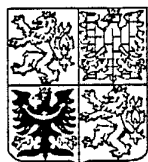


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **10202-84**

(22) Přihlášeno: 21. 12. 84

(30) Právo přednosti:
23. 12. 83 JP 83/243399

(40) Zveřejněno: 11. 08. 93

(47) Uděleno: 22. 09. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 11. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 08 F 4/642

(73) Majitel patentu:
CHISSO CORPORATION, Osaka, JP;

(72) Původce vynálezu:
Takahashi Tsutomu, Ichiharashi, JP;
Matsukawa Tetsuya, Ichiharashi, JP;
Naito Yoshihiro, Ichiharashi, JP;
Sato Akihiro, Ichiharashi, JP;

(54) Název vynálezu:
Katalyzátor pro polymeraci olefinů

(57) Anotace:
Katalyzátor pro polymeraci olefinů, připravitelný reakcí reakčního produktu I organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a chloridem titaničitým s následnou reakcí výsledného pevného produktu II s donorem elektronů a akceptorem elektronů a mísením výsledného produktu III s organohlinitou sloučeninou v inertním rozpoštědle za vzniku disperze katalyzátoru, do níž se při teplotě v rozmezí 0 až 70°C nechá absorbovat alfa-olefin v množství 0,10 až 0,5 hmotnostního množství pevného produktu III s obsahem 500 až 50 000 ppm karbonylsulfidu za předběžné polymerace, po které se přidá organohlinitá sloučenina, přičemž molární poměr organohlinité sloučeniny k titanu v pevném produktu II ve výsledné disperzi katalyzátoru je vyšší než 3,0, a pak se k disperzi katalyzátoru přidá ještě reakční produkt I' organohlinité sloučeniny a donoru elektronů, získaný reakcí 0,1 až 8,0 molů alespoň jedné sloučeniny ze skupiny methyl-p-toluylát, triamid kyseliny hexamethylfosforečné, difenylether, ethylbenzoát a ethylanisát s 1,0 molem organohlinité sloučeniny při teplotě 20 až 200°C po dobu 30 sekund až 5 hodin.

Katalyzátor pro polymeraci olefinů

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátoru pro polymeraci olefinů.

Dosavadní stav techniky

V posledních letech byla věnována velká pozornost vývoji vysoce aktivních katalyzátorů, převážně typu Ziegler-Natta; tyto katalyzátory se získávají smísením katalytických složek, připravených redukcí chloridu titaničitého se specifickými organohlinitými sloučeninami, avšak při použití těchto sloučenin způsobují nečistoty, obsažené v alfa-olefinu, otrávení katalyzátoru, čímž vznikají velké problémy i v tom případě, že se polymerace provádí v suspenzi v inertním rozpouštědle.

Z těchto látek, nepříznivě působících na účinnost katalyzátoru, je nutno jmenovat zejména karbonylsulfid (COS), který v případě, že je přítomen v množství 10 ppm nebo vyšším v surovém alfa-olefinu jako propylenu, podstatně snižuje polymerační účinnost vysoce účinných katalyzátorů při polymeraci propylenu v suspenzi. V těchto případech je tedy zapotřebí propylen čistit a uvedené látky předem odstranit. Na druhé straně bylo také známo, že v případě, že karbonylsulfid je přítomen pouze ve stopových množstvích, například 1 až 10 ppm v alfa-olefinu, je výtěžek krystalického polymeru zvýšen, jak je zřejmé z japonské uveřejněné přihlášky č. 55-31821/1980.

Vzhledem ke svrchu uvedeným skutečnostem byly prováděny široké výzkumy za tím účelem, aby bylo možno nalézt katalyzátor pro polymeraci olefinů, který nejen že by nebyl otráven při polymeraci za přítomnosti karbonylsulfidu, nýbrž by také umožnil snížit podíl amorfního polymeru, který se tvoří jako vedlejší produkt. Pokusy byly prováděny tak, aby bylo možno včlenit karbonylsulfid do vysoce aktivní katalytické složky. Výsledkem těchto snah bylo zjištění skutečnosti, že v případě, že katalyzátor, získaný z vysoce aktivní katalytické složky a organohlinité sloučeniny je podroben předběžné polymeraci za přítomnosti malého množství alfa-olefinu a velmi malého množství karbonylsulfidu, je možno získat katalyzátor pro polymeraci olefinů se svrchu uvedenými vlastnostmi.

