



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212324

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 210/16

(22) Přihlášeno 28 06 79

(21) (PV 4487-79)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 29 06 78
(53-79383) Japonsko

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72) Autor vynálezu

SHIGA AKINOBU, KAKUGO MASAHIRO, FUKUI YOSHIHARU, YAMADA KOJI,
SADATOSHI HAJIME, WAKAMATSU KAZUKI, HIROSHI YOSHIOKA, NŪHAMA
(Japonsko)

(73) Majitel patentu

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED, OSAKA (Japonsko)

(54) Způsob výroby blokových kopolymerů ethylenu a propylenu

Vynález se týká způsobu výroby blokových kopolymerů propylenu a ethylenu, při kterém se v prvním stupni iniciuje polymerace samotného propylenu nebo jeho směsi s menším množstvím ethylenu, v podstatě v nepřítomnosti inertního rozpouštědla a pak se v polymeraci pokračuje v prostředí zkapalněného monomeru nebo v plynné fázi a pak se v druhém stupni nepravidelně kopolymeruje propylen a ethylen v prostředí zkapalněného monomeru nebo v plynné fázi nebo se polymeruje samotný ethylen v plynné fázi, přičemž se jako katalytického systému při blokové kopolymeraci používá systému obsahujícího pevný katalyzátor na bázi chloridu titaničitého, získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou, a následující aktivací, organohlinitou sloučeninou a popřípadě donor elektronů.

Vynález se týká způsobu výroby blokových kopolymerů propylenů a ethylenů, konkrétně pak způsobu výroby kopolymerů propylenů a ethylenů se zlepšenými vlastnostmi za použití vysoce účinných směsných katalytických systémů.

Od vynalezení stereoregulárních katalyzátorů Zieglerem a Nattou se průmyslově vyrábějí krystalické polyolefiny. Zvláštní pozornost přilákal krystalický polypropylen, jakožto mnohaúčelová pryskyřice s vynikající tuhostí a tepelnou odolností. Poněvadž však je krystalický polypropylen křehký při nízkých teplotách, nehodí se pro taková použití, kde musí mít materiál vysokou rázovou houževnatost při nízkých teplotách. Aby se tato nevýhoda překonala, rozvíjí se rozsáhlý výzkum, zaměřený na zlepšené způsoby přípravy polyolefinů.

Z dosud vyvinutých způsobů jsou známy způsoby blokové kopolymerace propylenů s jinými olefiny, zejména s ethylenem. Japonské zveřejněné přihlášky č. 13 049/68 a 26 113/72 a japonské patentové přihlášky zveřejněné bez průzkumu č. 120986/74, 135 987/76 a 3 684/77 navrhuje způsoby blokové kopolymerace, při kterých se v prvním stupni polymeruje samotný propylen ve zkapalněném propylenu v nepřítomnosti inertního rozpouštědla a pak se v druhém stupni nepravidelně kopolymeruje ethylen a propylen ve zkapalněném monomeru nebo v plynné monomerní fázi nebo se polymeruje samotný ethylen v plynné fázi.

Když se při blokové kopolymeraci propylenů a ethylenů používá běžných katalytických systémů, které se v podstatě skládají jednak z pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého (jako je chlorid titanitý získaný redukcí chloridu titaničitého kovovým hliníkem nebo vodíkem nebo jako jsou produkty společné krystalizace chloridu titanitého a chloridu hliníkového) a jednak z organohlinité sloučeniny, zůstává v částicích polymerního produktu velké množství katalyzátoru, poněvadž množství vyrobeného polymeru, vztažené na gram pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého, je malé. Při tvarování takového polymerního produktu na výrobky polymer žlutne a tím se snižuje jeho obchodní hodnota.

Kromě toho, polymerní částice se obvykle mísí v tavenině s přísadami, peletizují se a znovu se tvarují z taveniny v různých tvarovacích strojích. Při tomto tavení dochází velmi často ke značné degradaci polymeru, která má za následek zhoršení mechanických vlastností. Navíc degradace ultrafialovým světlem se projevuje tak výrazně, že lze obtížně používat těchto tvarovaných výrobků po delší dobu. Za použití shora uvedených běžných katalytických systémů je proto nutno vyrobený polymer podrobit následnému zpracování jako například extrakci zbytků katalyzátoru atd., tak jako je to potřeba při polymeraci v inertním rozpouštědle. Následné zpracování polymeru komplikuje výrobu.

Mimoto poněvadž nízkomolekulární a málo krystalické vedlejší produkty jsou rozpustnější v inertních rozpouštědlech běžně používaných při polymeracích než ve zkapalněném monomeru, když se bloková kopolymerace propylenů a ethylenů provádí v nepřítomnosti inertního rozpouštědla, obsahují polymerní částice podstatně více nízkomolekulárního a málo krystalického polymeru ve srovnání s tím, když se polymerace provádí v inertním rozpouštědle. V důsledku toho se za použití běžných katalyzátorů zhoršují vlastnosti polymerů propylenů, tj. tuhost a tepelná odolnost, a používat takových tvarovaných předmětů při těchto aplikacích, kde jsou tyto fyzikální vlastnosti požadovány, lze jen obtížně.

Nízkomolekulární a málokrystalické polymerní podíly se ve velkém množství hromadí na povrchu polymerních částic. Tím stoupá koheze mezi částicemi a vznikají problémy s aglomerací polymeru, snižováním přestupu tepla z polymerační nádoby, způsobeného usazením polymeru na vnitřních stěnách polymerační nádoby. Kromě toho dochází často k ucpávání potrubí, násypek na práškovitý produkt a sil během dopravování suspenze polymeru nebo práškovitého produktu.

Při provádění polymerace v plynné fázi, jak je to navrhováno ve zveřejněné japonské patentové přihlášce č. 597/66 a 13 962/72 a ve zveřejněné japonské přihlášce, která nebyla podrobena průzkumu č. 145 589/76 atd., se pracuje v reaktoru s fluidním ložem,

který je popřípadě míchaný, a jako fluidizačního plynu se používá monomeru. Tím se odvádí polymerační teplo a zabranuje se tomu, aby polymerní částice neaglomerovaly nebo aby se neroztavily.

V případě polymerních částic, které mají vysokou kohezi, je pro jejich fluidizaci potřeba používat velmi vysokých množství fluidizačního plynu nebo je potřeba fluidu lože intenzivně míchat. Je-li i potom koheze příliš velká, není možno udržet jednotné fluidizační podmínky a to vede k obtížím při rovnoměrném odvádění tepla a k aglomeraci polymeru a jeho tavení. Tím je ohrožena celá výroba.

Velké množství nízkomolekulárních a nízkokrystalických polymerů obsažené v polymerních částicích způsobuje, že se značně zhorší charakteristické vlastnosti polypropylenu, tj. jeho tuhost a tepelná stálost. Proto je nutno při blokové kopolymeraci propylenu a ethylenu v podstatě za nepřítomnosti inertního rozpouštědla ve zkapalněném monomeru nebo v plynné fázi používat takových katalytických systémů, které snižují tvorbu těchto nízkomolekulárních a nízkokrystalických polymerů, pokud se jejich vzniku nelze vůbec vyhnout, a které zabráňují zvyšování koheze částic.

