



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.06.1971 (P. 148813)

Pierwszeństwo: 15.06.1970 Japonia
17.07.1970

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.09.1976

MKP B01j 11/84
C08f 1/28

Int. Cl.² C08F 4/64

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Mitsui Petrochemical Industries Ltd., Tokio
(Japonia)

Sposób wytwarzania katalizatora procesu polimeryzacji lub kopolimeryzacji α -olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora procesu polimeryzacji lub kopolimeryzacji α -olefin przez mieszanie składnika zawierającego trójdychlorek tytanu ze związkiem glikoorganicznym.

Wiadomo, że do wytwarzania stereoregularnych polimerów α -olefin stosuje się katalizatory Zieglera-Natta, składające się zwykle z halogenku tytanu i trójetylloglinu lub halogenku dwuetylloglinu. Jednakże przy stosowaniu tych katalizatorów oprócz polimeru stereoregularnego otrzymuje się również znaczne ilości bezużytecznego polimeru bezpostaciowego. Wynalazek ma za zadanie umożliwić prowadzenie procesu polimeryzacji lub kopolimeryzacji α -olefin tak, aby nie tylko zmniejszyć ilość polimerów bezpostaciowych, jakie powstają przy stosowaniu znanych katalizatorów, ale również zwiększyć ilość krystalicznego polimeru wytworzonego na jednostkę katalizatora.

Sposób według wynalazku polega na tym, że proces polimeryzacji lub kopolimeryzacji α -olefin prowadzi się w obecności katalizatora, który otrzymuje się przez mieszanie składnika (A) zawierającego trójdychlorek tytanu z drugim składnikiem (B), będącym organicznym związkiem glinu, przy czym z tych składników wytwarza się w ten sposób, że czterochlorek tytanu redukuje się za pomocą metalicznego glinu i otrzymany preparat trójdychloru tytanu zawierający glin rozdrabnia się bez dodatku rozpuszczalnika i bez dodatku trójdychloru

2

glinu lub trójdychloru antymonu tak długo, aż na drodze dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej stwierdzi się zanik kryształów α - lub γ -trójdychloru tytanu, po czym otrzymany produkt ekstrahuje się mieszaniną rozpuszczalników, zawierającą obojętny rozpuszczalnik organiczny, taki jak węglowodór aromatyczny, alifatyczny lub alicykliczny, ewentualnie chlorowcowany, albo dwusiarczek węgla i co najmniej jeden organiczny rozpuszczalnik zawierający tlen, azot lub krzem. Jako rozpuszczalnik organiczny zawierający tlen stosuje się eter alifatyczny, lub aromatyczny, ester alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego, alifatyczny lub aromatyczny kwas karboksylowy, halogenek alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego, keton alifatyczny lub aromatyczny lub fenol. Jako organiczny związek zawierający azot stosuje się heterocykliczny związek azotowy, alifatyczną lub aromatyczną aminę drugorzędową lub trzeciorzędową, aromatyczny nityl, aromatyczny izocyjanian lub aromatyczny związek azotowy, a jako organiczny rozpuszczalnik zawierający krzem, stosuje taki jak czterowęglowodorosilan, organowodorosilan, organochlorowcosilan, alkoksylsilan, aryloksylsilan, karboksylan silanolu, siloksan o łańcuchu prostym, cykliczny polisiloksan, aminosilan, silazan lub izocyjanian silanu. Wyekstrahowany produkt oddziela się od mieszaniny rozpuszczalników w znany sposób i stosuje jako składnik katalizatora.

Jako pierwszy z wymienionych wyżej składników mieszaniny rozpuszczalników stosowanej do ekstrakcji, to jest jako obojętny rozpuszczalnik organiczny, stosuje się na przykład nasycone węglowodory alifatyczne o 3—20 atomach węgla, takie jak propan, butan, pentan, heksan, 3-metylopentan, 2,3-dwumetylobutan, n-heptan, 2-metyloheksan, n-oktan, izooktan, n-dekan, n-dodekan, heptadekan, n-ejkozan i nafta, węglowodory alicykliczne o 3—18 atomach węgla, takie jak cyklopropan, cyklobutan, cyklopentan, cykloheksan, cykloheptan, cyklooktan, dwucykloheksan, metylocyklopropan, etylocyklobutan, metylocykloheksan, czterometylocykloheksan, etylcykloheptan, cyklobuten, 1-metylocyklobuten, cyklopenten, 1,5-dwumetylocykloheksen, 1-metylocyklookten, cyklononen, norbornan, norbornen, dekalina, 9-metylo-dekalina, cyklounden, dziesięciowodoroacenaften, perhydrofenantren, perhydroantracen, perhydrotrójfenylen, spiro-(2,2)-heptan i spiro-(2,4)-heptan, węglowodory aromatyczne o 6—20 atomach węgla, ewentualnie podstawione rodnikami alkilowymi o 1—20 atomach węgla, rodnikami aralkilowymi o 7—15 atomach węgla lub rodnikami aryłowymi o 6—8 atomach węgla, takie jak benzen, toluen, ksylen, etylobenzen, kumen, etylotoluenu, trójmetylobenzen, czterometylobenzen, sześciometylobenzen, 1,2,4,5 - czteroizopropyllobenzen, cymen, dwufenyl, dwufenylometan, dwufenyloetan, trójfenyloetan, naftalen, α -metylnaftalen, β -metylnaftalen, 2,6-dwumetylnaftalen, i 1-(n-dodecylo)-naftalen, węglowodory cykliczne i acykliczne o 2—20, a zwłaszcza o 3—18 atomach węgla, zawierające podwójne wiązanie etylenowe, takie jak etylen, propylen, buten-1, izobuten, buten-2, heksen-1, okten-1, 3,3-dwumetylobuten-1, 4-metylopenten-1, nonen-1, oktadecen, ejkozen, winylocyklopropan, winylocyklopropen, winylocykloheksan, winylocykloheksen, 1-etylideno-3-metylocykloheksan, styren, stilben, winylnaftalen, trójfenylostyren, α -metylostyren, allilobenzen i winyloantracen, halogenki nasyconych węglowodorów alifatycznych o 1—20 atomach węgla, takie jak jodek metylu, chlorek etylu, bromek etylu, jodek etylu, fluorek butylu, chlorek n-butylu, bromek n-butylu, jodek n-butylu, fluorek heksylu, bromek oktylu, jodek n-nonylu, chlorek cetylu, chlorek metylenu, bromek metylenu, jodek metylenu, fluorobromometan, chlorek etylidenu, bromek etylidenu, jodek etylidenu, chlorek propylidenu, dwuchlorek etylenu, dwubromek etylenu, dwujodek etylenu, chlorek propylenu, bromek trójmetylenu, chlorek ośmiometylenu, chloroform, jodoform, czterochlorek węgla, sym-czterochloroetan, pięciochloroetan, sześciochloroetan, sześciobromoetan, dwufluorodwuchlorometan i fluoroform, halogenki nienasyconych węglowodorów alifatycznych o 2—20 atomach węgla, takie jak chlorek winylu, bromek winylu, chlorek, bromek lub jodek allilu, chlorek lub jodek izopropenyli, 1,2-dwuchloroetylen, 1,2-dwubromoetylen, 1,2-dwujodoetylen, 1,1-dwuchloroetylen, 1,1-dwufluoroetylen, trójchloroetylen, czterochloroetylen, 2,5-dwubromo-2,5-dwumetyloheksen-3, 15-bromopentadecent-1, i 14-bromo-2,6-dwumetylotetradecen-2, jak również chlorowcowane węglowodory

aromatyczne o 6—16 atomach węgla, takie jak chlorobenzen, bromobenzen, jodobenzen, fluorobenzen, o-, m- i p-dwuchlorobenzen, o-, m- i p-dwubromobenzen, o-, m- i p- dwujodobenzen, 1,2,4,5-czterochlorobenzen, sześciochlorobenzen, pięciobromobenzen, 2-fluoro-1-chlorobenzen, 4-bromo-1-jodobenzen, o-, m- i p-fluorotoluen, o-, m- i p-bromotoluen, 2-chloro-m-ksylen, 1,2,4,5-czterometylo-3-chlorobenzen, amylo-4-bromobenzen, chlorek benzylu, chlorek benzylidenu, 1-chloronaftalen, 1-bromonaftalen, 1-fluoronaftalen, 5-chlorotetralina, 2-bromodwuwodronaftalen, 1,2,3,4,5,8-sześciochlorotetralina, 1-chloro-2-metylnaftalen, 1-chloro-2-fenylnaftalen, 1-chloro-(4-chlorometylo)-naftalen, 1,4-dwuchloronaftalen, 2,4-dwubromo-1-chloronaftalen, 1,3,6,7-czterobromonaftalen, ośmiochloronaftalen, 2-chloroantracen, 1-chloroantracen, 2,3-dwubromoantracen i 1,9,10-trójchloroantracen.