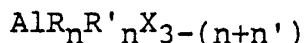
Jak je zřejmé z toho, co již bylo uvedeno, je předmětem vynálezu vysoce účinný katalyzátor pro polymeraci olefinů, který je odolný k otravným látkám, obsaženým v olefinech, užívaných jako surové materiály, a současně má být vytvořen pouze malý podíl amorfního polymeru.

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu tvoří katalyzátor pro polymeraci olefinů, připravitelný reakcí reakčního produktu I organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a chloridem titaničitým s následnou reakcí výsledného pevného produktu II s donorem elektronů a akceptorem elektronů a mísením výsledného produktu II s organohlinitou sloučeninou v inertním rozpouštědle za vzniku disperze katalyzátoru,

do níž se při teplotě v rozmezí 0 až 70 °C nechá absorbovat alfa-olefin v množství 0,10 až 0,5 hmotnostního množství pevného produktu III s obsahem 500 až 50 000 ppm karbonylsulfidu za předběžné polymerace, po které se přidá organohlinitá sloučenina, přičemž molární poměr organohlinité sloučeniny k titanu v pevném produktu III ve výsledné disperzi katalyzátoru je vyšší než 3,0, a pak se k disperzi katalyzátoru přidá ještě reakční produkt I' organohlinité sloučeniny a donoru elektronů, získaný reakcí 0,1 až 8,0 molů alespoň jedné sloučeniny a donoru elektronů, získaný reakcí 0,1 až 8,0 molů alespoň jedné sloučeniny ze skupiny methyl-p-toluylát, triamid kyseliny hexamethylfosforečné, difenylether, ethylbenzoát a ethylanisát s 1,0 molem organohlinité sloučeniny při teplotě 20 až 200 °C po dobu 30 sekund až 5 hodin.

Organohlinité sloučeniny, kterých se užívá pro výrobu vysoce účinného katalyzátoru na bázi chloridu titanitého (pevný produkt III), je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

R a R' znamenají uhlovodíkový zbytek, například alkyl, aryl, alkylaryl, cykloalkyl a podobně, nebo alkoxy skupinu,
 X znamená atom halogenu, a to fluoru, chloru, bromu nebo jodu a
 n a n' je možno vyjádřit vztahem

$$0 < n + n' \leq 3$$

Konkrétními příklady mohou být trialkylhlinité sloučeniny, například trimethylaluminium, triethylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-isobutylaluminium, tri-n-hexylaluminium, tri-isohexylaluminium, tri-2-methylpentylaluminium, tri-n-oktylaluminium, tri-n-decylaluminium, apod., dále dialkylaluminiummonohalogenidy, například diethylaluminiummonochlorid, di-n-propylaluminiummonochlorid, diisobutylaluminiummonochlorid, diethylaluminiummonofluorid, diethylaluminiummonobromid, diethylaluminiummonoiodid apod., alkylaluminiumhydridy, například diethylaluminiumhydrid, dibutylaluminiumhydrid a alkylaluminiumseskvihalogenidy nebo dihalogenidy, například methylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumseskvichlorid, isobutylaluminiumdichlorid apod. Mimoto je možno užít také alkoxyalkylhlinité sloučeniny, například monoethoxydiethylaluminium, diethoxymonoethylaluminium apod.

Organohlinité sloučeniny, užité k získání reakčního produktu I, organohlinité sloučeniny, určené ke smísení s produktem III, látky užité k předběžné polymeraci a k polymeraci a organohlinité sloučeniny, přidávané do reakčního systému s donorem elektronů, mohou být stejné nebo různé.