Když se polymerace provádí v plynné fázi, je účinné nechat monomerní plyn cirkulovat. Mají-li však vyrobené polymerní částice širokou distribuci velikostí a je-li přítomno značné množství jemných podílů, dochází k úletu těchto jemných částic a je zapotřebí vynaložit velkou námahu a používat drahých zařízení k tomu, aby se tyto jemné částice oddělily. V opačném případě by tyto částice mohly ucpat výměník tepla nebo cirkulační kompresor. Z toho důvodu mají mít částice polymerního produktu co nejúžší distribuci velikostí.

Při provádění způsobu výroby blokových kopolymerů ethylenu a propylenu podle vynálezu je proto důležité používat takových katalytických systémů, při jejichž použití se pokud možno netvoří nízkomolekulární a nízkokrystalické polymery, nebo, jestliže se v menším nebo větším množství tvoří, které poskytují polymerní částice s nižší kohezí a s užší distribucí velikostí částic.

Při provádění polymerace podobným způsobem jako podle vynálezu, v nepřítomnosti inertního rozpouštědla, ale za použití známých katalytických systémů, vznikají různé shora uvedené obtíže, poněvadž polymerní částice obsahují nízkomolekulární a nízkokrystalický polymer. V japonské zveřejněné patentové přihlášce č. 20 501/64 a v japonské patentové přihlášce zveřejněné bez průzkumu č. 1046/71 atd., jsou navrženy způsoby výroby systémů na bázi chloridu titaničitého, které poskytují polymerní částice s malým podílem jemných částic a s úzkou distribucí velikostí částic, při kterých se chlorid titaničitý redukuje organohlinitou sloučeninou a produkt se pak dále zpracovává teplem.

Když se použije těchto katalyzátorů na výrobu blokových kopolymerů ethylenu a propylenu analogickým způsobem, jako při způsobu podle vynálezu, mají vyrobené polymery sice úzkou distribuci velikostí částic, obsahují však velká množství nízkomolekulárních a nízkokrystalických vedlejších polymerních produktů, které výrazně zvyšují kohezi mezi částicemi polymeru. Kromě toho polymerační aktivita katalyzátorů a jejich stereoregularita jsou neuspokojivé. Až dosud bylo proto ve skutečnosti velmi obtížné vyrábět blokové kopolymery propylenu a ethylenu za stabilních podmínek.

Nyní byl v rámci širokého výzkumu, zaměřeného na překonání shora uvedených obtíží, vyvinut hospodárný a stabilní způsob výroby blokových kopolymerů propylenu a ethylenu se zlepšenými vlastnostmi, který není komplikován uvedenými obtížemi.

Vynález se tedy týká způsobu výroby blokových kopolymerů propylenu a ethylenu se zlepšenými vlastnostmi za použití specifického katalytického systému.

Zlepšení, která způsob podle vynálezu přináší zahrnují tyto aspekty:

Vyráběný polymer se získává ve formě částic s úzkou distribucí velikostí.

Blokové kopolymery propylenu a ethylenu obsahují malá množství zbytků katalyzátoru, takže nemají tendenci k tomu, aby se zbarvovaly a degradovaly.

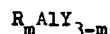
Při výrobě blokových kopolymerů propylenu a ethylenu se používá účinnějšího katalytického systému, který zabráňuje kóhezi a aglomeraci částic polymerního produktu.

Další výhody, které vynález přináší, jsou zřejmé z následujícího popisu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby blokových kopolymerů propylenu a ethylenu, při kterém se v prvním stupni iniciuje polymerace samotného propylenu nebo jeho směsi s menším množstvím ethylenu, v podstatě v nepřítomnosti inertního rozpouštědla, a pak se v polymeraci pokračuje v prostředí zkapalněného monomeru nebo v plynné fázi a potom se v druhém stupni nepravidelně kopolymeruje propylen a ethylen v prostředí zkapalněného monomeru nebo v plynné fázi nebo se polymeruje samotný ethylen v plynné fázi, a který je vyznačen tím, že se jako katalytického systému při blokové kopolymeraci používá systému obsahujícího:

A. pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého, získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou a následující aktivací,

B. organohlinitou sloučeninu obecného vzorce



kde představuje

R alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem obsahující 1 až 8 atomů uhlíku,

Y atom halogenu nebo atom vodíku nebo alkoxy skupinu a

m číslo větší nebo rovné 2 a menší nebo rovné 3, a

popřípadě

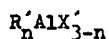
C. donor elektronů,

příčemž katalyzátoru A. se používá aby se získalo alespoň 8 000 g blokového kopolymeru na 1 gram pevného katalyzátoru.

Jako příklady pevných katalyzátorů na bázi chloridu titanitého, používaných jako složka A katalytického systému, lze uvést:

1. Pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého, získaný reakcí produktů a), b) nebo c), definovaných dále, se směsí halogenu nebo sloučeniny halogenu a etheru.

a) Redukovaný produkt získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde představuje

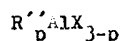
R' alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklickou skupinu nebo aryllovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin obsahuje až 18 atomů uhlíku,

X' atom halogenu nebo atom vodíku a

n číslo větší nebo rovné 1 a menší nebo rovné 3.

b) Tepelně zpracovaná pevná látka získaná zahříváním redukováného produktu a), popřípadě v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, na teplotu asi 50 až 120 °C.

c) Reakční produkt získaný další reakcí redukováného produktu a) se sloučeninou hliníku obecného vzorce

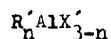


kde představuje

R'' alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklickou skupinu nebo arylovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin obsahuje až 18 atomů uhlíku,
 X atom halogenu a
 p představuje číslo větší nebo rovné 1 a menší než 1,5.

2. Pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého získaný reakcí produktů a') nebo b') definovaných dále, s etherem a následující reakcí takto získané pevné látky s chloridem titaničitým.

a') Redukovaný produkt získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



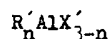
kde

R' , X' a n mají shora uvedený význam.

b') Tepelně zpracovaná pevná látka získaná zahříváním redukováného produktu a'), popřípadě v přítomnosti inertního rozpouštědla, na teplotu 20 až 100 °C.

3. Pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého, získaný reakcí shora definovaného pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého 2. se směsí halogenu nebo sloučeniny halogenu s etherem.

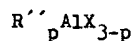
4. Pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého, získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde

R , X a n mají shora uvedený význam,

reakcí takto získaného redukováného produktu s etherovou sloučeninou a pak reakcí pevné sloučeniny zpracované etherem se sloučeninou hliníku obecného vzorce



kde

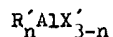
R , X a p mají shora uvedený význam,

a popřípadě následnou reakcí takto získané pevné látky s etherem nebo směsí halogenu nebo sloučeniny halogenu s etherem.

Z uvedených katalyzátorů se dává přednost katalyzátorům 1. a 2.

Pevné katalyzátory na bázi chloridu titanitého, kterých se používá jako složky A. katalytického systému a jejich příklady jsou uvedeny v odstavcích 1 až 4, jsou navrženy například v patentové přihlášce USA č. 831 630, podané 9. září 1977, v britském patentu č. 1 391 067, v japonské patentové přihlášce zveřejněné bez průzkumu č. 16 298/76 atd., a co se týče přípravy těchto látek, odkazuje se na tyto publikace.

