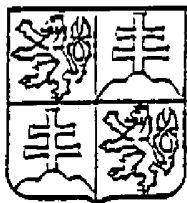


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00919-92

(13) A3

5(51) C 08 F 4/654
//C 08 F 10/00

(22) 26.03.92

(32) 27.03.91

(31) 91/000813

(33) IT

(40) 14.10.92

(71) HIMONT INCORPORATED, New Castle County, Delaware, US

(72) Morini Giampiero dr., Voghera (Pavia), IT
Albizzati Enrico, Arona (Novara), IT

(54) Komponenty a katalyzátory pro polymerizaci olefi
nu

(57) Katalyzátorové komponenty pro polymerizaci olefinu získané reakcí halogenidu nebo halogenalkoholatu čtyřmocného titanu a elektronodonorové sloučeniny s porézním polymerním nosičem, na kterém je uložen halogenid hořčnatý nebo sloučenina hořčíku, která neobsahuje Mg-C vazby a může být převedena na dihalogenid, vyznačené tím, že obsah hořčíku před a po reakci se sloučeninou titanu je v rozmezí od 6. do 12-% hmotnostních.

PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	URÁD PRŮMYSLU A OBCHODU	26. III. 1992	016710
--------------------------	-------------------------------	---------------	--------

Komponenty a katalyzátory pro polymerizaci olefinů

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátorových komponent pro polymerizaci a kopolymerizaci $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefinů, kde R je vodík nebo lineární nebo rozvětvená alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku nebo aryllová skupina, a katalyzátorů z nich získaných.

Dosavadní stav techniky

Příprava katalyzátorových komponent obsahujících halogenid titanu a halogenidy hořčíku, nanesením výše uvedených sloučenin titanu a hořčíku na oxidy kovu jako je silika nebo alumina nebo porézní polymerní nosiče jako jsou styren-divinylbenzenové pryskyřice, je známa.

Zejména britský patent GB-A-2 028 347 poučuje, že katalyzátorové komponenty nesené na inertních nosičích jako je silika a alumina se obvykle připravují pomocí impregnace těchto nosičů roztoky MgCl_2 , odpařením rozpouštědla a reakcí získaného tuhého produktu se sloučeninou přechodného kovu, zejména titanu. Maximální množství MgCl_2 uloženého na nosiči před reakcí se sloučeninou přechodného kovu je 75 % hmotnostních, což odpovídá přibližně 19 % hmotnostním Mg. V tomto případě účinnost katalyzátorů získaných z výše uvedených katalyzátorových komponent, ve vztahu k obsahu Mg, je taková, že vzrůstá s poklesem obsahu Mg a začíná klesat, když se obsah Mg sníží na hodnoty nižší než 2 % hmotnostní.

Maximální účinnost se získá při hodnotách Mg od 2 do 3 % hmotnostních a podle příkladů se rovná asi 5 000 g

polyethylenu/g katalyzátorové komponenty za hodinu a v ethylenové atmosféře. Vlivem nepřítomnosti elektron-donoru v nesené komponentě nejsou výše zmíněné katalyzátory vhodné pro získávání vysoce stereoregulárních alfa-olefinových polymerů.

Nesené katalyzátorové komponenty získané impregnací oxidu kovu jako je silika nebo alumina organokovovou hořečnatou sloučeninou zvolenou zejména z Mg-alkylových a Grignardových sloučenin a pak reakcí nosiče s titanhalogenidovou sloučeninou, jsou známy z britského patentu GB-A-1 306 044. Obsah Mg v nesené komponentě takto získané je asi 4 % hmotnostní, jak je zjevné z příkladů. Tyto katalyzátory se používají při polymerizaci ethylenu, kde jejich výtěžky však nejsou dostatečně vysoké /500 až 1400 g polymeru/g katalyzátorové komponenty/h, při práci s tlakem ethylenu 1 MPa/.

Z US patentu 4 263 168 je známo, že katalyzátorové komponenty pro polymerizaci propylenu a jiných alfa-olefinů se získají pomocí reakce oxidu kovu jako je silika nebo alumina, obsahujícího hydroxyly na povrchu, s Mg-organokovovou sloučeninou vzorce $MgR_{2-x}X_x$ /kde R je uhlovodíková skupina, X je halogen a x je číslo od 0,5 do 1,5/, a následnou reakcí s elektrondonorovou sloučeninou a chloridem titaničitým.

Organokovová hořečnatá sloučenina reaguje v molárním přebytku vzhledem k hydroxylovým skupinám, zatímco elektrondonorová sloučenina se použije v množstvích až do 1 molu na mol reagované hořečnaté sloučeniny, výhodně 0,5 až 0,8 molu. Reakce s $TiCl_4$ se provádí výhodně při použití přebytku $TiCl_4$.

Jako varianta může reagovat oxid kovu buď před nebo po reakci s elektrondonorovou sloučeninou, s halogenačním prostředkem v takovém množství, aby se dodal alespoň jeden atom halogenu na hydroxylovou skupinu. Halogenační prostředek může být přidán také během reakce s elektrondonorovou sloučeninou.