Pokud jde o donory elektronů, používané při provádění způsobu podle vynálezu, budou dále uvedeny, avšak převážně se užívají nejvýhodnější ethery, nebo donory jiného typu, společně s ethery. Může jít o organické látky, které obsahují alespoň jeden atom

kyslíku, dusíku, síry a fosforu, například ethery, alkoholy, estery, aldehydy, alifatické kyseliny, ketony, nitrily, aminy, amidy, močoviny, thiomčoviny, isokyanáty, azosloučeniny, fosfiny, fosfity, fosfinity, thioethery, thioalkoholy apod. Konkrétními příklady mohou být ethery, například diethylether, di-n-propyl-ether, di-n-butylether, di(isoamyl)ether, di-n-pentylether, di-n-hexylether, di-isohexylether, di-n-oktylether, diisooktylether, di-n-dodecylether, difenylether, ethylenglykolmonomethylether, diethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran apod., alkoholy, například methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, oktanol, apod., fenoly, například fenol, kresol, xylenol, ethylfenol, naftol a pod., estery, například methylmethakrylát, ethylacetát, butylmravenčan, amylacetát, vinylbutyrát, vinylacetát, ethylbenzoát, propylbenzoát, butylbenzoát, oktylbenzoát, 2-ethylhexylbenzoát, methyltoluylát, ethyltoluylát, 2-ethylhexyltoluylát, methylanisát, ethylanisát, propylanisát, ethylcinamát, methylnaftoát, ethylnaftoát, propylnaftoát, butylnaftoát, 2-ethylhexylnaftoát, ethylfenylacetát a podobně, aldehydy, například acetaldehyd, benzaldehyd a podobně, alifatické kyseliny, například kyselina mravenčí, octová, propionová, máselná, šťavelová, jantarová, akrylová, maleinová apod., aromatické kyseliny, například kyselina benzoová a pod., ketony, například methyl-ethylketon, methylisobutylketon, benzofenon apod., nitrily, například acetonitril, butyronitril apod., aminy, například methylamin, diethylamin, tributylamin, triethanolamin, β (N,N-dimethylamino)ethanol, pyridin, chinolin, α -pikolin, N,N,N', N'-tetramethylhexaethylendiamin anilin, dimethylanilin a pod., amidy, například formamid, triamid kyseliny hexamethylfosforečné, triamid kyseliny N,N,N',N',N'-pentamethyl-N'- β -dimethylaminomethylfosforečné, oktamethylpyrofosforamid a podobně, močoviny, například N,N, N', N'-tetramethylmočovina a podobně, isokyanáty, například fenylisokyanát, toluylisokyanát a podobně, azosloučeniny, například azobenzen, azotoluen a podobně, fosfiny, například ethylfosfin, triethylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-n-oktylfosfin, trifenylfosfin, trifenylfosfinoxid a pod., fosfity, například dimethylfosfit, di-n-oktylfosfit, triethylfosfit, tri-n-butylfosfit, trifenylfosfit, fosfinity, například ethyldiethylfosfinit, ethyldibutylfosfinit, fenyl-difenylfosfinit apod., thioethery, například diethylthioether, difenylthioether, methylfenylthioether, ethylensulfid, propylensulfid a podobně, thioalkoholy, například ethylthioalkohol, n-propylthioalkohol, thiofenol a podobně. Tyto donory elektronů je možno užít ve směsi dvou nebo více sloučenin v libovolném poměru.

Organohlinitá sloučenina A_1 a donor elektronů B_1 se uvádějí do reakce následujícím způsobem za vzniku reakčního produktu I, v němž A_1 a B_1 pak odpovídají organohlinité sloučenině a donoru, užitém při přípravě reakčního produktu I.

Reakce se provádí v rozpouštědle D při teplotě -20 až 200 °C, s výhodou -10 až 100 °C, po dobu 30 s až 5 h. Složky A_1 , B_1 a D je možno přidávat v libovolném pořadí, avšak podíl je s výhodou 0,1 až 8 molů, s výhodou 1 až 8 molů donoru elektronů a 0,5 až 5 litrů rozpouštědla vždy na 1 mol organohlinité sloučeniny. Z rozpouštědel jsou výhodné alifatické uhlovodíky. Tímto způsobem se získá reakční produkt I, který je možno podrobit následující

reakci bez izolace, to znamená v kapalném stavu po ukončení reakce, v tomto případě se většinou uvádí reakční kapalina I.