Jako příklady organohlinitých sloučenin obecného vzorce



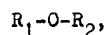
kde

R' , X' a n mají shora uvedený význam,

lze uvést methylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumdichlorid, n-propylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumseskvichlorid, dimethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumchlorid, di-n-propylaluminiumchlorid, trimethylaluminium, triethylaluminium, tri-isobutylaluminium, ethyl-dicyklohexylaluminium, trifenylaluminium, diethylaluminiumhydrid, di-isobutylaluminiumhydrid, diethylaluminiumbromid, diethylaluminiumjodid atd. Z těchto látek se obzvláštní přednost dává diethylaluminiumchloridu a ethylaluminiumseskvichloridu.

Při redukci chloridu titanitého organohlinitou sloučeninou obecného vzorce $R'_n AlX'_{3-n}$ při přípravě látek 1 až 4 je molární poměr organohlinité sloučeniny k chloridu titanitému obvykle asi 0,1 až 2, přednostně 0,3 až 1,5. Redukce se obvykle provádí při teplotě asi -70 až 60 °C, přednostně -20 až 30 °C, a přednostně v přítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, jako alifatického uhlovodíku, alicyklického uhlovodíku nebo aromatického uhlovodíku, jako pentanu, hexanu, heptanu, benzenu, toluenu, xylenu atd.

Jako etherových sloučenin se při přípravě katalyzátorů 1 až 4 používá sloučenin obecného vzorce



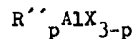
kde každý ze symbolů

R_1 a R_2 které jsou stejné nebo různé, představuje alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, obsahující 1 až 8 atomů uhlíku.

Jako vhodné příklady lze uvést tyto látky: diethylether, di-n-propylether, diisopropylether, di-n-butylether, di-isoamylether, dineopentylether, di-n-hexylether, methyl-n-butylether, methylisoamylether, ethylisobutylether, atd. Z těchto etherů se obzvlášť dobrých výsledků dosáhne za použití di-n-butyletheru a di-isoamyletheru.

Reakce s etherovou sloučeninou se provádí při teplotě asi 0 až 130 °C, přednostně asi 20 až 100 °C. Při reakci leží molární poměr etherové sloučeniny k chloridu titanitému, obsaženému v použité pevné látce, v rozmezí asi 0,1 až 3, přednostně asi 0,5 až 1,5.

Jako příklady hlinitých sloučenin obecného vzorce



kde

R'' , X a p mají shora uvedený význam,

lze uvést tyto látky: methylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumdichlorid, n-propylaluminiumdichlorid, n-butylaluminiumdichlorid, n-hexylaluminiumdichlorid, n-oktylaluminiumdichlorid,

fenylaluminiumdichlorid, o-tolylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumdibromid, fenylaluminiumdibromid, methylaluminiumdijodid atd. Z uvedených látek se dává přednost zejména ethylaluminiumdichloridu. Shora uvedených hlinitých sloučenin lze používat buď jednotlivě, nebo ve formě směsných systémů dvou nebo více těchto sloučenin.

Reakce se sloučeninou hliníku obecného vzorce $R''_p AlX_{3-p}$ se provádí při teplotě asi 20 až 200 °C, přednostně asi 50 až 120 °C. Při této reakci je molární poměr sloučeniny hliníku k chloridu titanitému, obsaženému v použité pevné látce, přednostně asi 0,1 až 5.

Jako halogenu nebo sloučeniny halogenu, kterých se používá na reakci směsi sloučeniny halogenu a etherové sloučeniny při výrobě shora uvedených katalytických složek 1, 3 a 4, se používá alespoň jedné látky obsahující halogen zvolené ze souboru zahrnujícího

- a) Cl_2 , Br_2 nebo I_2 ,
- b) interhalogenové sloučeniny obecného vzorce



kde každý ze symbolů

X a X' které jsou různé, představuje chlor, brom nebo jod a
a znamená číslo 1 až 3,

- c) halogenované uhlovodíkové sloučeniny obecného vzorce



kde

R_3 představuje alkylskupinu s přímým neb rozvětveným řetězcem, alicyklickou nebo arylovou skupinu, přičemž každá z uvedených skupin obsahuje 3 až 18 atomů uhlíku, a

- d) halogenované methylderiváty obecného vzorce



kde představuje

X halogen a
q číslo 0, 1, 2 nebo 3.

Jako příklady interhalogenových sloučenin b) lze uvést bromchlorid, jodchlorid, jodtrichlorid, jodbromid, atd.

Jako příklady halogenovaných uhlovodíků c) lze uvést sloučeniny jako jsou alkylhalogenidy s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklické halogenidy, aromatické halogenidy, a arealkylhalogenidy, atd. Z těchto látek dávají nejlepší výsledky alkylhalogenidy s přímým nebo rozvětveným řetězcem, z nich pak zejména primární a sekundární halogenidy. Přednost se dává zejména n-butylyjodidu.

Jako příklady halogenovaných uhlovodíkových sloučenin d) lze uvést tetrachlormethan, chloroform, methylenchlorid, tetrabrommethan, bromoform, methylenbromid a jejich směsi. Přednost se dává zejména tetrachlormethanu.

Ze shora uvedených látek obsahujících halogeny poskytuje nejlepší výsledky jod.

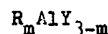
Reakce směsi halogenu nebo sloučeniny obsahující halogen a etherové sloučeniny se provádí při teplotě asi 0 až 150 °C, přednostně 40 až 100 °C. Molární poměr etherové sloučeniny k chloridu titanitému, obsaženému v pevné látce, je asi 0,001 až 5, přednostně asi 0,005 až 3,0, a molární poměr halogenu nebo sloučeniny halogenu k chloridu titanitému je asi 0,001 až 2,0, přednostně asi 0,005 až 1,0.

Reakce s chloridem titaničitým při přípravě katalyzátoru 2 se provádí při teplotě asi 0 až 100 °C, přednostně asi 20 až 80 °C. Molární poměr chloridu titaničitého k chloridu titanitému, obsaženému v pevné látce, je asi 0,2 až 15, přednostně asi 0,5 až 5. Chloridu titaničitého se přednostně používá jako takového nebo ve formě roztoku v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle o koncentraci chloridu titaničitého alespoň 10 % hmotnostních.

Každá ze shora uvedených reakcí se obvykle provádí po dobu asi 5 minut až 5 hodin a přednostně se provádí v přítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, jako hexanu, heptanu, oktanu, benzenu, toluenu, xylenu apod. Pevné látky získané při každé reakci se používá při následující reakci nebo polymeraci přednostně po izolaci, tj. po oddělení, promytí a vysušení.

Jako příklady inertních uhlovodíkových rozpouštědel, která se hodí jako promývací prostředky, lze uvést hexan, heptan, oktan, benzen, toluen, xylen apod.