Obsah hořčíku v nesených sloučeninách popsaných v příkladech nepřevyšuje 7 %. Účinnost katalyzátorů získaných z výše zmíněných katalyzátorových komponent je však velmi nízká, to je řádově v desítkách gramů polypropylenu na gram katalyzátorové komponenty při okolním tlaku.

Katalyzátory na bázi halogenidu hořčíku neseného na porézních nosičích, které mají vysokou účinnost a stereospecifiku, nadto redukující obsah nežádoucích halogenovaných sloučenin, které zůstávají v polymeru by umožnily relativně jednoduchým způsobem řízení morfologie polymeru. Skutečně v moderních průmyslových postupech výroby polyolefinů existuje je potřeba katalyzátorů schopných produkovat polymer s řízenými morfologickými vlastnostmi /úzká distribuce velikosti částic a dostatečně vysoká objemová hmotnost/.

Publikovaná evropská patentová přihláška EP-A-344755 popisuje katalyzátorové komponenty získané uložením halogenidu hořečnatého nebo sloučenin hořčíku, které mohou být převedeny na dihalogeny, v polymerním porézním nosiči a pak reakcí tuhé látky s halogenidem titanu nebo halogenalkoholatem, případně v přítomnosti elektrondonorové sloučeniny. Obsah Mg v katalyzátorových komponentách popsaných v příkladech je nejvýše 5,16 % hmotnostních.

Účinnost takto získaných katalyzátorů nepřevyšuje 4000 g polymeru/g katalyzátorové komponenty v případě polymerizace propylenu, kde je obsah titanu v katalyzátorové

komponentě 2 až 3 % hmotnostní.

Tato polymerizace se provádí v provozu při asi 0,7 MPa propylenu.

Příklady také ukazují, že v katalyzátorové komponentě je poměr Ti/Mg, hmotnostně, v rozmezí od asi 0,4 do asi 0,8.

Dále publikovaná evropská patentová přihláška EP-A-0434082 popisuje katalyzátorové komponenty obsahující porézní oxid kovu /např. siliku nebo aluminu/, na kterém jsou neneseny halogenid hořečnatý, halogenid titanu nebo halogenalkoholat a elektrondonor vybraný z příslušných druhů etherů.

Příklady ukazují maximální výtěžky isotaktického polypropylenu asi 4 000 g/gram katalyzátorové komponenty pracující při asi 0,7 MPa propylenu, a výtěžek 14 000 g/g katalyzátorové komponenty při provozu v kapalném propylenu.

V tomto případě se vysoká účinnost dosahuje vlivem přítomnosti výše zmíněných etherů.

U katalyzátorových komponent z příkladů je obsah hořčíku nanejvýše 5,5 % hmotnostních, obsah titanu kolísá od asi 1,5 % do 2,5 % hmotnostních a hmotnostní poměr Ti/Mg kolísá od asi 0,3 do 0,7.

US-A-5 064 799 popisuje katalyzátorové komponenty získané z reakce halogenidu čtyřmocného titanu a elektrondonorové sloučeniny s tuhou látkou reakcí oxidu kovu obsahujícího hydroxylové skupiny na povrchu /jako je silika nebo aluminu/ s organokovovou hořečnatou sloučeninou vzorce $MgR_{2-x}X_x$, kde R je uhlovodíková skupina, X je halogen nebo OR nebo COX' skupina /kde X' je halogen/, a x je číslo od 0,5 do 1,5,

použitých v množstvích takových, aby nedošlo k redukci titanu během následné reakce tuhé látky s halogenidem titanu.

U katalyzátorových komponent z příkladů je maximální obsah hořčíku 10,65 % hmotnostních, obsah titanu od 2,5 do 5 % hmotnostních a hmotnostní poměr Ti/Mg je od asi 0,3 do 1,5. Maximální výtěžek isotaktického polypropylenu je asi 28 000 g/g katalyzátorové komponenty v kapalném propylenu.

Podstata vynálezu

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že je možné získat katalyzátory nesené na porézních polymerch, které jsou zvláště účinné při polymerizaci $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefinů, kde R je vodík nebo alkylová skupina s 1 až 6 uhlíky, nebo arylová skupina zejména fenyl, majících vysokou stereospecifitu a schopných tvorby polymeru s řízenou morfologií.

Tyto katalyzátory se připraví, jestliže se vyjde z katalyzátorových komponent, získaných reakcí halogenidu čtyřmocného titanu nebo halogenalkoholatu a elektrondonorové sloučeniny, s porézním polymerním nosičem, na kterém je uložen dihalogenid hořčíku nebo sloučenina hořčíku, která neobsahuje Mg-C vazby a může být převedena na dihalogeny.

Tyto katalyzátorové komponenty se vyznačují tím, že obsah hořčíku před reakcí se sloučeninou titanu a přítomný v konečné katalyzátorové složce po reakci se sloučeninou titanu je od 6% do 12 % hmotnostních s ohledem na hmotnost katalyzátorové složky.

Výkony těchto katalyzátorů jsou neočekávané, poněvadž vzhledem k dřívějším znalostem hemohlo být předvídáno, že maximální výkon, pokud jde o účinnost polymeru a morfologické vlastnosti, by mohl být získán s obsahem hořčíku od 6 do 12 % hmotnostních.