Reakční produkt I se pak uvede do reakce s chloridem titaničitým za vzniku pevného produktu II. Reakce produktu I s chloridem titaničitým C se provádí při teplotě 0, až 100 °C, s výhodou 10 až 70 °C po dobu 5 min. až 5 h. Je výhodné provádět reakci bez rozpouštědla, je však možno užít alifatický nebo aromatický uhlovodík. Složky I, C a rozpouštědlo je možno mísit v jakémkoliv pořadí, avšak smísení má být ukončeno v průběhu 3 hodin. Pokud jde o množství, užije se rozpouštědlo v množství 0 až 3 000 ml na 1 mol chloridu titaničitého a reakční produkt I tak, že množství atomů hliníku v produktu I k počtu atomů titanu v chloridu titaničitém se pohybuje v rozmezí 0,05 až 10. Po ukončení reakce se kapalný podíl oddělí a odstraní filtrací nebo slitím a pak se opakovaně promyje rozpouštědlem. Výsledný produkt II je možno užít v následujícím stupni ve formě suspenze v rozpouštědle, nebo je možno tento materiál sušit a užít ve formě pevného produktu. Pro jednoduchost se reakční kapalina s obsahem pevného produktu II po dovršení reakce obvykle užívá v následujícím stupni jako taková.

Pevný produkt II se pak uvádí do reakce s donorem elektronů a s akceptorem elektronů k získání pevného produktu III. Donor elektronů B₁, užitý k získání pevného produktu I, donor elektronů B₂, reagující s pevným produktem II a donor elektronů B₃, užitý k získání pevného produktu I', mohou být stejné nebo různé.

Akceptory elektronů E, užívané při provádění způsobu podle vynálezu, jsou především halogenidy prvků skupiny III až VI periodického systému. Konkrétními příklady mohou být bezvodý chlorid hlinitý, chlorid křemičitý, chlorid cínatý a ciničitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlorid fosforitý a fosforečný, chlorid vanadičný, chlorid antimoničný, molekulární jod a podobně. Nejvýhodnější je chlorid titaničitý. Reakce pevného produktu II s donorem elektronů a s akceptorem elektronů se provádí bez rozpouštědla, avšak přítomnost alifatického uhlovodíku zajišťuje lepší výsledek. Pevný produkt II, donor elektronů, akceptor elektronů a rozpouštědlo je možno přidávat v libovolném pořadí. Užívá se 10 až 1 000 g donoru elektronů, 10 až 1 000 g akceptoru elektronů a 0 až 3 000 ml rozpouštědla, vztaženo vždy na 100 g pevného produktu II. Tyto sloučeniny se s výhodou mísí při teplotě -10 až 30 °C v průběhu 30 s až 60 min. a reakce se provádí při teplotě 30 až 200 °C, s výhodou 50 až 100 °C po dobu 30 s až 5 h. Po ukončení reakce se oddělí kapalný podíl filtrací nebo slitím a opakovaně se promyje rozpouštědlem za získání pevného produktu III.

Jako inertní rozpouštědlo pro předběžnou polymeraci a pro polymeraci olefinů při použití katalyzátoru podle vynálezu je možno užít některé z následujících rozpouštědel.

Z alifatických uhlovodíků je možno uvést n-heptan, n-oktan, isooktan apod. Dále je možno spolu s alifatickými uhlovodíky nebo samostatně užít halogenované uhlovodíky, jako tetrachlormethan, chloroform, dichlorethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen apod. Z aromatických látek je možno užít zejména aromatické uhlo-

vodíky, jako benzen, naftalen a jejich deriváty, například alkyl-substituované deriváty, jako mesitylen, duren, ethylbenzen, isopropylbenzen, 2-ethylnaftalen, 1-fenylnaftalen, halogenované sloučeniny, například monochlorbenzen, o-dichlorbenzen apod.