Jako rozpuszczalniki zawierające tlen (2i) stosuje się np. nasycone monoetery alifatyczne zawierające rodniki alkilowe lub chlorowcoalkilowe o 2—32 atomach węgla, takie jak eter dwumetylowy, dwuetylowy, dwu-n-propylowy, dwuizopropylowy, dwu-n-butylowy, dwuizobutylowy, metyloetylowy, metylo-n-butylowy, n-butylu-n-pentylowy, dwuoktylowy, izoamyloacetylowy, dwuacetylowy, 2,2'-dwubromodwuetylowy i 2,2'-dwuchlorodwuetylowy, etery alifatyczne o 3—20 atomach węgla mające co najmniej jeden nienasycony alifatyczny rodnik węglowodorowy, takie jak 2-metoksybuten, eter metyloetakrylowy, alliloetylowy, allilobutylowy, 2-etoksypropen, 6-metoksyheksen-1, eter winyloetylowy, metylowinyliowy, 1-metoksyokten-2, eter undecenyluetylowy i eter dwundecenyluetylowy, etery aromatyczne o 7—16 atomach węgla, zawierające nasycone rodniki alkilowe lub aryłowe, takie jak anizol, fenetol, eter izopropylufenyloowy, tolilometylowy, dwufenyloowy, dwutolilowy, dwumetoksybenzen, 1-etoksynaftalen i 1-fenoksynaftalen, chlorowcowane monoetery lub dwuetery o 7—16 atomach węgla zawierające co najmniej jeden rodnik aromatyczny, korzystnie o 7—16 atomach węgla, takie jak chloroanizol, bromoanizol, eter 4,4'-dwubromofenyloowy, 2,4-dwuchloroanizol, 3,5-dwubromoanizol, 2,6-dwujodoanizol, 2,3,5-trójchloroanizol, i brozofenetol, estry alkilowe alifatycznych kwasów monokarboksylowych, mające w grupie acylowej 1—21 atomów węgla i w grupie estrowej 1—16 atomów węgla, takie jak mrówczan metylu, etylu lub butylu, octan etylu, n-butylu, II-rzęd. butylu lub oktylu, maślan butylu, kapronian metylu, kaprylan metylu, laurynian etylu, palmitynian metylu, stearynian etylu i palmitynian cetylu, estry nasyconych alifatycznych kwasów monokarboksylowych, w których grupa acylowa ma 1—8 atomów węgla, z nienasyconymi alkoholami alifatycznymi o 2—12 atomach węgla, takie jak octan winylu, octan allilu, octan propenyli, octan undecenylu lub propionian heksenylu, estry nienasyconych alifatycznych kwasów monokarboksylowych, w których grupa acylowa ma 2—12 atomów węgla, z nasyconymi alkoholami alifatycznymi o 1—10 atomach węgla lub z nienasyconymi alkoholami alifatycznymi o 2—10 atomach węgla, takie jak akrylan metylu, n-amylu lub n-decyli, krotonian

etylu, izokrotonian metylu, metakrylan metylu, metakrylan n-butyłu, undecylenian metylu, ester metylowy kwasu 3-metylo-13-tetradecenowego, akrylan fenylu i undecylenian winylu, estry aromatycznych kwasów manokarboksylowych, w których grupa acylowa 7—18 atomów węgla, z alkanolami o 1—20 atomach węgla, takie jak benzoesan metylu, etylu, butylu, n-propylu, izopropylu, II-rzęd. butylu, n-amylu, izoamylu, neopentylu, o- lub p-toluilan etylu, o-, m- lub p-toluilan butylu, ester etylowy kwasu o-, m- lub p-bromobenzoowego albo o-, m- lub p-chlorobenzoowego, ester etylowy lub butylowy kwasu 1,2-naftoesowego, nasycone alifatyczne alkohole jednowodorotlenowe o 1—18 atomach węgla i ich chlorowcopochodne, takie jak metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol, II-rzęd. butanol, III-rzęd. butanol, pentanol-1, alkohol izoamylowy, alkohol neopentylowy, pentanol-3, 3-metylobutanol-2, heksanol, oktanol, alkohol laurylowy, cynamylowy, fenylotanol, alkohol cetylowy, etoksyetanol, 2-chloropropanol, 2-bromopropanol, 3-chloropropanol, etoksybutanol i 4-chlorobutanol, fenole jedno- lub wodorotlenowe o 6—16 atomach węgla, takie jak fenol, o-, m- lub p-krezol, tymol, o-chlorofenol, o-bromofenol, p-chlorofenol, p-bromofenol, trójbromofenol, katechina, rezorcyna, gwajakol, eugenol, izoeugenol, o-allylofenol, 1-, 2-naftale i antranol, nasycone ketony alifatyczne o 3—20 atomach węgla, takie jak aceton, keton etyloetylowy, metylopropylowy, metyloizobutyłowy, metylo-III-rzęd. butylowy, etylobutyłowy, dwubutyłowy, metyloamylowy, etyloamylowy, 2-chlorobutyłowy, etylo-2-chlorobutyłowy i 2-etoksyetylo-metyłowy, nasycone dwuketony alifatyczne o 4—12 atomach węgla, takie jak acetyloaceton, dwuacetyl i acetonyloaceton, monoketony aromatyczne o 7—18 atomach węgla, takie jak acetofenon, keton etylofenylowy, benzofenon, dwufenon, keton cynamylometyłowy, cynamylometyłowy, n-butylofenylowy, III-rzęd. butylofenylowy, propylofenylowy, antrachinon, antron, 2-acetylnaftalen, naftochinon, benzochinon i fluorenon, monokarboksylowe kwasy aromatyczne o 7—18 atomach węgla, takie jak kwas o-, m- i p-toluilowy, kwas o-, m- i p-chlorobenzoowy, kwas o-, m- i p-bromobenzoowy i kwasy 1,2-naftoesowe, nasycone alifatyczne kwasy monokarboksylowe o 1—20 atomach węgla, takie jak kwas mrówkowy, octowy, propionowy, walerianowy, heptanokarboksylowy, undecylenowy i stearowy, halogenki nasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych o 2—12 atomach węgla, takie jak chlorek kwasu octowego, chlorek kwasu propionowego i chlorek kwasu laurynowego, halogenki aromatycznych kwasów karboksylowych o 7—15 atomach węgla, takie jak chlorek kwasu benzoowego, chlorek kwasu o-, m- lub p-toluilowego, chlorek kwasu o-, m- lub p-chlorobenzoowego i chlorek kwasu 1- lub 2-naftoesowego.

Jako rozpuszczalniki (2ii) zawierające organiczne związki azotu stosuje się np. nasycone, alifatyczne aminy drugorzędowe o 2—24 atomach węgla, takie jak dwumetyloamina, dwuetyloamina, dwubutyloamina i dwudodecyloamina, nasycone alifatyczne aminy trzeciorzędowe o 3—30, a korzystnie

o 3—18 atomach węgla, takie jak trójmetyloamina, trójbutyloamina i trójheksyloamina, drugorzędowe aminy aromatyczne o 6—20 atomach węgla i trzeciorzędowe aminy o 8—30 atomach węgla, takie jak anilina, o-, m- i p-toluidyna, krylidyna, naftyloamina, N-metyloanilina, N-etyloanilina, N,N-dwumetyloanilina, dwufenyloamina i trójfenyloamina, heterocykliczne aminy o 5—18 atomach węgla, takie jak pirydyna, 2-pikolina, 3-pikolina, 5-etylo-2-metylopirydyna, 2-bromopirydyna, 3-chloropirydyna, 3-bromopirydyna, 3-jodopirydyna, 3,4-dwuchloropirydyna, 2,3,4-trójchloropirydyna, 2,3,4,6-czterochloropirydyna, pięciochloropirydyna, 2,3-dwubromopirydyna, 2,3,5-trójbromopirydyna, 2-chloro-6-metylopirydyna, 2-chlorofenylopirydyna, chinolina, izochinolina, 2-metylochinolina, 3-fenylochinolina, 6-metylochinolina, 2,4-dwumetylochinolina, 4,6-dwumetylo-2-fenylochinolina, 3-fluorochinolina, 4-bromochinolina, 2,6-dwuchlorochinolina, 5,6-dwujodochinolina, 6-bromo-2-chlorochinolina, 1-metyloizochinolina, 1,3-dwumetyloizochinolina, 4-bromochinolina, akrydyna i 2-chloroakrydyna, aromatyczne mononitryle o 7—15 atomach węgla, takie jak nitryl kwasu benzoowego, o-, m- lub p-toluilowego, dwumetylobenzonitryl, nitryl kwasu 4-izopropylbenzoowego, nitryl kwasu α -naftoesowego, β -naftoesowego, i 9-cyjanooantracen, aromatyczne monoizocyjaniany o 7—11 atomach węgla, takie jak izocyjanian fenylu, toluilu, α -naftyłu, β -naftyłu i 2,4-dwumetylofenylu, aromatyczne związki azowe o 12—20 atomach węgla nie zawierające innego podstawnika poza rodnikami węglowodorowymi lub atomami chlorowców, takie jak azobenzen, o-, m- lub p-azotoluen, 1,1'-azonaftalen i 2,2'-azonaftalen.