Výše uvedený výsledek je zvlášť neočekávaný, když se vezme v úvahu, že

1. s těmito obsahy hořčíku je obsah titanu reaktivně nízký a může být srovnán s tímto obsahem katalyzátorových komponent popsanych v evropské patentové přihlášce EP-A-344755 které jsou také nesený na porézních pryskyřicích;

2. navzdory nízkým hmotnostním poměrům Ti/Mg /zvlášť nižším než 0,25/ katalyzátorové komponenty tohoto vynálezu mohou dát výtěžky isotaktického polypropylenu značně vyšší, než výtěžky, které mohou být získány se všemi katalyzátorovými komponenty dříve popsány.

Podle tohoto vynálezu obsah Mg v porézním polymerním nosiči před reakcí se sloučeninami titanu je od 6 do 12 % hmotnostních a je výhodně volen tak, že má obsah sloučeniny Mg uložené na porézním nosiči odpovídající jako objem poréznosti počátečního polymerního nosiče. Obsahy sloučeniny Mg vyšší, než je porozita polymerního nosiče vytvářejí katalyzátory, které budou tvořit polymery se špatnými morfologickými vlastnostmi.

Hmotnostní poměr Ti:Mg je nižší než 0,25 a je výhodně od 0,22 do 0,05, molární poměr Ti:elektronodonorové sloučenině je od 0,3:1 až 3:1, výhodně je tento poměr roven 1.

Polymerní nosič má porozitu větší, než 0,5 ml/g, výhodně od 1 do 3 ml/g a rozdělení průměru jeho póru je takové,

že alespoň 70 % pórů má poloměr větší než 10 nm, výhodně od 15 do 35 nm, /přičemž tato určení se provádějí za použití BET způsobu absorpce dusíku/.

Měrný povrch /BET/ je obvykle mezi 30 až 1 000 m²/g. Polymerní nosič je výhodně ve formě mikrosferoidních částic, které mají průměr mezi 10 až 200 mikrometry.

Jakýkoli druh polymerního materiálu, který nereaguje s katalyzátorovou komponentou a může být získán ve formě částic s výše zmíněnou porozitou a rozdělením pórů, může být použit.

Výhodně se používají zejména zesíťené polymery, které se používají pro přípravu iontoměnných pryskyřic. Tyto polymery se získávají ze styrenových monomerů, jako je styren, ethylbenzen, vinyltoluen, methylstyren, a zesíťených monomerů, jako je divinylbenzen a divinyltoluen.

Způsoby pro přípravu částečně zesíťených kopolymerů jsou popsány ve zveřejněné přihlášce vynálezu EP-A-344755 /odpovídající US poř. č. 359234/.

Výhodné polymery jsou částečně zesíťené styren-divinylbenzenové kopolymery.

Příprava katalyzátorových komponent podle tohoto vynálezu se provádí suspendací nosiče polymerního nosiče v roztoku halogenidu hořečnatého nebo sloučeniny hořčíku, která může být převedena na dihalogenid a následným odpařením rozpouštědla nebo po kapkách přidáním halogenidu hořečnatého nebo hořečnaté sloučeniny ve formě roztoku k tuhé látce, dokud tuhá látka nezůstane plavat; tato operace se může opakovat několikrát.

Operační teplota je obvykle od 0 °C do 150 °C.

Impregnace polymerního nosiče se může také provádět ve fluidní vrstvě, kdy se nosič udržuje vždy ve vznosu.

Sloučeniny hořčíku, které mohou být použity, zahrnují alkyl-Mg-halogenidy, Mg-dialkyly, alkyl-Mg-alkoholaty, Mg-dialkoholaty, Mg-halogenalkoholaty, Mg-dikarboxylaty, Mg-halogenkarboxylaty a Mg-alkylkarbonaty.

Tyto sloučeniny jsou obvykle rozpuštěny v alifatických anebo aromatických uhlovodících nebo etherech.

Halogenidy hořčíku jsou obvykle rozpuštěny v alkoholech, etherech, ketonech a esterech.

Výhodné sloučeniny hořčíku jsou:

MgCl_2 , RMgCl , RMgBr , MgR_2 , $\text{Mg}(\text{OR}')_2$, ClMgOR' , BrMgOR' , $\text{Mg}(\text{OCOR})_2$, RMgOR a $\text{mMg}(\text{OR})_2 \cdot \text{pTi}(\text{OR})_4$, kde R je C_1 až C_{20} alkyl, C_{3-20} cykloalkyl nebo C_{6-20} aryl, R' má stejný význam jako R nebo je $-\text{Si}(\text{R})_3$, a m a p jsou čísla od 1 do 4.

Když tyto nosiče obsahují sloučeniny hořčíku, které jsou již halogenované nebo které neobsahují Mg-alkylové vazby /to je neobsahují Mg-C vazby/, získá se katalyzátorová komponenta reakcí tohoto nosiče s přebytkem halogenidu titanu nebo halogenalkoholatu, výhodně TiCl_4 , a s elektronodonorovou sloučeninou, přičemž se obvykle pracuje při teplotě od 0 °C do 135 °C. Horká tuhá látka se separuje od přebytku sloučeniny titanu a promyje pečlivě bezvodým hexanem nebo heptanem, dokud nezmizí ve filtrátu ionty chloru. Zpracování se sloučeninou titanu může být opakováno.