Jako příklady organohlinitých sloučenin používaných podle vynálezu jako katalytické složky B obecného vzorce



kde

R, Y a m mají shora uvedený význam,

Lze uvést dimethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumchlorid, di-isobutylaluminiumchlorid, diethylaluminiumbromid, diethylaluminiumjodid, trimethylaluminium, triethylaluminium, diethylaluminiumhydrid, diethylaluminiummethoxid, atd. Největší přednost se dává diethylaluminiumchloridu.

Když se pro zlepšení stereoregularity používá donoru elektronů, tj. složky c), jsou těmito látkami známé sloučeniny, jako aminy, ethery, estery, deriváty síry, halogeny, benzen, azulen, atd., organické a anorganické sloučeniny dusíku a fosforu atd. Jako příklady těchto látek lze uvést triethylamin, tri-n-butylamin, diethylether, ethylvinylether, methylakrylát, methylmethakrylát, ethylbenzoát, ethyl-p-anisát, methyl-n-butyrate, gama-butyrolakton, epsilon-kaprolakton, di-n-butylsulfid, thiofenol, benzoylchlorid; methyl-p-methylbenzoát, tri-n-butylfosfit, trifenyfosfit, tri-n-butylfosfin, trifenyfosfin, tri-n-butylfosfát, hexamethylfosfortriamid atd.

Množství katalytických složek, tj. množství pevného katalyzátoru na bázi aktivovaného chloridu titanitého (složka A), organické sloučeniny hliníku (složka B) a činidla zlepšujícího stereoregularitu (C), není zvláště omezeno. Účelně se používá molárního poměru C (A) asi 0,1 až 10, přednostně asi 0,5 až 5, a složky B se přednostně používá v polymerační nádobě v množství asi 0,05 až 50 mmolů, přednostně 0,1 až 20 mmolů, vztaženo na mol monomeru. Molární poměr B/A je asi 1 až 500, přednostně asi 1 až 100.

Pořadí přidávání katalytických složek do polymeračního reaktoru není omezeno, ale když přicházejí do přímého styku složky A a C ve vysokých koncentracích v nepřítomnosti složky B, dochází někdy ke snížení aktivity katalytického systému. Je-li taková obava, je třeba brát ohled na pořadí přidávání jednotlivých složek.

Při výrobě blokových kopolymerů propylenu a ethylenu se lze obtížím způsobeným přítomností katalytických zbytků v polymeru vyhnout i bez běžného odstraňování katalyzátoru (extrakcí) tím, že se výtěžek polymeru vztážený na gram pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého upraví alespoň na 8 000 g. Za použití běžných katalytických systémů, používaných při blokové kopolymeraci, je téměř nemožné dosáhnout výtěžku polymeru vyššího než 8 000 g polymeru na gram katalyzátoru na bázi chloridu titanitého, poněvadž tyto katalyzátory mají nízkou aktivitu. V těch případech, kde lze takové aktivity katalyzátoru dosáhnout, dochází po dlouhou dobu ke snižování aktivity katalyzátoru, takže uvedená aktivita je z praktického hlediska stejně nedosažitelná.

Katalytické systémy používané podle vynálezu mají značně vyšší účinnost ve srovnání s běžnými katalytickými systémy používanými při blokových kopolymeracích. Lze u nich ve velmi krátké době dosáhnout aktivity nejméně 8 000 g polymeru na gram pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého.

V případě, že je vhodné odstranit stopy zbytků katalyzátoru, které jsou obsaženy v polymeru, může se použít zcela jednoduchého postupu. Tak například lze tyto stopy zbytků katalyzátoru snadno odstranit jednoduchým postupem popsáním v japonské patentové přihlášce, zveřejněné bez průzkumu, č. 21 285/78, který spočívá v tom, že se práškový polymer uvede do styku s epoxidem nebo směsným plynem tvořeným směsí epoxidu s alkoholem a vodou.

Při výrobě blokových kopolymerů propylenu a ethylenu za použití katalytického systému podle vynálezu se zabrání tvorbě nízkomolekulárního a málo krystalického polymeru, a proto je koheze mezi částicemi polymeru malá. V důsledku toho odpadají takové problémy, jako je snižování účinnosti přestupu tepla vlivem aglomerace polymeru, ukládání polymeru na vnitřních stěnách polymerační nádoby během polymerace, ucpávání potrubí, násypky nebo síla na práškovitý polymer během dopravy polymerní suspenze nebo práškovitého polymeru. Získají se blokové kopolymery propylenu a ethylenu s výborně vyváženou rázovou houževnatostí a odolností vůči teplu.

Poněvadž blokové kopolymery propylenu a ethylenu získané podle vynálezu mají velmi úzkou distribuci velikosti částic, nepůsobuje úlet jemných částic při provádění postupu v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem nebo s míchaným fluidním ložem obtíže, a tím je umožněn plynulý provoz. Vzhledem k tomu, že jsou odstraněny obtíže, jako je aglomerace polymeru v polymerační zóně, zvyšování míchací síly, ukládání polymeru na vnitřních stěnách reaktoru, atd., vlivem koheze prášku, jsou míchání, odvod tepla, fluidizace atd. v polymerační nádobě velmi snadné. Další charakteristickou výhodou, která je vlastní katalytickým systémům používaným podle vynálezu, je velmi vysoká polymerační aktivita ve srovnání s běžnými katalytickými systémy používanými při blokové kopolymeraci.

Polymerace podle vynálezu se provádí dvoustupňově v přítomnosti shora uvedeného katalytického systému a v podstatě v nepřítomnosti inertního rozpouštědla. V některých případech může být vhodné dispergovat katalyzátor v malém množství inertního rozpouštědla, množství rozpouštědla je však zanedbatelné ve srovnání s množstvím polymerovaného monomeru. V prvním stupni se iniciuje polymerace samotného propylenu nebo jeho směsi s malým množstvím ethylenu ve zkapalněném propylenu. Polymerace se provádí ve zkapalněném propylenu nebo v plynné fázi tak, aby obsah ethylenu v polymeru vyrobeném v prvním stupni nebyl větší než asi 4 % hmotnostní.

Tak se vyrobí krystalický polypropylen, který činí asi 60 až 95 % hmotnostních ko-
nečného blokového kopolymeru. Když se v prvním stupni polymeruje samotný propylen, získají se po provedení druhého stupně polymerace polymery s dobře vyváženou rázovou houževnatostí odolností vůči teplu a tuhostí. Má-li se získat produkt se zlepšeným leskem, rázovou houževnatostí a se zlepšenými vlastnostmi, pokud se týče tvorby "mračen" při rázovém namáhání, a je-li možno tolerovat, že se tohoto zlepšení dosáhne na úkor tuhosti, může se provádět první stupeň kopolymerace v přítomnosti malého množství ethylenu.

V druhém stupni kopolymerace se provádí nepravidelná kopolymerace propylenu a ethylenu ve zkapalněném propylenu nebo v plynné fázi nebo polymerace samotného ethylenu v plynné fázi, tak, aby obsah ethylenu v polymerním bloku vyrobeném v druhém stupni byl 10 % hmotnostních nebo více. Tak se vyrobí blok kopolymeru ethylenu a propylenu nebo homopolymerní ethylenový blok, který činí 5 až 40 % hmotnostních výsledného blokového kopolymeru.