Jako rozpuszczalniki zawierające krzem (2iii), które poza tym mogą zawierać tlen, azot lub siarkę, stosuje się monomery zawierające jeden atom krzemu w cząsteczce o ogólnym wzorze R_nSiY_{4-n} ; w którym R oznacza rodnik węglowodorowy, Y oznacza niżej omówiony podstawnik, a n oznacza liczbę 1—4, np. czterowęglowodorosilany o wyżej podanym wzorze, w którym $n=4$, Y oznacza atom wodoru, a R oznacza rodnik alkilowy i/lub aryłowy zawierający łącznie 4—50 atomów węgla, takie jak czterometylosilan, czteroetylosilan, czterobutylosilan, cztero-undecylosilan, cztero-oktadecylosilan, etylotrójmetylosilan, trójmetylopropylosilan, dwuetylodwufenylosilan, etylotrójfenylosilan, czterofenylosilan, cztero-(o-tolilo)-silan, czterobenzylsilan, cztero-(p-dwufenilo)-silan i 2-naftylotrójfenylosilan, czterowęglowodorosilany, zawierające grupę alkenylową i mające łącznie 5—28 atomów węgla, takie jak trójmetylowinylosilan, izopropenylo-trójmetylosilan, winylo-trójfenylosilan, benzylo-winylosilan i trójmetyloallylosilan, związki o podanym wyżej wzorze, w którym n oznacza liczbę 1—3, to jest związki zawierające co najmniej jeden atom wodoru związany z atomem krzemu, zawierające 1—30 atomów węgla, takie jak metylosilan, dwumetylosilan, trójmetylosilan, trój-n-propylosilan, dwufenylosilan, trójfenylosilan, trójtolilosilan i dwufenylo-winylosilan, związki o podanym wyżej wzorze, w którym n oznacza liczbę 1, Y oznacza atom chlorowca, a R ma wyżej podane znaczenie, to jest chlorowcosi-

lany, o 3—30 atomach węgla, zawierające co najmniej jeden atom chlorowca związany z krzemem, takie jak trójchlorometylosilan, dwuchlorodwumetylosilan, trójpropylochlorosilan, dwualilodwuchlorosilan, fenylotrójchlorosilan, dwufenyldwuchlorosilan, trójfenylochlorosilan, trójbenzylochlorosilan, trójetylofluorosilan, dwufenyldwufluorosilan, trójetylobromosilan, dwufenyldwubromosilan, trójetylojodosilan, chlorodwufluorometylosilan, chloroetyldwufluorosilan i dwuchlorofluoropropylosilan, związki o wyżej podanym wzorze, w którym R ma wyżej podane znaczenie, n oznacza liczbę 1—3, a Y oznacza grupę $-\text{NH}_2$, to jest trójalkilolub trójarylosililooaminy lub ich pochodne N-alkilooaminowe, takie jak trójetylosililooamina, trójpropylosililooamina, trójfenylosililooamina, trójmetrylo-(N-metyloamino)-silan, albo inne trójalkilolub (N-alkilooamino)-silany, takie jak trójmetrylo-(N,N-dwumetyloamino)-silany, związki o wyżej podanym wzorze, w którym R ma wyżej podane znaczenie, n oznacza liczbę 1, a Y oznacza grupę alkoksylową lub aryloksylową, to jest alkilolub arylosilany zawierające co najmniej jedno wiązanie $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, takie jak metoksymetylosilan, dwumetoksydwumetylosilan, etoksytrójetylosilan, dwumetoksydwumetylosilan, trójmetrylofenoksylosilan i trójetylofenoksylosilan, związki o wyżej podanym wzorze, w którym R ma wyżej podane znaczenie, n oznacza liczbę 1—3, a Y oznacza grupę o wzorze OCOOR , w którym R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, to jest estry monokarboksylowych kwasów alifatycznych o 1—10 atomach węgla lub kwasów aromatycznych o 7—11 atomach węgla i trójalkilosilanoli o 3—10 atomach węgla, trójalkiloarylosilanoli o 8—20 atomach węgla albo trójarylosilanoli o 18—30 atomach węgla, takie jak trójmetryloacetoksylosilan, trójetyloacetoksylosilan, trójfenyloacetoksylosilan, trójmetrylobenzoiloksylosilan, trójmetrylopropioniloksylosilan i trójetylokaproiloksylosilan, związki o wyżej podanym wzorze, w którym R ma wyżej podane znaczenie, n oznacza liczbę 1—3, a Y oznacza grupę izocyjanianową $-\text{NCO}$, to jest monoizocyjaniany krzemotrójalkilowe o 3—10 atomach węgla, krzemodwualkiloarylowe o 8—15 atomach węgla lub krzemotrójarylowe o 18—30 atomach węgla, takie jak izocyjanian trójmetrylosilikonowy, izocyjanian dwumetylofenylosilikonowy, izocyjanian trójbutylosilikonowy i izocyjanian trójfenylosilikonowy, polimery zawierające co najmniej 2 atomy krzemu w cząsteczce, np. polisililometyleny o ogólnym wzorze $\text{R}_3\text{SiCH}_2(\text{R}_2\text{SiCH}_2)_n\text{SiR}_3$, w którym R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, a n oznacza liczbę całkowitą 1—10, takie jak sześciometylodwusililometylen, sześćoetylodwusililometylen, sześćio-n-propylo-dwusililometylen, dziesięciometyloczterosililometylen i dodekametylopięćosililometylen. Jako pomocnicze związki krzemoorganiczne można także stosować liniowe polialkilo- lub poliarylopolisilany o 6—8 atomach węgla, takie jak sześciometylodwusilan, sym-dwuetylodwu-n-propylo-dwufenylosilan, sym-dwuetylodwu-n-propylo-dwubenzylo-dwusilan, sześćiofenylo-dwusilan, sześćio-(p-dwufenylo)-dwusilan i ośmiofenylo-trój-silan, a także ich pochodne alkoksypolisilany, takie

jak 1,1,2,2-czterometylo-1,2-dwueto-ksysilan i pięciometyloetoksydwusilan. Można także stosować polialkilo i/lub poliarylo cyklopolisilany o 12—120 atomach węgla, takie jak dodekametylocykloheksasilan i oktafenylocyklotetrasilan, dwualkilopolisilany, alkiloarylopolisilany i dwuarylopolisilany, zawierające liniowe cząsteczki o ogólnym wzorze $\text{R}(\text{R}'\text{R}''\text{SiO})_x\text{SiR}_3$, w którym R, R' i R'' są jednakowe lub różne i każdy z nich oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, rodnik aryłowy o 6—8 atomach węgla lub atom wodoru, a X oznacza liczbę całkowitą 1—1000, takie jak sześciometylodwusiloksan, dziesięciometyloczterosiloksan, tetrakozametyloundekasiloksan, 3-hydrosiedmiometylo-trój-siloksan, 3,5-dwu-wodoroośmiometyloczterosiloksan, 3,5,7-trój-wodorodzieściometylopięćosiloksan, czterometylo-1,3-dwufenylo-dwusiloksan, pięciometylo-1,3,5-trójfenylo-trój-siloksan, sześćiofenylo-dwusiloksan i ośmiofenylo-trój-siloksan, a także związki otrzymane przez chlorowcowanie obu końców cząsteczki związków o wyżej podanym wzorze, np. α,ω -dwuchlorowcoalkilopolisiloksany o ogólnym wzorze $\text{X}(\text{R}_2\text{SiO})_x\text{SiR}_2\text{X}$, w którym X oznacza atom chlorowca, a x oznacza liczbę 1—1000, takie jak 1,3-dwuchloroczwierometylodwusiloksan, 1,5-dwuchlorosześciometylo-trój-siloksan i 1,7-dwuchloroośmiometyloczterosiloksan, jak również alkilocyklopolisiloksany o ogólnym wzorze $(\text{R}'''\text{HSiO})_y$, w którym R''' oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a y oznacza liczbę całkowitą 3—8, takie jak 2,4,6-trójmetrylocyklo-trój-siloksan i 2,4,6,8-czwierometylocykloczterosiloksan i alkilocyklopolisiloksany o ogólnym wzorze $(\text{R}'''\text{SiO})_z$, w którym R''' oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a z oznacza liczbę całkowitą 3—9, takie jak sześciometylocyklo-trój-siloksan, ośmio-metylocykloczterosiloksan, dziesięciometylocyklopięćosiloksan i dodekametylocyklosześciosiloksan.