Když nosiče obsahují sloučeniny hořčíku s Mg-alkylovými vazbami, aby se získala vysoká účinnost katalyzátorů, je

nutno převést tyto katalyzátory před zpracováním se zvýše zmíněnou sloučeninou titanu, na halogenidy hořčíku nebo na sloučeniny hořčíku, které nemohou redukovat čtyřmocný titan, to je na sloučeniny, které neobsahují Mg-C vazby.

Sloučeniny, které mohou být použity pro tento účel jsou například HCl , Cl_2 , SiCl_4 a chlorsilany, HSiCl_3 , Al-alkylhalogenidy, voda, alkoholy, karboxylové kyseliny, ortho-estery, estery, aldehydy, ketony a oxid uhličitý. Mohou být použity ve stechiometrických množstvích nebo v přebytku s ohledem na Mg-alkylové vazby, při teplotě od 0°C do 150°C . Elektrondonorová sloučenina, která se použije při syntéze stereospecifických katalyzátorových komponent může být převezena do reakce před nebo po zpracování se sloučeninou titanu.

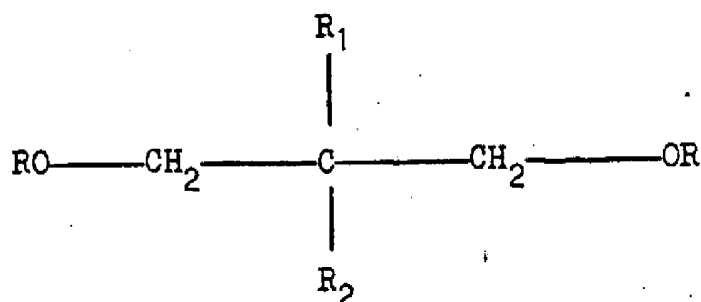
Jestliže se přivede do reakce potom, je vhodné provádět reakci z aromatického uhlovodíkového prostředí, jako je benzen nebo toluen nebo v halogenovaném uhlovodíku.

Nejlepších výsledků se však dosáhne, když se elektrondonorová sloučenina nechá reagovat před nebo současně jako sloučenina titanu. J

Jakákoliv elektrondonorová sloučenina, která může tvořit komplexy s halogenidy hořčíku a/nebo halogenidy čtyřmocného titanu, může být použita pro přípravu katalyzátorové komponenty tohoto vynálezu.

Příklady sloučenin, které mohou být použity, jsou ethery, estery, ketony, laktony a sloučeniny, obsahující atomy dusíku, fosforu a/nebo síry. Výhodné sloučeniny jsou estery bikarboxylových aromatických kyselin, jako je kyselina ftalová a estery kyseliny malonové, pivalové, ajantarové a uhličitě.

Ethery popsané v EP-A-361494 /což odpovídá US 4 971 937/, které mají následující vzorec, jsou zvláště vhodné:



kde R, R₁ a R₂ jsou totožné nebo rozdílné a představují nerozvětvený nebo rozvětvený C₁₋₁₈alkyl, C₃₋₁₈cykloalkyl, C₆₋₁₈aryl, C₇₋₁₈alkylaryl nebo arylalkyl, a

R₁ nebo R₂ mohou být také vodík. Zejména R je methyl a R₁ a R₂ jsou stejné nebo rozdílné a jsou ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, terc.butyl, neopentyl, isopentyl, fenyl, benzyl nebo cyklohexyl.

Reprezentativními příklady těchto etherů jsou:

2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan, 2,2-bis(cyklohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan a 2,2-bis(cyklohexyl)-1,3-dimethoxypropan.

Zvláštními příklady esterů jsou diisobutyl, dioktyl a difenylftalat, benzylbutylftalat, diisobutyl a diethylmalonat, ethylpivalat, ethylfenylkarbonat a difenylkarbonat.

Katalyzátorové komponenty tohoto vynálezu tvoří s Al-alkylovými sloučeninami výhodně Al-trialkylem, ~~výh~~ katalyzátory, které jsou vhodné pro polymerizaci CH₂=CHR olefinů, kde R je vodík nebo alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku nebo arylová skupina, zejména fenyl, a pro polymerizaci jejich směsí, případně obsahujících menší množství dienu.

Reprezentativními příklady Al-trialkylových sloučenin jsou Al-triethyl, Al-triisobutyl, Al-tri-n-butyl a lineární nebo cyklické sloučeniny obsahující 2 nebo více atomů uhlíku, které jsou můstkově vázány k atomům kyslíku, dusíku nebo skrze SO_4 a SO_3 skupiny. Dialkylhalogenidy hliníku mohou být také použity ve směsi s jiným Al-trialkylem. Al-alkylová sloučenina se použije v poměru Al:Ti obvykle v rozmezí od 1 do 1000.

Aby se zvýšila stereospecifika katalyzátoru, je často lepší použít společně s Al-alkylovou sloučeninou elektrondonor v množství obvykle 0,01 až 0,25 molů/mol Al-alkylové sloučeniny.