Jako příklady praktických způsobů provedení blokové kopolymerace propylenu a ethylenu lze uvést tyto varianty:

1. Oba stupně polymerace se provádějí stále ve zkapalněném monomeru.
2. První stupeň polymerace se iniciuje ve zkapalněném monomeru, v polymeraci se pokračuje ve zkapalněném monomeru nebo v plynné fázi a pak se druhý stupeň polymerace provádí v plynné fázi.
3. Oba stupně polymerace se stále provádějí v plynné fázi.

Způsob podle vynálezu lze aplikovat při všech těchto postupech a ve všech případech se plně uplatňuje jeho účinek.

Když se polymerace provádí ve zkapalněném monomeru, pracuje se při teplotě asi 0 až 90 °C, přednostně 40 až 80 °C, a za tlaku, při kterém je monomer přítomen v kapalně formě, přednostně za přetlaku asi 1,5 až 4 MPa. Když se polymerace provádí v plynné fázi, pracuje se při teplotě pod bodem měknutí polymerního produktu, přednostně při teplotě 40 až 100 °C a za tlaku od tlaku přibližně atmosférického do 6,0 MPa, přednostně za přetlaku asi 0,5 až 5 MPa.

Přednostně se sice v obou stupních polymerace běžným způsobem přidávají známé regulátory molekulové hmotnosti, jako vodík atd., aby se regulovala zpracovatelnost polymeru, nicméně však polymerace ethylenu nebo nepravidelná kopolymerace ethylenu a propylenu se může provádět v nepřítomnosti takových regulátorů molekulové hmotnosti.

Polymerace se může provádět diskontinuálně za použití jednoho nebo více polymeračních reaktorů nebo kontinuálně za použití dvou nebo více polymeračních reaktorů. Pro provádění polymerace ve zkapalněném monomeru se hodí běžné nádržové reaktory, reaktory se zapojením do smyčky a pro provádění polymerace v plynné fázi se hodí míchané reaktory, reaktory s fluidním ložem nebo míchané reaktory s fluidním ložem.

Vynález je blíže ilustrován v následujících příkladech, na provedení uvedená v příkladech se však neomezuje. Výsledky z příkladů jsou shrnuty v tabulce 1 a 2. Hodnoty fyzikálních vlastností se měří podle těchto metod:

Index toku taveniny: ASTM D 1238-57T

Vicatova teplota měknutí: ASTM D 1525

Teplota křehnutí: ASTM D 746

Pevnost v ohybu: ASTM D 747-58T

Rázová houževnatost Izod: při 20 a -20 °C ASTM D 256

Obsah ethylenu ve výsledném polymeru se vypočítá z infračerveného spektra. Limitní viskozitní číslo $[\eta]$ se měří v tetralinu při 135 °C. Koheze prášku se vypočítá ze smykového napětí, když se vertikální napětí získané při smykové zkoušce prováděné v jednom směru extrapoluje k nule. Podle zjištění provedeného při práci na vynálezu se zpracování prášku stává velmi obtížným, když koheze prášku překročí 2 g/cm². Množství polymeru v gramech, vztahené na gram pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého (g polymeru/g pevného katalyzátoru na bázi TiCl₃), se označuje jako aktivita katalyzátoru.

P ř í k l a d 1

1. Syntéza katalyzátoru

a) Do 200 l autoklávu vybaveného míchadlem se předloží 45,5 l hexanu a 11,8 l chloridu titaničitého a roztok se udržuje při teplotě od -10 do -5 °C. K roztoku se za míchání při otáčkách míchadla 130 min^{-1} přikapává roztok 43,2 l hexanu a 9,4 l diethylaluminiumchloridu. Během této doby se teplota v autoklávu udržuje mezi -10 a -5 °C. Reakční roztok se udržuje 15 minut při teplotě -10 až 0 °C a pak se teplota v průběhu jedné hodiny zvýší na 65 °C. Reakční roztok se 2 hodiny míchá při 65 °C. Pak se z kapalně fáze oddělí pevný produkt, který se šestkrát promyje 50 l hexanu.

b) Hexan se odstraní z pevného produktu a takto získaný vysušený produkt se suspenduje v 92 l hexanu, ke kterému bylo přidáno 19,6 l diisoamyletheru. Suspenze se míchá 1 hodinu při 35 °C, pevný produkt se oddělí z kapalně fáze a šestkrát promyje 50 l hexanu. K produktu zpracovanému etherem se přidá 60 l roztoku chloridu titaničitého v hexanu o koncentraci 40 % objemových a suspenze se 2 hodiny udržuje za míchání na 70 °C. Pak se kapalně fáze odstraní a desetkrát promyje 50 l hexanu. Pevná látka se oddělí z hexanu a vysuší. Takto získaný pevný produkt je označován jako pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitěho I.

2. Bloková kopolymerace propylenu a ethylenu

Bloková kopolymerace se provádí ve dvou stupních.

Do 200 l autoklávu vybaveného míchacím zařízením se přidá 1,9 g pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitěho I a 20 g diethylaluminiumchloridu. V prvním stupni se nadávkuje 150 l zkapalněného propylenu a v polymeraci se pokračuje při teplotě 70 °C, dokud množství vyrobeného polymeru nedosáhne 17,0 kg. Během polymerace se běžným způsobem do směsi uvádí vodík pro regulaci molekulové hmotnosti.

Na konci prvního stupně se odebere malý vzorek polymeru pro měření limitního viskozitního čísla $[\eta]$ vyrobeného polymeru. Polymerační doba v prvním stupni je 2,5 h.

V druhém stupni se po úpravě teploty na 50 °C začne uvádět ethylen a provádí se nepravidelná kopolymerace ethylenu a propylenu v přítomnosti vodíku, dokud se v druhém stupni nevyrobí 4,5 kg polymeru. Během polymerace je koncentrace ethylenu v plynné fázi v autoklávu 8,9 až 11,3 % mol, přičemž střední koncentrace ethylenu v plynné fázi je 10,2 %. Doba polymerace v druhém stupni je 1,9 h.

Na konci druhého stupně se do 200 l autoklávu z horní části polymerační nádoby uvede polymerní suspenze. Z dolní části se uvede 100 l zkapalněného propylenu za účelem vymytí rozpustného katalyzátoru a rozpustných vedlejších produktů a polymer se odebírá ze dna. Promytý polymer se vysuší na bílý práškovitý polymer. Získaný polymer se pak peletizuje po přidání 0,1 % hmotnostního 2,6-diterc.butyl-p-kresolu a 0,1 % hmotnostního stearanu vápenatého.

Struktura a fyzikální vlastnosti získaného polymeru jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

P ř í k l a d 2

Opakuje se postup podle příkladu 1, s tím rozdílem, že se jako třetí složka spolu s katalyzátorem polymerace přidá 3,9 ml methylmethakrylátu. Průměrná koncentrace ethylenu v plynné fázi v druhém stupni je 9,8 % molárního. Polymerační doba v prvním stupni je 3,1 a v druhém stupni 2,3 h.

Struktura a fyzikální vlastnosti získaného polymeru jsou uvedeny v tabulce 1 a 2.