Jako pomocnicze związki krzemoorganiczne można też stosować arylocyklopolisiloksany o ogólnym wzorze $(\text{Q}_2\text{SiO})_p$, w którym Q oznacza rodnik aryłowy o 6—8 atomach węgla, a p oznacza liczbę całkowitą 3—6, takie jak 1,3,5-trójfenylo-1,3,5-trójmetrylocyklo-trój-siloksan, sześćiofenylocyklo-trój-siloksan i ośmiofenylocykloczterosiloksan, a także alkilolub arylopolisilazany o 6—50 atomach węgla i o ciężarze cząsteczkowym nie większym niż 1000, takie jak sześciometylosilazan, sześciometylo-trój-silazan, N-metylosześciometylosilazan, ośmio-metylocykloczterosilazan, sześćiofenylocyklo-trój-silazan, sześćioetylocyklo-trój-silazan, sześćiofenylocyklo-trój-silazan, sześćio-(n-butylo)-cyklo-trój-silazan i sześćiofenylocyklo-trój-silazan.

Preparat chlorku tytanu zawierający glin rozdrabnia się w dowolny odpowiedni sposób, np. w młynie kulowym, wibracyjnym lub udarowym, przy czym proces rozdrabniania prowadzi się bez dodatku rozpuszczalników. Proces rozdrabniania prowadzi się w temperaturze -20°C do 100°C , ewentualnie w obecności obojętnego gazu, takiego jak azot lub argon albo hel.

Ilość mieszaniny rozpuszczalników i stosunek ilościowy organicznego rozpuszczalnika (1) do pozostałych składników mieszaniny rozpuszczalników nie ma decydującego znaczenia, ale przeważnie

na 1 część wagową rozdrobnionego preparatu tróchlorku tytanu stosuje się 1—100 części wagowych mieszaniny rozpuszczalników i zawartość składnika (1) w tej mieszaninie jest większa niż pozostałych rozpuszczalników, (2). Rozpuszczalniki dodatkowe 2i, 2ii lub 2iii stosuje się w ilości 0,005—10,0 części wagowych na 1 część preparatu tróchlorku tytanu.

Ze związków zawierających tlen (2i) etery stosuje się korzystnie w ilości 0,01—10,0 części wagowych, ketony i estry w ilości 0,01—0,5 części wagowych, alkohole w ilości 0,005—0,3 części wagowych, fenole i aldehydy w ilości 0,005—0,2 części wagowych, a kwasy karboksylowe i ich halogenki w ilości 0,005—0,5 części wagowych na 1 część preparatu tróchlorku tytanu.

Związki organiczne zawierające azot (2ii) stosuje się korzystnie w ilości 0,005—0,5 części wagowych na 1 część wagową preparatu tróchlorku tytanu, przy czym aminy heterocykliczne i trzeciorzędowe aminy aromatyczne stosuje się zwłaszcza w ilości 0,01—0,5 części wagowych, inne aminy trzeciorzędowe, izocyjaniany, związki azotowe i nityle korzystnie w ilości 0,01—0,3 części wagowych, a aminy drugorzędowe w ilości 0,05—0,2 części wagowych na 1 część wagową preparatu tróchlorku tytanu.

Ze związków krzemoorganicznych (2iii) organochlorowosilany stosuje się korzystnie w ilości 0,05—10 części wagowych, alkoksylany, aryloksylany i/lub organopolisiloksany w ilości 0,05—5,0 części wagowych, estry karboksylowe organosilanolu i organosilazany w ilości 0,02—2,0 części wagowych, organoizocyjaniany silanów i organosilanolu w ilości 0,02—1,0 części wagowych, a organosilotiany w ilości 0,02—2,0 części wagowych na 1 część wagową preparatu tróchlorku tytanu.

Ekstrakcję rozdrobnionego preparatu tróchlorku tytanu prowadzi się w dowolny, odpowiedni sposób, np. przez mieszanie w temperaturze pokojowej, podwyższonej lub obniżonej, a mianowicie w temperaturze -60°C do 100°C , a korzystnie $20-100^{\circ}\text{C}$, w ciągu kilku minut do kilku dni. Po ekstrakcji preparat tróchlorku tytanu oddziela się możliwie dokładnie od mieszaniny rozpuszczalników, korzystnie płuczając wyekstrahowany produkt czystym rozpuszczalnikiem (1) bez pozostałych dodatków. Proces płukania można powtarzać kilkakrotnie, metodą ekstrakcji systemem periodycznym, np. w ekstraktorze Soxhleta, albo w sposób ciągły, w przeciwnym kierunku. Wyekstrahowany w oddzielony preparat tróchlorku tytanu można przechowywać w atmosferze beztlenowej i pozbawionej wilgoci jako zawieszinę w obojętnym rozpuszczalniku organicznym lub w postaci wysuszonego proszku. Proces suszenia należy prowadzić w temperaturze możliwie niskiej.

Jak wyżej wspomniano, drugim składnikiem katalizatora wytwarzanego sposobem według wynalazku jest organiczny związek glinu, przy czym można w tym celu stosować wszystkie związki glinu nadające się do wytwarzania znanych katalizatorów Ziegler-Natta. Takimi związkami są np. trójalkiloglin, halogenki dwualkiloglinowe, alkoholany dwualkiloglinowe, alkoksylhalogenki alkilogli-

nowe, dwuhalogenki alkiloglinowe, produkty reakcji tych związków ze związkami oddającymi elektrony albo produkty reakcji tych związków z halogenkami metali alkalicznych lub kompleksy fluorków metali alkalicznych z przejściowymi metalami. Przykłady takich związków oddających elektrony są związki podane np. w opisach patentowych Stanów Zjedn. Am. nr 3081287, nr 3116274 i nr 3230208.

Przy użyciu katalizatora wytwarzanego sposobem według wynalazku można polimeryzować monomery olefinowe, takie jak etylen, propylen, buten-1, 4-metylopenten-1, styren, penten-1, 3-metylobuten-1 i trójmetylowinylosilan, a także kopolimeryzować np. etylen z propylenem, etylen z butenem-1, etylen z heksenem-1, propylen ze styrenem, jak również można prowadzić homopolimeryzację np. etylenu. Polimeryzację prowadzi się w dowolnych, odpowiednich warunkach, np. w temperaturze $20-100^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem atmosferycznym lub ciśnieniem zwiększonym do 100 atm. Proces polimeryzacji prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, a jeżeli ciekły monomer może odgrywać rolę rozpuszczalnika, wówczas stosowanie dodatkowego rozpuszczalnika jest zbędne. Ciężar cząsteczkowy polimeru można regulować doprowadzając wodor.

Po zakończeniu polimeryzacji dezaktywuje się katalizator za pomocą niższego alkoholu, takiego jak metanol, etanol, butanol i izopropanol. Jeżeli wydajność polimeru na jednostkę katalizatora jest duża, wówczas można pominąć proces dezaktywizacji katalizatora, lecz działać na katalizator tylko powietrzem lub parą wodną.

Wynalazek wyjaśniono dokładniej w niżej podanych przykładach i próbach porównawczych i kontrolnych. Przykłady są numerowane liczbami rzymskimi, próby porównawcze liczbami arabskimi, a próby kontrolne liczbami arabskimi z dodatkiem litery.