Elektrondonorová sloučenina je výhodně zvolena mezi ethery, estery, sloučeninami křemíku, které obsahují alespoň Si-OR vazbu /R je uhlovodíková skupina/ a 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu.

Když tuhá katalyzátorová komponenta obsahuje ester nebo bikarboxylovou aromatickou kyselinu jako je kyselina ftalová nebo ester kyseliny malonové, maleinové, pikolinové, jantarové nebo uhličitě, může být elektrondonorová sloučenina, která má být použita společně s Al-alkylovou sloučeninou, výhodně zvolena ze sloučenin křemíku, obsahujících alespoň Si-OR vazbu.

Příklady těchto sloučenin křemíku jsou: fenyltriethoxysilan, difenylmethoxysilan, dicyklopentyldimethoxysilan, methyl-terc.butyldimethoxysilan, methylcyklohexyldimethoxysilan, di-terc.butyldimethoxysilan, isopropyl-terc.-butyldimethoxysilan.

Když je v katalyzátorové komponentě ether zvolený z etherů popsaných v EP-A-361494, je stereospecifita

katalyzátoru dost vysoká, aby se nevyžadovala elektron-donorová sloučenina spolu s Al-alkylem.

Polymerizace olefinů se provádí známými způsoby při nichž se pracuje v kapalně fázi s kapalným monomerm nebo v roztoku monomeru v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v plynné fázi nebo dokonce při kombinaci polymerizace v kapalně a plynné fázi.

Polymerizační teplota je obvykle od 0 °C do 150 °C, výhodně od 60 °C do 100 °C, přičemž se pracuje při atmosférickém tlaku nebo tlaku vyšším.

Katalyzátory tohoto vynálezu se používají jak při homopolymerizaci tak kopolymerizaci olefinů. V případě kopolymerů se katalyzátory používají například pro přípravu neuspořádané krystalických kopolymerů propylenu s menšími podíly ethylenu a případně butenu a vyšších alfa-olefinů nebo elastomerních ethylenových kopolymerů případně obsahujících menší podíly dienu /například butadienu nebo hexadienu-1,4/.

Katalyzátory tohoto vynálezu mohou být také použity při postupné polymerizaci propylenu a směsí propylenu s ethylenem a/nebo butenem a vyššími alfa-olefiny, aby se vytvořil houževnatý polypropylen.

Před polymerizací může být katalyzátor předem kontaktován s malými množstvími olefinového monomeru /předpolymerizace/ buď v suspenzi jako-je v uhlovodíkovém rozpouštědle /jako je hexan nebo heptan/ a polymerizací při teplotě od teploty místnosti do 60 °C, čímž se vyrobí polymery v množstvích, které jsou 0,5 až 3 násobkem hmotnosti tuhé katalyzátorové komponenty, nebo v kapalném monomerm, čímž se

vytvoří v tomto případě až 1 000 g polymeru na gram tuhé komponenty.

Následující příklady jsou uvedeny pro znázornění tohoto vynálezu bez toho, aby ho nějak omezily.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

1-A Syntéza styren-divinylbenzenové pryskyřice

Do 2litrového reaktoru se zavede suspenzní systém sestávající z destilované vody /450 ml/ a 5%ního vodného roztoku uvedeného na pH 7 s NaOH z ROAGITu S, vyráběného firmou Rohm a Haas /16,2 ml/, bělicí hlínky /PROLIT C10 od firmy Caffaro S.p.A./ /2,25 g/ a NaCl/0,45 g/

Směs se míchá při teplotě místnosti po dobu 30 minut a pak se zavede monomerní systém připravený odděleně a sestávající ze 100 g styrenu, 67,5 g divinylbenzenu /50 %/ v toluenu /225 ml/ a n-oktanu /75 ml/ obsahujícího 3 g benzoylperoxidu. Polymerizace se provádí za míchání /350 otáček za minutu/ po dobu 10 hodin při teplotě 80 °C.

Takto získaný kuličkovitý kopolymer se oddělí odstředěním a promyje opakovaně vodou. Pak se vysuší a extrahuje po dobu 24 hodin acetonem a pak po vysušení po dobu 24 hodin ethanolem a po dalším vysušení heptanovým roztokem 1M AlEt₃, to se promyje heptanem a vakuově vysuší.

Tak se získá pryskyřice s měrným povrchem $376 \text{ m}^2/\text{g}$ a s porozitou $2,51 \text{ ml/g}$ /měřeno v dusíku způsobem BET/. 4-

1-B/ Impregnace pryskyřice butylmagnesiumchloridem /BuMgCl/

Do 250 ml trubkového reaktoru vybaveného porézní dnovou přepážkou předběžně vypláchnutého bezvodým dusíkem skrze tuto přepážku, se zavede 2,5 g pryskyřice při okolní teplotě a za proudu dusíku. Pak se přikape 25 ml roztoku BuMgCl 1M v tetrahydrofuranu /THF/, přičemž se udržuje pryskyřice suspendovaná proudem dusíku, který brání tvorbě aglomerátů.