Předběžná polymerace se provádí následujícím způsobem:

Nejprve se smísí pevný produkt III a organohlinitá sloučenina v určitém molárním poměru (obsah titanu je možno počítat jako počet molů chloridu titanitého) v určitém množství inertního rozpouštědla. Molární poměr organohlinité sloučeniny k pevnému produktu není příliš kritický, je však výhodné pracovat v rozmezí 0,01 až 2,0, zejména 0,1 až 0,5. V případě, že se užije menšího poměru než 0,01, účinek předběžné aktivace je nestálý, při překročení hodnoty 2,0 pak je snížen účinek karbonylsulfidu. Mísení se provádí při teplotě 0 až 70 °C, s výhodou 20 až 30 °C. Poměr 1/ pevného produktu III k inertnímu rozpouštědlu (hmotnostní) a 2/ hmotnostní poměr organohlinité sloučeniny a inertního rozpouštědla rovněž nejsou kritické, avšak má-li předběžná polymerace dobře proběhnout, mají oba tyto poměry mít hodnoty 0,1 nebo nižší, s výhodou 0,005 až 0,01.

Pořadí přidávání pevného produktu III a organohlinité sloučeniny k inertnímu rozpouštědlu může být libovolné, obě látky mohou být také přidávány současně nebo mohou být předem smíseny.

Ke svrchu uvedené disperzi katalyzátoru se pak přidá malé množství α -olefinu a velmi malé množství karbonylsulfidu a toto množství se v disperzi katalyzátoru absorbuje. Teplota při této absorpci je 0 až 70 °C, doba absorpce 1 až 10 hodin, s výhodou 2 až 4 hodiny. Jako α -olefin je výhodné užít ethylen, propylen, buten-1 nebo pentan-1. Množství použitého α -olefinu, které má být absorbováno, není nijak zvlášť kritické, je však výhodné užít 0,50 až 1,0 x množství pevného produktu III v katalyzátorové disperzi, vztaženo na hmotnost pevného produktu III. V případě, že množství α -olefinu je příliš malé, není možno polymeraci opakovat se stejným výsledkem, protože výsledný katalyzátor je nestálý vzhledem k tomu, že v některých případech množství α -olefinu není dostatečné k tomu, aby katalyzátor byl chráněn před otrávením. V případě, že je množství α -olefinu příliš vysoké, klesá účinek karbonylsulfidu. Absorbce karbonylsulfidu probíhá ve stejné době jako absorbce α -olefinu, s výhodou α -olefinu ve směsi s karbonylsulfidem probíhá i absorbce karbonylsulfidu, ještě výhodnější je absorbovat určitý podíl α -olefinu předem a pak přivádět karbonylsulfid a α -olefin jako směs plynů. Výsledkem této absorpce je polymer, který se tvoří z α -olefinu a vytváří povlak na povrchu pevného produktu III. Absorbce karbonylsulfidu při provádění způsobu podle vynálezu s výhodou probíhá až po absorpci části α -olefinu. Množství karbonylsulfidu se pohybuje v rozmezí 0,01 až 1,00, jde o molární poměr k množství chloridu titanitého v pevném produktu III. V případě, že množství nespadá do svrchu uvedeného rozmezí, je nesnadné získat katalyzátor se svrchu uvedenými výhodnými vlastnostmi. Mimoto v případě, že množství karbonylsulfidu je příliš malé, zředí se karbonylsulfid inertním plynem nebo α -olefinem. Koncentrace zředěného karbonylsulfidu nemá zvláštní omezení, výhodné rozmezí však je 500 ppm až 50 000 ppm. Předpokládá se, že karbonylsulfid se absorbuje koordinovaně se sloučeninou titanu v pevném produktu III.

Svrchu uvedenou absorbcí se získá katalyzátor podle vynálezu ve formě suspenze v inertním rozpouštědle.