Srovnávací příklad 1

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1, s tím rozdílem, že se místo pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého I použije 6,7 g TiCl_3 AA. Průměrná koncentrace ethylenu v plynné fázi v druhém stupni je 10,0 % mol. Polymerační doba v prvním stupni je 2,1 h a v druhém stupni 1,6 h.

Ačkoliv se získaný polymer zpracuje stejným způsobem jako v příkladu 1, obsahuje velké množství zbytků katalyzátoru a při peletizaci zežloutne. Z toho důvodu se polymer dodatečně zpracovává směsí alkoholu a heptanu, aby se rozložily a extrahovaly zbytky katalyzátoru. Pak se polymer vysuší, přidá se k němu 0,1 % hmot. 2,6-diterc.butyl-p-kresolu a 0,1 % hmot. stearanu vápenatého a peletizuje se.

Převedení polymerní suspenze do cyklónu je obtížné, poněvadž se ucpává potrubí po odčerpání z autoklávu. Teplota polymerace je velmi nestálá v důsledku obtížného přestupu tepla. Polymer se během polymerace ukládá na vnitřní stěny autoklávu.

Struktura a fyzikální vlastnosti získaného polymeru jsou uvedeny v tabulce 1 a 2.

Příklad 3

1 Syntéza katalyzátoru

a) V 1 l autoklávu se atmosféra vytěsňuje argonem a do autoklávu se zavede 200 ml hexanu a 50 ml chloridu titanititého. Vzniklý roztok se udržuje při -5°C . K tomuto roztoku se přikape roztok 58 ml diethylaluminiumchloridu ve 150 ml suchého hexanu tak, aby teplota reakčního systému se udržela na -3°C . Po přidání celého množství se v míchání 30 minut pokračuje. Teplota se zvýší na 70°C a směs se ještě další hodinu míchá.

Směs se nechá stát a pak se redukční produkt oddělí do kapaliny a promyje 200 ml hexanu.

b) 70 g získaného redukčního produktu se smíchá s n-dekanem na suspenzi o koncentraci 0,2 g/ml a suspenze se zahřívá 2 hodiny na 140°C . Po tomto zpracování se supernatant oddělí a pevná látka se promyje dvakrát 200 ml hexanu. Získá se produkt na bázi chloridu titanitého, který se dále označuje jako produkt na bázi chloridu titanitého A.

c) 11,0 g produktu na bázi chloridu titanitého A se suspenduje v 55 ml toluenu a přidá se jod a diisoamylether v takových množstvích, aby se dosáhlo molárního poměru produktu na bázi chloridu titanitého A : jod : diisoamylether 1,0:0,1:1,0. Reakční směs se nechá reagovat 1 hodinu při 80°C a získá se pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého.

Tento katalyzátor je dále označován jako pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého II.

Bloková kopolymerace propylenu a ethylenu

Autokláv o objemu 200 l, vybavený míchacím zařízením, se evakuuje a pak se do autoklávu natlačí propylen do tlaku 39,99 kPa a pak se tlak propylenu sníží na podtlak -66,65 kPa. Obě operace se třikrát opakují.

Pak se přidá 2,6 g pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého II a 51 g diethylaluminiumchloridu.

V prvním stupni se přidá 51 kg zkapalněného propylenu a polymerace ve zkapalněném propyleny se nechá probíhat v přítomnosti vodíku při 70 °C. Když vznikne 31,7 kg polymeru, odebere se malý vzorek polymeru pro stanovení limitního viskozitního čísla vyrobeného polymeru a nezreagovaný monomer v autoklávu se odpustí do přetlaku 0,2 MPa.

V druhém stupni se do reaktoru uvádí plynný ethylen a plynný propylen a přetlak se zvýší na 1 MPa. Polymerace se nechá probíhat v plynné fázi v přítomnosti vodíku při teplotě 70 °C. Během polymerace se za účelem odvádění polymeračního tepla odvádí z autoklávu směsný monomerní plyn rychlostí toku 17,8 m³/h. Tento plyn se ve výměníku tepla ochladí na 50 °C a znovu se zavádí přes cirkulační kompresor do spodní části autoklávu. Když množství vyrobeného polymeru dosáhne 6,5 kg, zastaví se dodávka směsného monomerního plynu a nezreagované monomery se z autoklávu vypustí. Koncentrace ethylenu v autoklávu v druhém stupni je mezi 9,8 a 12,7 % mol., přičemž průměrná koncentrace ethylenu je 11,2 % mol.

Získaný polymer se převede do 200 l autoklávu, vybaveného míchacím zařízením, přidá se 190 g propylenoxidu a směs se 30 minut míchá při 60 °C, aby se deaktivovaly zbytky katalyzátoru obsažené v polymeru. Pak se polymer vysuší na bílý práškovitý polymer. K polymeru se přidá 0,1 % hmotnostního 2,6-di-terc.butyl-p-kresolu. a 0,1 % hmotnostního stea-
ranu vápenatého a směs se peletizuje. Pelety nevykazují žádné nežádoucí zbarvení. Struktura a fyzikální vlastnosti získaného polymeru jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Během tohoto pokusu nevznikly žádné obtíže s ucpáváním potrubí apod. a když byl po polymeraci prohlédnut vnitřek autoklávu, nebyly v něm nalezeny ani usazeniny na stěnach ani aglomerovaný polymer.

Srovnávací příklad 2

Postup podle příkladu 3 se opakuje s tím rozdílem, že se v prvním stupni vyrobí 14,0 kg polymeru a v druhém stupni 2,9 kg polymeru. Koncentrace ethylenu v druhém stupni je 10,0 až 12,7 % mol, přičemž průměrná koncentrace ethylenu je 11,3 % mol. Získaný polymer se zpracovává propylenoxidem a peletizuje jako v příkladu 3. V průběhu pokusu sice nedochází k žádnému ucpávání potrubí, ale získané pelety jsou zbarveny do žluta.

Příklad 4

Atmosféra v 5 l autoklávu, vybaveném míchacím zařízením, se úplně vytlačí dusíkem a do autoklávu se předloží 200 g granulovaného chloridu sodného jako prostředku pro dispergaci katalyzátoru. Pak se přidá 0,105 g pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého II a 1,6 g diethylaluminiumchloridu a uvede se vodík v množství odpovídajícím parciálnímu tlaku 0,02 MPa. Teplota uvnitř autoklávu se zvýší na 70 °C, uvede se propylen do přetlaku 3 MPa a v polymeraci se pokračuje v plynné fázi za tohoto tlaku, který se udržuje dávkováním propylenu. Po 3 hodinách se uvádění propylenu zastaví a nezreagovaný plynný propylen se odpustí, až je přetlak uvnitř autoklávu 0,6 MPa. Výpočtem látkové bilance z množství propylenu zavedeného do autoklávu se zjistí, že až do tohoto okamžiku vzniklo 760 g propylenového homopolymeru.