Když se skončí impregnace, je obsah hořčíku v pryskyřici 7,6 % hmotnostních.

1-C/ Reakce mezi naneseným BuMgCl a ethanolem /EtOH/

Pryskyřice impregnovaná BuMgCl se zpracuje ve stejném reaktoru, který byl popsán výše, 20 ml THF roztoku obsahujícího EtOH v ekvimolekulárním množství s ohledem na uložený BuMgCl. Obsah hořčíku výsledného produktu je 7,9 %.

1-D/ Titanace uložené pryskyřice

Produkt připravený v 1-C/ se pomalu přidá pod dusíkovou atmosférou za míchání a při teplotě místnosti do 100 ml TiCl_4 . Pak se přidá 2-isoamyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan v množství rovném $1/3$ molu s ohledem na uložený Mg, zahřívá se při 100°C a nechá se reagovat při této teplotě po dobu 2 hodin.

Produkt se pak zfiltruje za horka, přidá se dalších 100 ml TiCl_4 a zpracování se opakuje při 100°C po dobu 4 2 hodin. Po skončení se za horka zfiltruje a promyje bezvodým n-heptanem 2 x při 90°C a třikrát při teplotě místnosti.

Složení katalyzátorové komponenty takto získané se uvádí v tabulce 1.

Příklady 2 až 6

Použije se postup a složky z příkladu 1 s výjimkou, že se použijí sloučeniny rozdílné od ethanolu, aby se provedly úpravy popsané v 1-C/. Použité sloučeniny a složení tuhých katalyzátorových komponent takto získaných jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 7

Použijí se postup a složky z příkladu 1 s výjimkou toho, že se použije přebytek plynné chlorovodkové kyseliny při 1-C/ zpracování místo EtOH , přičemž tato kyselina se probublává přímo do trubkového reaktoru. Složení tuhé katalyzátorové komponenty, která se takto získá, je uvedeno v tab. 1.

Příklad 8

Použije se postup a složky z příkladu 7 s výjimkou toho, že se použije přebytek oxidu uhličitého místo kyseliny chlorovodkové. Složení tuhé katalyzátorové komponenty takto získané je uvedeno v tabulce 1.

Příklad 9

2,5 g pryskyřice získané v příkladu 1-A/ se suspenduje ve 20 ml EtOH v rotavaporové baňce a míchá se pod inertní atmosférou při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny. Pak se EtOH oddestiluje za vakua, čímž se získá tekoucí produkt; obsah absorbovaného EtOH ve výše zmíněném produktu se rovná 56 % hmotnostním.

Impregnovaná pryskyřice se zavede do trubkového reaktoru, popsaného v příkladu 1, pak se nakape roztok BuMgCl 1 M v THF ve stechiometrickém množství s ohledem na EtOH. Obsah hořčíku v impregnované pryskyřici je 9,5 % hmotnostních. Titanace se provede jak je popsáno v 1-D. Složení tuhé katalyzátorové složky takto získané je uvedeno v tabulce 2.

Příklad 10

Použije se postup a složky z příkladu 9 s výjimkou toho, že se absorbovaný EtOH odstraní zahřátím, dokud není obsah EtOH roven 30 % hmotnostním. Složení tuhé katalyzátorové komponenty takto získané je uvedeno v taulce 2.

Příklad 11

22,5 ml BuMgCl 1M roztoku v THF se zavede při teplotě místnosti pod inertní atmosférou do rotavaporové baňky, pak se pomalu přidá stechiometrické množství EtOH vzhledem k BuMgCl, za míchání.

Pak se do roztoku takto získaného suspenduje 2,5 g pryskyřice, připravené v příkladu 1-A/ a míchá se po dobu 30 minut a THF se odpařuje, dokud se nezíská tekoucí tuhý produkt, který má obsah hořčíku 7,1 % hmostnostních.

Impregnovaná pryskyřice se titanatuje, jak je popsáno v příkladu 1-D/. Složení tuhé katalyzátorové komponenty takto získané je uvedeno v tabulce 2.

Příklad 12

2 g pryskyřice připravené v příkladu 1-A/ se suspenduje při teplotě místnosti pod inertní atmosférou v rotavaporové baňce do roztoku obsahujícího 1,9 g MgCl_2 v 70 ml tetrahydrofuranu /THF/. Míchá se po dobu 1 hodiny a THF se pak odpaří, dokud se nezíská tekoucí tuhý produkt, který má obsah hořčíku 6,8 % hmotnostních.

Impregnovaná pryskyřice se titanatuje, jak je popsáno v příkladu 1-D/. Složení tuhé katalyzátorové komponenty takto získané je uvedeno v tabulce 2.

Příklad 13

Použije se postup a složky z příkladu 12 s výjimkou toho, že se použije 20 ml n-heptanového roztoku obsahujícího 6,12 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ a 2,5 $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ aduktu místo MgCl_2 v THF. Získaná tuhá látka má obsah hořčíku 6,0 % hmotnostních. Impregnovaná pryskyřice se titanatuje jak je popsáno v příkladu 1-D/. Složení tuhé katalyzátorové komponenty, která byla takto získána, je uvedeno v tabulce 2.