Przykład I. W autoklawie z nierdzewnej stali utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 20 godzin mieszaninę 4 litrów czterochloru tytanu, 54,0 g sproszkowanego metalicznego glinu i 3,0 g chloru glinowego. Nadmiar czterochloru tytanu i wolny chlorek glinu oddestylowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym i otrzymany stały tróchlorok tytanu ogrzewa w ciągu 5 godzin w temperaturze 200°C pod ciśnieniem 0,2 mm Hg. Otrzymuje się 1153 g tróchlorku tytanu o barwie czerwonej, oznaczanego w dalszym ciągu opisem TiCl_3A . 120 g tego związku umieszcza się w młynie kulowym z nierdzewnej stali, mającym pojemność 800 ml i zawierającym 850 kul z nierdzewnej stali o średnicy 10 mm i miele przy 140 obrotach/minutę w ciągu 24 godzin w atmosferze azotu. Proces mielenia prowadzi się do momentu, gdy dyfrakcyjna analiza rentgenowska nie pozwala wykryć w mielonym proszku kryształów α lub γ tróchlorku tytanu. Otrzymany produkt, mający cząstki o średnicy do 40 mikronów, utrzymuje się w atmosferze azotu. Produkt ten ekstrahuje się w temperaturze 70°C w ciągu 2 godzin mieszaniną rozpuszczalników zawierającą na 1 mol produktu 5 moli toluenu i 0,5 mola anizolu. Ekstrakcję pro-

11

wadzi się w aparacie Soxhleta z szklanym filtrem.

W czteroszyjnej kolbie o pojemności 1 litra, wyposażonej w mieszalnik, termometr, rurkę do doprowadzania propylenu i rurkę do odprowadzania gazów odlotowych, umieszcza się 500 ml rafinowanej nafty i mieszając przepuszcza gazowy azot. Następnie dodaje się w atmosferze azotu kolejno 2,00 g preparatu trójdychloru tytanu otrzymanego w wyżej opisany sposób i 10 milimoli chlorku dwuetyloglinowego i ogrzewa do temperatury 70°C, po czym wprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym propylen i polimeryzuje w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu polimeryzacji przedmucha się azotem, chłodzi i dodaje 100 ml metanolu, w celu dezaktywowania katalizatora. Zawieszony polimeru odsadza się i produkt w postaci proszku przemycia kilkakrotnie metanolem i suszy w ciągu 2 dni w temperaturze 70°C pod ciśnieniem 50 mmHg. Wyniki podano w tablicy 1a.

Przykład II, próba kontrolna 1a i próby porównawcze 1—6. Proces polimeryzacji propylenu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I, lecz w przykładzie II stosuje się dostępny w handlu trójdychlorek tytanu zawierający glin ($TiCl_3AA$), produkcyjny Stauffer Chemical Co), ekstrahowany jak opisano w przykładzie I.

W próbie kontrolnej 1a stosuje się chlorek ty-

12

tanu nie poddany mieleniu, a w próbach porównawczych 1—6 stosuje się preparat trójdychloru tytanu przygotowany inaczej niż w przykładzie II. Sposoby przygotowania tego preparatu i wyniki prób podano w tablicy 1a. W tablicy tej, jak i w dalszych tablicach, T.I. oznacza całkowitą izotaktyczność otrzymanego polimeru w procentach wagowych polimeru słabo rozpuszczalnego w określonym rozpuszczalniku, zwykle w heptanie, w stosunku do całkowitej ilości otrzymanego polimeru. Ilość polimeru rozpuszczalnego określa się przez odparowanie rozpuszczalnika, po czym ilość tę dodaje się do ilości polimeru nierozpuszczalnego. Izotaktyczność częściowa oznacza ilość procentów wagowych polimeru nierozpuszczalnego w określonym rozpuszczalniku w stosunku do ilości polimeru nierozpuszczalnego w tym rozpuszczalniku, w którym prowadzi się polimeryzację. Zazwyczaj przeto całkowita izotaktyczność jest mniejsza od izotaktyczności częściowej. W próbie porównawczej 5 stosuje się trójdychlorek tytanu otrzymany przez reakcję 1 mola czterochloru tytanu z 10,8 ml anizolu i 0,1 mola sproszkowanego glinu w obecności 6 ml toluenu w ciągu 12 godzin, odsączenie produktu, trzykrotne przemycie go toluenem i wysuszenie.

Tablica 1a

Przykład lub próba	Sposób redukcji czterochloru tytanu	Mielenie	Rozpuszczalnik użyty do ekstrakcji	Organiczny związek glinu	Polipropylen	
					Wydajność całkowita (g)	T. J %
I	metaliczny glin	tak	toluen i anizol	$(C_2H_5)_2AlCl$	153,2	96,0
II	metaliczny glin	nie	toluen i anizol	$(C_2H_5)_2AlCl$	171,2	95,7
1a	metaliczny glin	nie	nie ekstrahowano	$(C_2H_5)_2AlCl$	6,5	93,3
1	metaliczny glin	tak	nie ekstrahowano	$(C_2H_5)_2AlCl$	71,0	88,8
2	metaliczny glin	nie	toluen i anizol	$(C_2H_5)_2AlCl$	6,7	92,9
3	metaliczny glin	tak	toluen i anizol przed zmieleniem	$(C_2H_5)_2AlCl$	62,3	86,9
4	metaliczny glin	tak	najpierw anizol i następnie toluen	$(C_2H_5)_2AlCl$	53,2	93,1
5	metaliczny glin w obecności toluenu i anizolu	nie	toluen i anizol	$(C_2H_5)_2AlCl$	10,3	94,0
6	wodór	tak	toluen i anizol	$(C_2H_5)_2AlCl$	66,2	86,3

Przykład III—XXXV i próby porównawcze 7—10. Polimeryzację propylenu prowadzi się w sposób podany w przykładzie II, stosując trójdychlorek tytanu otrzymany jak w przykładzie II, ale nie poddając go mieleniu, oznaczany $TiCl_3(A)$, albo trójdychlorek tytanu aktywowany, oznaczany $TiCl_3(AA)$, otrzymany w ten sposób, że 120 g przepłukanego trójdychloru tytanu miele się w sposób podany w przykładzie I i oddzielenie produktu silnie rozdrobnionego. Wyniki podano w tablicy 1b. Ilości rozpuszczalników podane w tablicy są ilo-

ściami moli na 1 mol trójdychloru tytanu. Sposób prowadzenia procesu w przykładzie II i próbie porównawczej 7 opisano poniżej w tablicy 1b. Przykład XII prowadzono w sposób taki jak podano w przykładzie XI, ale stosując 0,014 g wyekstrahowanego preparatu trójdychloru tytanu i polimeryzację prowadzono w temperaturze 80°C w ciągu 8 godzin. Proces stosowany w przykładzie XXXIII opisano w poniższej tablicy 1b. To samo dotyczy przykładów XXXIV i XXXV oraz prób porównawczych 9 i 10.

Tablica 1b

Przykład lub próba	Rozpuszczalniki użyte do ekstrakcji i ich ilość		Warunki ekstrakcji		Otrzymany polipropylen		
			Temperatura	Czas (godz)	Wydajność całkowita (g)	T.J. %	Ciężar nasypowy (g/ml)
1	2		3	4	5	6	7
III	toluen	30	pokojowa	28	125,7	95,7	0,365
	eter etylowy	0,20					
IV	toluen	30	70°C	2	206,5	94,6	0,377
	eter n-butyłowy	0,50					
V	toluen	30					
	czterowodorofuran	0,20	pokojowa	28	92,6	95,0	0,330
VI	toluen	30					
	p-chloroanizol	0,20	pokojowa	8×24	145,8	95,8	0,346
VII	toluen	30					
	fenetol	3,00	70°C	2	93,5	94,6	0,351
VIII	toluen	30					
	eter metylowy	0,20	pokojowa	28	115,3	95,3	0,379
IX	toluen	30					
	eter etylobutyłowy	0,20	pokojowa	28	132,3	94,9	0,366
X	toluen	30					
	eter fenyłowy	3,00	pokojowa	12	129,0	95,1	0,352
XI	toluen	5					
	anizol	0,5	70°C	2,0	383,1	96,3	
7	—	—	—	—	163	90,1	
XII	toluen	5					
	anizol	0,5	70°C	2,0	215	88,3	
XIII	toluen	30					
	octan etylu	0,15	pokojowa	19—20	85,0	95,9	0,399
XIV	toluen	30					
	octan allilu	0,15	pokojowa	19—20	102,1	94,8	0,333
XV	toluen	30					
	octan butylu	0,15	pokojowa	—	86,8	95,5	0,319
XVI	toluen	30					
	szczawian etylu	0,15	pokojowa	24—25	98,3	95,4	0,345
XVII	toluen	30					
	bezwodnik octowy	0,10	pokojowa	19—20	75,0	94,3	0,355
XVIII	toluen	30					
	aceton	0,15	pokojowa	5×25	97,1	93,6	0,375
XIX	toluen	30					
	katon metyloetyłowy	0,15	pokojowa	5×24	100,9	94,7	0,349
XX	toluen	30					
	cykloheksan	0,15	pokojowa	5×24	100,5	95,6	0,357
XXI	toluen	30					
	tlenek styrenu	0,15	pokojowa	6×24	73,0	94,0	0,355
XXII	toluen	30					
	acetyloaceton	0,10	pokojowa	6×24	74,2	94,1	0,381
XXIII	toluen	30					
	aldehyd benzoesowy	0,15	pokojowa	2×24	76,8	94,0	0,350
XXIV	toluen	30					
	alkohol amyłowy	0,075	pokojowa	2×24	78,4	94,2	0,376
XXV	toluen	30					
	butandiol-1,4	0,01	pokojowa	2×24	75,4	94,7	0,359
XXVI	toluen	5					
	anizol	0,5	pokojowa	2,0	147,7	94,3	0,358
8	—	—	—	—	53,2	87,2	
XXVII	nafta	5					
	anizol	0,3	60°C	2,0	78,8	94,8	0,362
XXVIII	n-heptan	5					
	anizol	0,3	60°C	2,0	83,3	95,4	0,351
XXIX	heksan	5					
	anizol	0,3	60°C	2,0	90,1	94,9	0,349