Teplota se opět zvýší na 60 °C a uvádí se ethylen až do tlaku uvnitř autoklávu 1 MPa. Provádí se nepravdělná kopolymerace ethylenu a propylenu v plynné fázi. Tlak 1 MPa se udržuje dávkováním ethylenu a propylenu. Koncentrace ethylenu v autoklávu se udržuje konstantní na 35 % mol. Po 1 hodině se zastaví uvádění propylenu a ethylenu, nezreagované monomery se vypustí a katalyzátor se deaktivuje přidávkou 20 ml propylenoxidu nasyceného vodou. Pak se k polymeru přidá 800 ml vody pro odstranění granulí chloridu sodného, použitých pro dispergaci pevného katalyzátoru, a polymer se odfiltruje a vysuší při 60 °C. Získá se bílý práškovitý polymer. Produktivita pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého II je 8 083 g polymeru na gram TiCl₃. Obsah ethylenu ve výsledném polymeru je 21 % hmotnostních. Koheze prášku vyrobeného polymeru je 1,58 g/cm². K prášku se přidá 0,1 % hmotnost-

ního 2,6-di-terc.butyl-p-kresolu a 0,1 % hmotnostního stearanu vápenatého a bílý práškovitý polymer se zpracovává lisováním. List vyrobený lisováním nemá žádné nežádoucí zbarvení a zpracování nezpůsobuje žádné obtíže.

Srovnávací příklad 3

Příklad se opakuje s tím rozdílem, že místo pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého II se použije 0,351 g TiCl_3 AA. Získá se 806 g kopolymeru propylenu a ethylenu. Produktivita tohoto chloridu titanitého je 2 296 g polymeru na gram TiCl_3 . Obsah ethylenu ve výsledném polymeru je 19 % hmotnostních. Koheze prášku vyrobeného polymeru je 3,35 gramů/ cm^2 .

Je zřejmé, že katalytické systémy použité podle vynálezu mají vyšší polymerační aktivitu a vedou ke vzniku práškového polymeru, jehož částice mají nižší kohezi.

P ř í k l a d 5

Příprava katalyzátoru 1 (příprava beta-typu chloridu titanitého)

Vzduch z reaktoru o objemu 1 litru se vytěsňuje argonem a do reaktoru se předloží 200 ml suchého hexanu a 50 ml chloridu titaničitého. Roztok se udržuje při teplotě -5°C . Pak se k roztoku přikape roztok 58 ml diethylaluminiumchloridu ve 150 ml suchého hexanu tak, aby se teplota reakčního systému udržela na -3°C nebo na teplotě nižší. Po přidání celého množství se směs ještě 30 minut míchá, pak se teplota zvýší na 70°C a v míchání se pokračuje další hodinu. Směs se nechá stát a pak se chlorid titanitý beta-typu oddělí od kapaliny a promyje třikrát 200 ml hexanu.

Příprava katalyzátoru 2 (příprava pevné látky zpracovávané Lewisovou zásadou)

31,2 g chloridu hlinitého beta-typu, připraveného způsobem uvedeným v souvislosti s přípravou katalyzátoru 1, se suspenduje ve 106,0 ml suchého hexanu a přidá se diisoamylether v takovém množství, aby na 1 mol chloridu titanitého beta-typu připadlo 1,2 molu diisoamyletheru, načež se směs 1 hodinu míchá při 40°C . Po reakci se kapalný supernatant z reakční směsi oddělí a zpracovaná pevná látka se třikrát promyje 100 ml hexanu a vysuší.

Příprava katalyzátoru 3

12,5 g pevné látky, získané podle odstavce příprava katalyzátoru 2, se přidá k roztoku 25,0 ml ethylaluminiumdichloridu v 37,5 g n-dekanu a směs se 2 hodiny zahřívá na 120°C . Po reakci se kapalina nad usazeninou oddělí. Látka na bázi chloridu titanitého se třikrát promyje 40 ml hexanu a vysuší. Takto získaná látka na bázi chloridu titanitého obsahuje 4,18 % hmotnostního hliníku a v jejím rentgenovém ohybovém diagramu je zřetelné maximum, odpovídající delta-typu chloridu titanitého.

Příprava katalyzátoru 4

9,2 g látky na bázi chloridu titanitého, získané podle odstavce "Příprava katalyzátoru 3", se suspenduje ve 46,0 ml hexanu a přidá se tetrachlormethan a diisoamylether v takovém množství, aby se dosáhlo molárního poměru látky na bázi chloridu titanitého : tetrachlormethan : diisoamylether 1:0,3:0,5 a směs se 2 hodiny zahřívá na 60°C . Kapalina stojící nad usazeninou se oddělí a zbývající pevná látka se třikrát promyje 40 ml hexanu. Získá se pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého. Tento katalyzátor je dále označován jako pevný katalyzátor na bázi chloridu titanitého III.

Bloková kopolymerace propylenu a ethylenu

Autokláv o objemu 200 l vybavený míchacím zařízením, se evakuuje a pak se do autoklávu natlačí propylen do tlaku 39,99 kPa a pak se tlak propylenu sníží na podtlak -66,65 kPa. Obě operace se třikrát opakují.

Pak se přidá 2,6 g pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého III a 51 g diethylaluminiumchloridu.

V prvním stupni se přidá 42,5 kg zkapalněného propylenu a polymerace ve zkapalněném propylenu se nechá probíhat v přítomnosti vodíku při 70 °C. Když vznikne 25,2 kg polymeru, odebere se malý vzorek polymeru pro stanovení limitního viskozitního čísla vyrobeného polymeru a nezreagovaný monomer v autoklávu se odpustí do přetlaku 0,2 MPa.

Ve druhém stupni se do reaktoru uvádí plyný ethylen a plyný propylen a přetlak se zvýší na 1 MPa. Polymerace se nechá probíhat v plynné fázi v přítomnosti vodíku při teplotě 70 °C. Když množství vyrobeného polymeru dosáhne 6,3 kg, zastaví se dodávka směsného monomerního plynu a nezreagované monomery se z autoklávu vypustí. Koncentrace ethylenu v autoklávu v druhém stupni je mezi 25,3 a 27,8 % mol, přičemž průměrná koncentrace ethylenu je 26,9 % mol.

Získaný polymer se převede do 200 l autoklávu, vybaveného míchacím zařízením, přidá se 180 g propylenoxidu a směs se 30 minut míchá při 60 °C, aby se deaktivovaly zbytky katalyzátoru obsažené v polymeru. Pak se polymer vysuší na bílý práškovitý polymer. K polymeru se přidá 0,1 % hmotnostního 2,6-di-terc.butyl-p-kresolu a 0,1 % hmotnostního stearanu vápenatého a směs se peletizuje. Pelety nevykazují žádné nežádoucí zbarvení. Struktura a fyzikální vlastnosti získaného polymeru jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Během tohoto pokusu nevznikly žádné obtíže s ucpáváním potrubí a pod. a když byl po polymeraci prohlédnut vnitřek autoklávu, nebyly v něm nalezeny ani usezeniny na stěnách ani aglomerovaný polymer.

