nebo arylalkylový zbytek obsahující 7 až 20 atomů uhlíku nebo arylový zbytek obsahující až 20 atomů uhlíku a kde R' představuje uhlovodíkový zbytek s 1 až 2 atomy uhlíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že ve složce c) halogenidem hořečnatým je chlorid hořečnatý nebo bromid hořečnatý s halogenidem titanu je chlorid titanitý a elektrondonorní sloučeninou je diethylftalát, methyl a ethylpivalát nebo methyl a ethylmethakrylát.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že sloučeninou křemíku, která tvoří složku b) je fenyltrialkoxysilan nebo difenylsialkoxysilan nebo alkyl-di- nebo trialkoxysilan.