1	2	3	4	5	6	7
XXX	trójchloroetylen	5	60°C	2,0	75,2	95,6
	anizol	0,3				0,371
XXXI	benzen	5	60°C	2,0	142,3	95,8
	anizol	0,3				0,367
XXXII	chlorobenzen	5	60°C	2,0	125,9	96,1
	anizol	0,3				0,355
XXXIII	toluen	5	70°C	2,0	199,6	96,3
	anizol	0,5				0,387
XXXIV	toluen	5	70°C	2,0	89,8	85,8
	anizol	0,5				0,286
9	—	—	—	—	50,2	81,9
XXXV	toluen	5	70°C	2,0	26	91,3
	anizol	0,5				0,251
10	—	—	—	—	15	85,6

Przykład XI. W autoklawie o pojemności 2 litry umieszcza się szklaną ampulkę zawierającą 0,2 g preparatu trójchlorku tytanu opisanego w przykładzie II. Ampulkę tę umieszcza się na osłonie termometru tak, aby uległa stłuczeniu po uruchomieniu mieszadła. Autoklaw przepłukuje się azotem, a następnie gazowym propylenem, po czym w autoklawie umieszcza się w temperaturze pokojowej 600 g propylenu i 7,5 milimola chlorku dwuetyloglinowego, a następnie wprowadza 2200 ml wodoru, ogrzewa zawartość autoklawu do temperatury 50°C i uruchamia mieszadło. Po stłuczeniu ampulki rozpoczyna się polimeryzacja propylenu i po upływie 4 godzin odprowadza się nadmiar propylenu i dezaktywuje katalizator dodając metanolu. Otrzymuje się 383,1 polipropylenu o krystaliczności 96,3% i lepkości $\eta = 2,55$.

Próba porównawcza 7. Proces prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XI, lecz stosowanego $TiCl_3(AA)$ nie ekstrahuje się ani nie płucze toluenem. Otrzymuje się 163 g polipropylenu o lepkości 2,82 i krystaliczności 90,1%.

Przykład XXXIII. W czteroseryjnej kolbie o pojemności 5 litrów, wyposażonej w mieszadło, termometr, rurkę doprowadzającą i rurkę odprowadzającą gazy, umieszcza się 3,8 litra rafinowanej nafty i 120 g fluorku potasowotytanowego i mieszając przepłukuje kolbę azotem. Następnie dodaje się 254 g dwuchlorku etyloglinowego i prowadzi reakcję w temperaturze 60°C w ciągu 6 godzin, po czym chłodzi i pozostawia do odstania. Zdekantowana ciecz zawiera organiczny związek glinu o stężeniu glinu 0,237 mola/litr.

W rozdzielnej kolbie o pojemności 1 litra, wyposażonej w mieszadło, termometr, rurkę do doprowadzania i rurkę do odprowadzania gazu umieszcza się 500 ml rafinowanej nafty i mieszając przemywa kolbę azotem, po czym dodaje się 42 ml otrzymanego w sposób wyżej opisany roztworu związku organoglinowego. Następnie dodaje się 2,00 g preparatu trójchlorku tytanu otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II i ogrzewa do temperatury 70°C. Prowadząc proces polimeryzacji propylenu w sposób opisany w przykładzie II, otrzymuje się 199,6 g stałego polipro-

pylenu o ciężarze nasypowym 0,387 g/ml i krystaliczności 96,3%.

Przykład XXXIV. Polimeryzację propylenu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie II, lecz zamiast chlorku dwuetyloglinu stosuje się 10 milimoli etoksychlorku etyloglinu i proces prowadzi w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się 89,8 g polipropylenu o krystaliczności 85,8% i ciężarze nasypowym 0,286 g/ml.

Próba porównawcza 9. Postępując w sposób opisany w przykładzie XXXIV, lecz stosując preparat trójchlorku tytanu $TiCl_3AA$ nie ekstrahowany toluenem, otrzymuje się 50,2 g polipropylenu o krystaliczności 81,9% i ciężarze nasypowym 0,251.

Przykład XXXV. Stosując urządzenie i sposób opisany w przykładzie II, prowadzi się polimeryzację w obecności 20 milimoli chlorku dwuetyloglinu i 2,00 g preparatu trójchlorku tytanu opisanego w przykładzie II. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°C i w ciągu 10 minut wkrapla 70 ml 4-metylopentenu-1 i polimeryzuje w ciągu 1 godziny. Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie II, otrzymuje się 26 g polimeru o krystaliczności 91,3%.

Próba porównawcza 10. Postępując w sposób opisany w przykładzie XXXV, lecz stosując preparat trójchlorku tytanu nie poddany procesowi ekstrakcji, otrzymuje się 15 g polimeru o krystaliczności 85,6%.

Przykład XXXVI i próby porównawcze 11—16 i próba kontrolna 2a. 200 g sproszkowanego preparatu trójchlorku tytanu $TiCl_3AA$ otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II, ekstrahuje się w temperaturze 50°C w ciągu 4 godzin, prowadząc proces w szklanej kolbie o pojemności 1 litra, wyposażonej w mieszadło, termometr, rurkę doprowadzającą i rurkę odprowadzającą gazy. Stosuje się mieszaninę zawierającą 500 ml toluenu i 0,12 mola α -pikoliny i podczas procesu miesza zawartość kolby. Preparat trójchlorku tytanu oddziela się za pomocą szklanego sączka, produkt przemywa trzykrotnie toluenem i usuwa możliwie dokładnie rozpuszczalnik, po czym suszy produkt pod zmniejszonym ciśnieniem.

Polimeryzację propyleny prowadzi się w szklanym naczyniu, wyposażonym jak opisano w poprzednim ustępie. W naczyniu tym umieszcza się 500 ml rafinowanej nafty i układ przemywa azotem, po czym dodaje się 10 milimoli (1,99 g) preparatu tróchlorku tytanu otrzymanego w sposób wyżej opisany i 10 milimoli chlorku dwuetyloglinowego i ogrzewa do temperatury 70°C, a następnie w ciągu 2 godzin wprowadza w tej temperaturze propylen. Po zakończeniu polimeryzacji dezaktywuje się katalizator metanolem, odsącza stały polimer i suszy go w temperaturze 80°C

pod zmniejszonym ciśnieniem. Przesącza stęża się w celu oznaczenia ilości zawartego w nim polimeru. Całkowita ilość otrzymanego polimeru jest sumą produktu stałego i rozpuszczonego. Wyniki podano w tablicy 2a. W tablicy tej podano również wyniki prób wyrównawczych 11–16 i próby kontrolnej 2a. We wszystkich tych próbach jako organoglinowy składnik katalizatora stosuje się chlorek dwuetyloglinowy. Pozostałe parametry podano w tablicy 2a, przy czym w próbie 16 preparat mielono z dodatkiem 1,5 ml toluenu i 0,015 mola α -pikoliny na 1 mol tróchlorku tytanu.