Srovnávací příklad 4

Opakuje se postup uvedený v příkladu 5, s tím rozdílem, že se místo pevného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého III použije 8,5 g TiCl_3AA . Koncentrace ethylenu v druhém stupni je 25,4 až 27,6 % mol a průměrná koncentrace ethylenu v plynné fázi je 26,6 % mol. Polymer se zpracuje propylenoxidem jako v příkladu 5, ale přesto v něm zůstane velké množství zbytků katalyzátoru a pelety při výrobě zežloutnou. Proto se polymer podrobí zpracování směsí alkoholu a heptanu, aby se rozložil katalyzátor a extrahovaly zbytky katalyzátoru. Pak se polymer vysuší na bílý prášek. K prášku se přidá 0,1 % hmotnostního 2,6-di-terc.butyl-p-kresolu a 0,1 % hmotnostního stearanu vápenatého a polymer se peletizuje.

Během polymerace dochází k obtížím s regulací teploty. Při dopravě polymeru po vyjmutí z autoklávu dochází k ucpávání potrubí. Prohlídkou vnitřku reaktoru po polymeraci se zjistí, že na vnitřních stěnách a na míchadle se usadilo velké množství polymeru. Struktura a fyzikální vlastnosti získaného polymeru jsou uvedeny v tabulce 1 a 2. Ze srovnání příkladů s příklady provedení, co se týče fyzikálních vlastností blokových kopolymerů propylenu a ethylenu, je zřejmé, že kopolymery podle vynálezu mají lepší tepelnou odolnost a pevnost v ohybu než kopolymery získané podle srovnávacích příkladů.

T a b u l k a 1

	Obsah ethylenu (% hmotnostní)	Limitní viskozitní číslo(η) dl/g		Aktivita katalyzátoru g polymeru/g TiCl_3
		první stupeň	druhý stupeň	
Příklad 1	4,2	1,77	3,18	11 300
Příklad 2	4,1	1,80	3,17	11 200
Srovnávací příklad 1	3,8	1,76	3,03	3 200
Příklad 3	4,1	1,60	1,80	12 200
Srovnávací příklad 2	4,2	1,62	1,81	6 500
Příklad 5	9,6	1,76	2,99	12 100
Srovnávací příklad 4	9,5	1,76	2,96	3 700

T a b u l k a 2

	Index toku taveniny (g/10 min)	Vicatova teplota měknutí (°C)	Teplota křehnutí v ohybu (°C)	Mez pevnosti (MPa)	Rázová hou- ževnatost Izod (kJ/m ²) 20 °C -20 °C		Koheze Berve ^x prášku (g/cm ²)	Barva ^x
Příklad 1	2,8	76	-22	1 010	16,7	5,2	1,05	bílá
Příklad 2	2,4	79	-23	1 069	14,7	5,0	0,95	bílá
Srovnávací příklad 1	2,8	73	-21	892	17,7	5,8	3,76	žlutá
Příklad 3	7,5	77	-12	1 050	8,0	2,4	1,71	bílá
Srovnávací příklad 2	7,3	75	-13	1 040	8,2	2,5	1,80	světle žlutá
Příklad 5	2,5	69	-37	931	15,7	5,2	1,79	bílá
Srovnávací příklad 4	2,4	65	-37	824	16,7	5,4	4,21	žlutá

Poznámka: barva určována vizuálně.

Vynález byl konkrétně ilustrován na předcházejících příkladech provedení. Tyto příklady však mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezují. Do rozsahu vynálezu spadají všechny modifikace a změny, které jsou v jeho duchu a spadají do rozsahu zkušeností běžného odborníka.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby blokových kopolymerů propylenu a ethylenu, při kterém se v prvním stupni iniciuje polymerace samotného propylenu nebo jeho směsi s menším množstvím ethylenu, v podstatě v nepřítomnosti inertního rozpouštědla a pak se v polymeraci pokračuje v prostředí zkapalněného monomeru nebo v plynné fázi a potom se v druhém stupni nepravdělně kopolymeruje propylen a ethylen v prostředí zkapalněného monomeru nebo v plynné fázi nebo se polymeruje samotný ethylen v plynné fázi, vyznačený tím, že se jako katalytického systému při blokové kopolymeraci používá systému obsahujícího

A. pevný katalyzátor na bázi chloridu titaničitého, získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou a následující aktivací,

B. organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde představuje

R alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem obsahující 1 až 8 atomů uhlíku,

Y atom halogenu nebo atom vodíku nebo alkoxy skupinu a

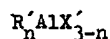
m číslo větší nebo rovné 2 a menší nebo rovné 3, a

popřípadě

C. donor elektronů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pevným katalyzátorem A je katalyzátor získaný reakcí složek a), b) nebo c), kde složkou

a) je redukovaný produkt získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde představuje

R' alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklickou skupinu nebo arylovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin obsahuje až 18 atomů uhlíku,

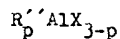
X' atom halogenu nebo atom vodíku a

n číslo větší nebo rovné 1 a menší nebo rovné 3,

složkou

b) je tepelně zpracovaná pevná látka získaná zahříváním redukovaného produktu a), popřípadě v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, na teplotu asi 50 až 120 °C, a složkou

c) je reakční produkt získaný další reakcí redukovaného produktu a) se sloučeninou hliníku obecného vzorce



kde představuje

R'' alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklickou skupinu nebo arylovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin obsahuje až 18 atomů uhlíku,

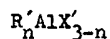
X atom halogenu a

p číslo větší nebo rovné 1 a menší než 1,5,

se směsí halogenu nebo sloučeniny halogenu a etheru.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pevným katalyzátorem A je katalyzátor získaný reakcí složek a') nebo b'), kde složkou

a') je redukovaný produkt získaný redukcí chloridu titaničitého organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde představuje

R' alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklickou skupinu nebo arylovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin obsahuje až 18 atomů uhlíku,

X' atom halogenu nebo atom vodíku a
 n číslo větší nebo rovné 1 a menší nebo rovné 3,
 a složkou

$b')$ je tepelně zpracovaná pevná látka získaná zahříváním redukováného produktu $a')$, popřípadě v přítomnosti inertního rozpouštědla, na teplotu 20 až 100 °C,

s etherem a následující reakcí pevné látky zpracované etherem s chloridem titaničitým.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že pevným katalyzátorem je katalyzátor podle bodu 3, který se nechá dále reagovat se směsí halogenu nebo sloučeniny halogenu a etheru.

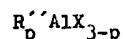
5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pevným katalyzátorem A je katalyzátor získaný redukcí chloridu titaničitého s organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde představuje

R' alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklickou skupinu, nebo aryllovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin obsahuje až 18 atomů uhlíku,
 X' představuje atom halogenu nebo atom vodíku a
 n číslo větší nebo rovné 1 a menší nebo rovné 3,

reakcí takto získaného redukováného produktu s etherem a pak reakcí pevné sloučeniny zpracované etherem se sloučeninou hliníku obecného vzorce



kde představuje

R'' alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem alicyklickou skupinu nebo aryllovou skupinu, přičemž každá z těchto skupin obsahuje až 18 atomů uhlíku,
 X atom halogenu a
 p číslo větší nebo rovné 1 a menší než 1,5,
 a následnou reakcí takto získané pevné látky s etherem nebo směsí halogenu nebo sloučeniny halogenu s etherem.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se složky B používá v koncentraci od 0,05 do 50 mmolů na mol monomeru.

7. Způsob podle bodu 6 vyznačený tím, že molární poměr složky B:A je 1:1 až 500:1.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že molární poměr složky C:A je 0,1:10.