Příklad 14

5,5 g pryskyřice připravené v příkladu 1-A/ se zavěde při teplotě místnosti a v inertní atmosféře do 100 ml baňky vybavené kapačkou a mechanickým míchadlem, pak se nakaře pomalu 9,7 ml MgCl_2 roztoku v EtOH /koncentrace 150g/l/

do baňky za míchání.

Rozpouštědlo se odpaří, pak se nakape a odpaří ještě dvakrát: získá se 11,5 g tuhého produktu obsahujícího 4,35 g MgCl_2 , což odpovídá obsahu hořčíku 9,6 % hmotných.

Impregnovaná pryskyřice se titanatuje jako v příkladu 1-D/. Složení takto získané tuhé katalyzátorové komponenty je uvedeno v tabulce 2.

Příklad 15

Použijí se postup a složky z příkladu 1 s výjimkou toho, že namísto DMP se použije diisobutylftalat /DIBF/ v molárním poměru 1:3 vzhledem k uloženému Mg při titanaci popsané v 1-D/. Složení takto získané tuhé katalyzátorové komponenty je popsáno v tabulce 2.

Srovnávací příklad 1

Za použití reaktoru popsaného v příkladu 1 se zpracuje 2,5 g připravené pryskyřice v příkladu 1-A/ vlhkým dusíkem, dokud se nezíská obsah vody 3,5 % hmotnostního. Pak se impregnovaná pryskyřice zpracuje ekvimolárním množstvím 1 M BuMgCl v THF s ohledem na vodu a titanatuje se jako v příkladu 1-D/.

Složení takto získané tuhé katalyzátorové složky je uvedeno v tabulce 2.

Srovnávací příklad 2

Postup a složky z příkladu 1 s výjimkou toho, že 2,5 g připravené pryskyřice v 1-A/ se impregnují v 6 ml BuMgCl 1 M roztoku v THF.

Složení tuhé katalyzátorové komponenty je uvedeno v příkladu 2.

Srovnávací příklad 3

Použijí se postup a složky z příkladu 2 s výjimkou toho, že se použije DIBF místo DMP při titanaci. Složení takto získané tuhé katalyzátorové komponenty je uvedeno v tabulce 2.

Příklady 16 až 30 a srovnávací příklady 4 až 6.
/Polymerizace propylenu/

Metoda A

Do 2 000 ml autoklávu z koroziivzdorné oceli vybaveného kotvovým míchadlem se zavede za vakua při teplotě 20 °C 20 ml heptanové suspenze obsahující příslušné množství katalyzátorové komponenty, 5 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 800 ml vodíku a 500 g propylenu. Obsah se zahřeje při 70 °C a polymerizuje po dobu 3 hodin. Získaný polymer se vysuší a extrahuje pomocí vařícího heptanu pro určení isotaktického indexu.

Metoda B

Postup a složky z metody A se znovu použijí s výjimkou toho, že se přidá 0,25 mmol difenyldimethoxysilanu /DPMS/ a 5 mmol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ do heptanové suspenze obsahující katalyzátorovou komponentu.

Způsob a použité katalyzátory, výsledky polymerizace a vlastnosti získaných polymerů jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 31

/Polymerizace ethylenu/

Suspenze obsahující 1000 ml bezvodého heptanu, 5 mmol $\text{Al}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$ a 52 mg katalyzátorové komponenty připravené v příkladu 1 se zavede za vakua při teplotě 65°C do autoklávu použitého v příkladech 16 až 30, 0,4 MPa vodíku a ethylenu se zavede až do celkového tlaku 1,1 MPa. Obsah se polymerizuje při 70°C po dobu 2 hodin, přičemž se dávkuje kontinuálně monomer, aby se udržel konstantní tlak.

Po filtraci a vysušení se izoluje 245 g polymeru a získá se výtěžek 4700 g polyethylenu/g katalyzátorové komponenty s vnitřní viskozitou 1,9 dl/g a F/E stupňového poměru 30 /MIE a MIF jsou určeny podle ASTM D-1238/.

Tabulka 1
Složení katalyzátorové komponenty

Příklad	Reagencie použitá při zpracování C	Mg	Ti	Ti/Mg	DMP
		hmotn. %	hmotn. %		hmotn. %
1	ethanol	8,8	1,6	0,18	12,6
2	kyselina octová	8,8	1,1	0,12	11
3	trimethylorthoformiat	9,0	1,6	0,17	11,0
4	methylethylketon	8,5	1,8	0,21	10,1
5	ethylacetat	8,3	1,5	0,18	12,0
6	voda	9,8	1,7	0,17	9,2
7	kyselina chlorovodíková	11,7	1,9	0,16	10,5
8	oxid uhličitý	11,8	1,6	0,13	13,4

Tabulka 2

Složení katalyzátorové komponenty

Příklad číslo	Mg hmotn. %	Ti hmotn. %	Ti/Mg	DMP hmotn. %	DIBF hmotnostní %
9	10,9	2,0	0,18	17,6	--
10	8,7	1,8	0,21	7,4	--
11	8,5	1,4	0,16	13,9	--
12	8,8	1,5	0,17	9,6	--
13	10,3	2,0	0,19	19,7	--
14	9,7	1,4	0,14	13,1	--
15	8,6	1,8	0,21	--	13,6
1 srovnávací	3,2	0,8	0,25	2,3	--
2 srovnávací	3,6	0,9	0,25	2,4	--
3 srovnávací	3,8	1,0	0,26	--	2,8