Tablica 2a

Przykład lub próba	Sposób redukcji czterochloru tytanu	Mielenie	Rozpuszczalniki użyte do ekstrakcji	Otrzymany polipropylen		
				Wydajność całkowita (g)	T. J. %	Ciężar nasypowy (g/ml)
XXXVI	metaliczny glin	tak	toluen i α -pikolina	152,5	95,1	0,379
2a	metaliczny glin	nie	—	6,5	93,3	0,369
11	metaliczny glin	tak	—	63,2	93,2	0,377
12	metaliczny glin	nie	toluen i α -pikolina	6,7	92,9	0,353
13	metaliczny glin	tak	toluen i α -pikolina przed mieleniem	63,8	89,6	
14	metaliczny glin		kolejno α -pikolina	6,0	89,7	
15	metaliczny glin i toluen	nie	toluen			
	oraz α -pikolina		toluen i α -pikolina	52,0	88,8	
16	wodór	tak	toluen i α -pikolina	64,4	90,1	

Przykłady XXXVII–L i próby porównawcze 17–19. W szklanej kolbie o pojemności 500 ml, wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz, rurkę do wprowadzania azotu i rurkę do odprowadzania gazów umieszcza się 300 ml mieszaniny toluenu i organicznego związku azotu, podanego w tablicy 2b. Ekstrakcję preparatu tróchlorku tytanu prowadzi się w warunkach podanych w tablicy 2b, po czym odsącza się preparat na szklanym sączku, płucze kilkakrotnie rafinowanym to-

luenem i suszy w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces polimeryzacji prowadzi się stosując preparat tróchlorku tytanu opisany w przykładzie XXXVI. Wyniki podano w tablicy 2b. Ilości toluenu stosowane w poszczególnych próbach podano w mililitrach, a ilości związków zawierających azot podano w molach na 1 mol TiCl_3 . Sposób postępowania w przykładach I–LII i próbach porównawczych 18 i 19 opisano poniżej w tablicy 2b.

Tablica 2b

Przykład lub próba	Rozpuszczalniki użyte do ekstrakcji i ich ilości	Warunki ekstrakcji		Otrzymany polipropylen		
		Temperatura	Czas (godz)	Wydajność całkowita (g)	T. J. %	Ciężar nasypowy (g/ml)
XXXVII	toluen 500	50°C	44	152,5	95,1	0,379
	α -pikolina 0,12					
XXXVIII	toluen 300	pokojowa	48	138,5	96,1	0,378
	pirydyna 0,1					
XXXIX	toluen 300	pokojowa	48	151,2	95,6	0,362
	2-chloropirydyna 0,1					
XL	toluen 300	pokojowa	48	120,1	94,4	0,366
	chinolina 0,1					
XLI	toluen 300	pokojowa	48	112,3	96,0	0,371
	trójbutyloamina 0,1					

Przykład lub próba	Rozpuszczalniki użyte do ekstrakcji i ich ilości		Warunki ekstrakcji		Otrzymany polipropylen		
			Tempera- tura	Czas (godz)	Wydajność całkowita (g)	T. J. %	Ciężar nasypowy (g/ml)
XLII	toluen	300	pokojsowa	48	120,6	94,5	0,362
	trójheksyloamina	0,1					
XLII	toluen	300	60°C	2	130,1	94,7	0,372
	trójfenyloamina	0,1					
XLIV	toluen	300	60°C	2	141,3	95,3	0,365
	dwufenyloametyloamina	0,1					
XLV	toluen	300	60°C	2	121,7	95,0	0,360
	N,N-dwumetyloanilina	0,1					
XLVI	toluen	300	60°C	2	99,2	95,7	0,331
	N-etylomorfolina	0,1					
XLVII	toluen	300	60°C	2	90,3	95,3	0,354
	izocyjanian toluilu	0,1					
XLVIII	toluen	300	60°C	2	108,0	94,8	0,361
	azobenzen	0,1					
XLIV	toluen	300	60°C	2	89,3	94,4	0,351
	piperydyna	0,1					
17	toluen	300	60°C	2	42,8	92,8	0,341
	S,N-dwumetyloacetoamid	0,1					
L	toluen	500	50°C	4	158	87,8	0,340
	α-pikolina	0,12					
18	—	—	—	—	84	82,5	0,279
LI	toluen	500	50°C	4	135,8	86,3	
	α-pikolina	0,12					
19	—	—	—	—	55,6	82,1	
LII	toluen	500	50°C	4	29	93,1	
	α-pikolina	0,12					

Przykład L. W autoklawie o pojemności 2 litry na osłonie termometru umieszcza się szklaną ampulkę zawierającą 0,017 g preparatu trójschloru tytanu opisanego w przykładzie XXXVI. Autoklaw przepłukuje się azotem, a następnie gazowym propylenem, dodaje 460 g propylenu i 7,5 milimola chlorku dwuetyloglinu i w temperaturze pokojowej wprowadza 2200 ml wodoru. Zawartość autoklawu ogrzewa się do temperatury 80° i uruchamia mieszadło, powodując stłuczenie szklanej ampulki i rozpoczęcie procesu polimeryzacji, trwającego 8 godzin. Następnie usuwa się nadmiar propylenu i dezaktywuje katalizator dodając metanolu. Otrzymuje się 158 g polimeru o ciężarze nasypowym 0,340 g/ml, kryształiczności 87,8% i lepkości właściwej 3,58.

Próba porównawcza 18. Proces prowadzi się w sposób opisany w przykładzie L, lecz stosując preparat trójschloru tytanu nie poddawany ekstrakcji i płukaniu toluenem.

Przykład LI. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie XXXVI, stosując 2 g (10 milimoli) preparatu trójschloru tytanu opisanego w tym przykładzie, lecz 10 milimoli etoksychloru etyloglinowego zamiast chlorku dwuetyloglinowego i polimeryzacja trwa 2 godziny.

Próba porównawcza 19. Polimeryzację prowadzi się w sposób opisany w przykładzie LI, lecz stosuje preparat trójschloru tytanu nie poddany ekstrakcji.

Przykład LII. Proces polimeryzacji prowadzi się jak w przykładzie XXXVI, lecz dodając 20 milimoli chlorku dwuetyloglinowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°C w ciągu 10 minut wkrapla 70 ml 4-metylopentanu-1. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 1 godziny.

Przykład LIII. W młynie wibracyjnym z nierdzewnej stali o pojemności 800 ml, wyposażonym w 850 kul z nierdzewnej stali, mających średnicę 10 mm, umieszcza się 120 g preparatu trójschloru tytanu przygotowanego w sposób opisany w przykładzie II i bez chłodzenia miele w ciągu 24 godzin. 200 g zmielonego produktu ekstrahuje się mieszaniną zawierającą 500 ml toluenu i 20 ml polimetylosiloksanów o wzorze 1, mających lepkość wynoszącą 20 centistoków. Ekstrakcję prowadzi się mieszając w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C. Produkt odsącza się od mieszaniny rozpuszczalników, przemycza trzykrotnie czystym toluenem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces polimeryzacji prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I, stosując aktywowany preparat trójschloru tytanu otrzymany w wyżej opisanym sposobie. Wyniki podano w tabeli 3a. W tabeli tej podano również wyniki prób porównawczych 20—25 i próby kontrolnej 3a. W próbach tych, za wyjątkiem próby 25, nie stosuje się podczas mielenia dodatku rozpuszczalników, zaś w próbie 25 miele się z dodatkiem 1,5 ml toluenu i 1,5 ml polimetylosiloksanu. Jako drugi składnik

Tablica 3a

Przykład lub próba	Sposób redukcji czterochlorku tytanu	Mielenie	Rozpuszczalniki użyte do ekstrakcji	Otrzymany polipropylen		
				Wydajność całkowita (g)	T. J. %	Ciężar nasypowy (g/ml)
LIII	metaliczny glin	tak	toluen i polimetylosiloksan	118,3	94,1	0,362
3a	metaliczny glin	nie	—	6,0	93,3	0,369
20	metaliczny glin	tak	—	63,2	93,2	0,377
21	metaliczny glin	nie	toluen i polimetylosiloksan	6,7	92,9	0,353
22	metaliczny glin	tak	toluen i polimetylosiloksan przed mieleniem	68,9	88,0	
23	metaliczny glin	tak	toluen	71,5	93,5	0,366
24	metaliczny glin i toluen oraz polimetylosiloksan	nie	toluen i polimetylosiloksan	73,5	87,0	
25	wodór	tak	toluen i polimetylosiloksan	67,4	89,2	0,341

katalizatora we wszystkich tych doświadczeniach stosuje się chlorek dwuetyloglinu.

Przykład LIV—LXXVII i próby porównawcze 26—28. Proces prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie LIII, lecz stosując warunki procesu podane w tablicy 3b. W przykładzie LX stosuje się olej silikonowy zawierający grupy o wzorze 2, w którym stosunek n do (m+n) wynosi 0,05. Olej ten ma lepkość 20 centistoków. W przykładzie LXI stosuje się olej silikonowy zawierający grupy o wzorze 3, w którym Ph oznacza rodnik fenyłowy, a stosunek n do (m+n) wynosi 0,22. Olej ten ma lepkość 55 centi-

stoków. W przykładzie LXII stosuje się olej silikonowy zawierający grupy o wzorze 4, w którym stosunek n do (m+n) wynosi 0,03. Olej ten ma lepkość 32 centistoków.

W przykładzie LXVIII polimeryzację propylenu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie L, lecz stosując 0,015 g preparatu tróchlorku tytanu opisanego w przykładzie LIII. W przykładzie LXIX polimeryzację propylenu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie LI, a w przykładzie LXX proces polimeryzacji prowadzi się w sposób opisany w przykładzie LII.

Tablica 3b

Przykład lub próba	Rozpuszczalniki użyte do ekstrakcji i ich ilości (skrót mM oznacza liczbę milimoli na 1 mol $TiCl_3$)		Otrzymany polipropylen		
			Wydajność całkowita (g)	T.J. (‰)	Ciężar nasypowy (g/ml)
LIV	chlorobenzen	300 ml	141,2	93,8	0,369
LV	sześciometylodwusiloksan	45,3 mM			
	chlorobenzen	300 ml	101,3	95,1	0,344
LVI	dwufenyłodwuchlorosilan	45,3 mM			
	chlorobenzen	300 ml	93,2	94,0	0,344
LVII	winyłometyłodwuchlorosilan	45,3 mM			
	chlorobenzen	300 ml	103,7	94,4	0,399
LVIII	fenylotróchlorosilan	45,3 mM			
	chlorobenzen	300 ml	109,7	93,9	0,371
LIX	sześciometylosilazan	45,3 mM			
	chlorobenzen	300 ml	139,8	93,6	0,353
26	ośmiometylocykloczterosiloksan	45,3 mM			
27	—	—	6,5	93,3	0,369
	toluen	500 ml			
LX	polimetylosiloksan o lepkości kinematycznej 20 Cs	20 ml	6,7	92,9	0,353
	chlorobenzen	300 ml			
LXI	olej silikonowy	9 ml	125,0	94,3	0,377
	chlorobenzen	300 ml	140,0	93,7	0,379
	olej silikonowy	9 ml			

Przykład lub próba	Rozpuszczalniki użyte do ekstrakcji i ich ilości (skrót mM oznacza liczbę milimoli na 1 mol $TiCl_3$)	Otrzymany polipropylen		
		Wydajność całkowita (g)	T. J. %	Ciężar nasypowy (g/ml)
LXII	chlorobenzen 300 ml	90,2	93,3	0,331
	olej silikonowy 9 ml			
LXIII	toluen 100 ml	121,5	95,3	0,362
	trójfenylosilan' 50 ml			
LXIV	toluen 100 ml	130,3	94,6	0,366
	N-metylosześciometylosilazan 50 ml			
LXV	toluen 100 ml	96,1	93,4	0,325
	izocyjanian trójfenylosilikonowy 10 ml			
LXVI	toluen 100 ml	145,2	95,1	0,354
	p-metoksyfenylotrójmetylosilan 50 ml			
LXVII	toluen 100 ml	103,3	93,9	0,349
	trójmetylosilioaceton 30 ml			
LXVIII	toluen 500 ml	124,0	89,0	0,355
	polimetylosiloksan o kinematycznej lepkości 20 Cs 20 ml			
LXIX	toluen 500 ml	105,1	86,3	
	polimetylosiloksan o kinematycznej lepkości 20 Cs 20 ml			
28	— —	53,5	81,2	
LXX	toluen 500 ml	23	92,3	
	polimetylosiloksan o kinematycznej lepkości 20 Cs 20 ml			
LXXI	benzen 300 ml	125,3	95,2	0,377
	dwumetylopolisiloksan 6 ml			
LXXII	nafta 300 ml	105,2	94,8	0,369
	dwumetylopolisiloksan 6 ml			
LXXIII	heksan 300 ml	87,7	93,8	0,354
	dwumetylopolisiloksan 6 ml			
LXXIV	heptan 300 ml	89,9	94,1	0,345
	dwumetylopolisiloksan 6 ml			
LXXV	p-ksylen 300 ml	110,3	94,9	0,366
	dwumetylopolisiloksan 6 ml			
LXXVI	trójchloroetylen 300 ml	80,5	93,9	0,344
	dwumetylopolisiloksan 6 ml			
LXXVII	dwusiarczek węgla 300 ml	83,9	93,7	0,369
	dwumetylopolisiloksan 6 ml			

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora procesu polimeryzacji lub kopolimeryzacji α -olefin przez mieszanie składnika zawierającego trójchlorek tytanu ze związkiem glinoorganicznym, **znamienny tym**, że stosuje się składnik zawierający trójchlorek tytanu otrzymany przez proszkowanie preparatu trójchlorku tytanu zawierającego glin, wytworzonego przez redukcję czterochlorku tytanu za pomocą metalicznego glinu, przy czym proces proszkowania prowadzi się aż do chwili, gdy na drodze dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej stwierdzi się zanik kryształów α - lub γ -trójchlorku tytanu, po czym rozdrobniony składnik zawierający trójchlorek tytanu ekstrahuje się mieszaniną rozpuszczalników zawierającą obojętny rozpuszczalnik organiczny, taki jak węglowodór aromatyczny, alifatyczny lub alicykliczny, ewentualnie chlorow-

cowany, albo dwusiarczek węgla oraz co najmniej jeden organiczny rozpuszczalnik zawierający tlen, taki jak eter alifatyczny lub aromatyczny, ester alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego, alifatyczny alkohol lub aldehyd, aromatyczny aldehyd, alifatyczny lub aromatyczny kwas karboksylowy, halogenek alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego, keton alifatyczny lub aromatyczny lub fenol, albo organiczny rozpuszczalnik zawierający azot, taki jak heterocykliczny związek azotowy, alifatyczna lub aromatyczna amina drugorzędowa, alifatyczna lub aromatyczna amina trzeciorzędowa, aromatyczny nityl, aromatyczny izocyjanian lub aromatyczny związek azowy, albo organiczny rozpuszczalnik zawierający krzem, taki jak czterowęglowodorosilan, organowodorosilan, organochlorowcowodorosilan, alkoksylsilan, aryloksylsilan, karboksylan silanolu, siloksan o prostym łańcuchu, cykliczny polisilo-

25

ksan, aminosilan, silizan lub izocyjanian silanu, a następnie produkt ekstrakcji stanowiący składnik zawierający trójdłochlorek tytanu oddziela się od mieszaniny rozpuszczalników.

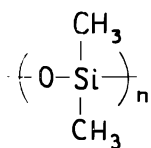
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 część wagową sproszkowanego preparatu trójdłochloru tytanu zawierającego glin stosuje się 1—100 części wagowych obojętnego rozpuszczalnika organicznego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 część wagową sproszkowanego preparatu trójdłochloru tytanu zawierającego glin stosuje się 0,005—10,0 części wagowych organicznego rozpuszczalnika zawierającego tlen.

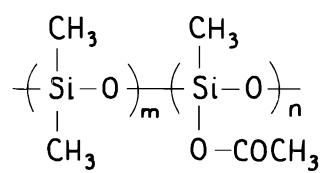
26

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 część wagową sproszkowanego preparatu trójdłochloru tytanu zawierającego glin stosuje się 0,005—5 części wagowych organicznego rozpuszczalnika zawierającego azot.

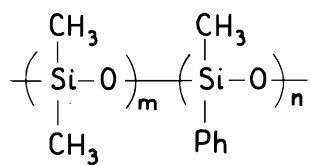
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że organiczny rozpuszczalnik zawierający krzem stosuje się w ilości 0,05—10 części wagowych w przypadku organochlorowcosilanów, 0,05—5 części wagowych w przypadku alkoksylsilanów, aryloksylsilanów i polisiloksanów, 0,02—2 części wagowych w przypadku karboksylanów silanoli lub silazanów, a 0,02—1 części wagowej w przypadku izocyjanianów silanów, na 1 część wagową sproszkowanego preparatu trójdłochloru tytanu zawierającego glin.



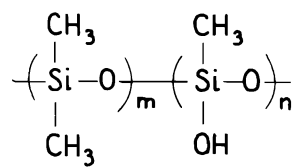
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4