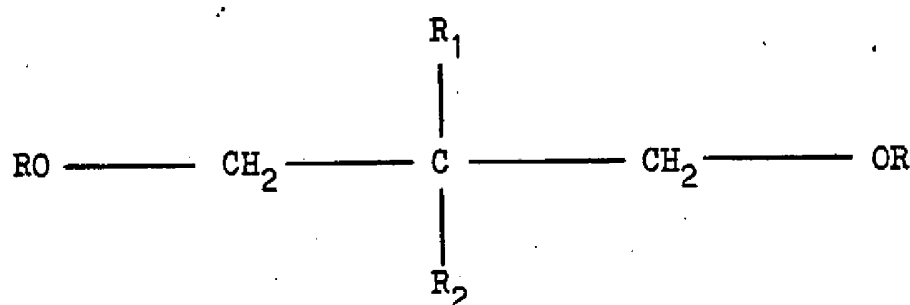
Tabulka 3

Příkl. číslo	katalyz. příkl.	srovn. (mg)	způsob	výtěžek gPP/g	I.I. %	(η) dl/g	objem hmotnost
16	1	(8,4)	A	26800	98,2	3,75	0,39
17	2	(14)	A	15000	94,1	2,62	0,42
18	3	(13,5)	A	17000	96,6	2,67	0,44
19	4	(11)	A	22700	92,6	2,73	0,38
20	5	(9)	A	24300	97,4	3,27	0,41
21	6	(7,3)	A	31500	91,7	1,90	0,41
22	7	(10)	A	22000	97,8	2,55	0,40
23	8	(12,9)	A	19300	98,4	3,89	0,39
24	9	(6,1)	A	36000	98,9	2,59	0,36
25	10	(10,4)	A	21600	97,1	3,02	0,41
26	11	(10,2)	A	21500	98,2	2,57	0,40
27	12	/11)	A	19000	98,2	2,59	0,35
28	13	(6)	A	38000	98,1	3,05	0,36
29	14	(13)	A	16000	98,3	2,66	0,39
30	15	(17,8)	B	14000	97,3	2,72	0,43
4 srovn.	1 srovn.	(27,8)	A	7900	97,8	3,30	0,40
5 srovn.	2 srovn.	(23,3)	A	9000	98,4	3,45	0,40
6 srovn.	3 srovn.	(33)	B	6000	97,4	2,80	0,41

PRÍL.	ÚŘAD PRO VYHÁLEŽY A OBJEVY	26 III 92	016710
-------	----------------------------------	-----------	--------

1. Katalyzátorová komponenta pro polymerizaci olefinů získaná reakcí halogenidu nebo halogenalkoholatu čtyřmocného titanu a elektrondonorové sloučeniny s porézním polymerním nosičem o porozitě vyšší než $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, na kterém je uložen halogenid hořečnatý nebo sloučenina hořčíku, která je prosta Mg-C vazeb a může být převedena na tento halogenid, vyznačená tím, že množství hořčíku uloženého na porézním polymerním nosiči před reakcí se sloučeninou titanu a přítomného v konečné katalyzátorové komponentě po reakci se sloučeninou titanu, je od 6 do 12 % hmotnostních vzhledem k hmotnosti katalyzátorové komponenty.

2. Katalyzátorová komponenta podle bodu 1 vyznačená tím, že sloučeninou titanu je chlorid titaničitý TiCl_4 a elektrondonorovou sloučeninou je sloučenina vybraná z dietherů obecného vzorce



kde R, R_1 a R_2 jsou stejné nebo rozdílné a jsou C_1 až C_{18} nerozvětvený nebo rozvětvený alkyl, C_3 až C_{18} cykloalkyl, C_6 až C_{18} aryl, C_7 až C_{18} alkylaryl nebo arylalkyl.

a R_1 nebo R_2 mohou být také vodík.

3. Katalyzátorová komponenta podle bodu 2 vyznačená tím, že R je methyl a R_1 a R_2 jsou stejné nebo rozdílné a jsou ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, terc.butyl, neopentyl, isopentyl, fenyl, benzyl nebo cyklohexyl.

4. Katalyzátorová komponenta podle bodu 2 vyznačená tím, že hmotnostní poměr $Ti : Mg$ je menší než 0,25 a molární poměr $Ti : \text{elektrondonorové sloučenině}$ je od 0,3 : 1 do 3 : 1.

5. Katalyzátorová komponenta podle bodu 3 vyznačená tím, že hmotnostní poměr $Ti : Mg$ je menší než 0,25 a molární poměr $Ti : \text{dietheru}$ je od 0,3 : 1 až 3 : 1.

6. Katalyzátorová komponenta podle bodu 1 vyznačená tím, že porézní polymerní nosič má porozitu od 1 do 3 ml/g a poloměr alespoň 70 % pórů je větší než 10 nanometrů.

Zastupuje: JUDr. Miloš Všecká