Svrchu získaný katalyzátor podle vynálezu je možno použít jako takový pro polymeraci olefinů ve formě suspenze nebo v pevné formě. S výhodou se však postupuje tak, že se dále přidá ještě svrchu uvedená organohlinitá sloučenina tak, že molární poměr organohlinité sloučeniny k titanu v pevném produktu III v disperzi katalyzátoru se pohybuje v rozmezí 3,0 až 50, s výhodou 3,0 až 10. V případě, že se tímto způsobem přidá organohlinitá sloučenina, je možno udržet polymerační účinnost katalyzátoru podle vynálezu na vysoké úrovni a stabilizovat ji.

V případě, že je dále přidána v malém množství sloučenina I', získaná reakcí organohlinité sloučeniny se specifickým donorem elektronů za svrchu uvedených podmínek, k disperzi katalyzátoru podle vynálezu, je ještě dále možno zlepšit vlastnosti katalyzátoru, zejména pokud jde o výtěžek polymeru na hmotnostní jednotku katalyzátoru, o zlepšení fyzikálních vlastností uvedeného polymeru apod. Pokud jde o donory elektronů, může být příkladem výhodného donoru elektronů methyl-p-toluylát, triamid kyseliny hexamethylfosforečné, difenylether, ethylbenzoát, ethylanisát apod. Může být užit jeden nebo větší počet těchto donorů, které se pak uvádějí do reakce s organohlinitou sloučeninou v molárním poměru s výhodou 0,1 až 0,8 při teplotě 20 až 200 °C po dobu 30 s až 5 h. Další reakční podmínky jsou stejné jako reakční podmínky v případě přípravy reakčního produktu I. Takto získaný reakční produkt I' je možno přidat ke katalyzátoru podle vynálezu před užitím katalyzátoru k polymeraci olefinů, nebo může být přidán v průběhu této polymerace. Množství přidaného reakčního produktu se pohybuje v rozmezí 0,001 až 0,1, s výhodou 0,05 až 0,5, běží o molární poměry, přičemž molární poměr donoru elektronů k chloridu titaničitému v pevném produktu III tvoří produkt I'.

Vynález bude dále osvětlen podrobněji následujícími příklady, kontrolními příklady a srovnávacími příklady.

Příklad 1

Způsob výroby pevného produktu III

V tomto příkladu je možno získat pevný produkt III stejným způsobem, jako v příkladu 1 zveřejněné japonské patentové přihlášky č. Sho 56-120712/1981, avšak ve stonásobném množství. Takto získaný pevný produkt III se pak užije v kontrolních příkladech 1 až 9, kontrolních příkladech 1 až 13 a příkladech 2 až 27, tak jak budou dále popsány.

6 litrů n-hexanu, 5,0 molů DEAC (diethylaluminiummonochloridu) a 12,0 molů diisoamyletheru se minutu mísí při teplotě 25 °C a pak se směs nechá reagovat při téže teplotě 5 minut, čímž se získá kapalný reakční produkt I (molární poměr diisoamyletheru/DEAC je 2,4). 40 molů chloridu titaničitého se uloží do reaktoru, předem vymytého dusíkem, pak se sloučenina zahřeje na 35 °C a po kapkách se k ní přidá celé množství svrchu uvedeného reakčního produktu v průběhu 30 minut, přičemž směs se udržuje na téže teplotě ještě 30 minut, pak se zahřeje na 75 °C, nechá se ještě ho-

dinu reagovat, načež se zchladí na teplotu místnosti, supernatant se oddělí a pak se čtyřikrát promyje tak, že se přidá 40 litrů n-hexanu a supernatant se slije, čímž se získá 1 900 g pevného produktu II. Celé množství tohoto produktu se uvede do suspenze n-hexanu v množství 30 litrů, načež se k suspenzi přidá 1 600 g diisoamyletheru a 3 500 g chloridu titaničitého v průběhu 1 minuty při teplotě místnosti, směs se nechá hodinu reagovat při teplotě 65 °C, načež se po dovršení reakce zchladí na teplotu místnosti 20 °C, supernatant se oddělí dekantací, přidá se 40 litrů n-hexanu, směs se 10 minut míchá, nechá se ustát a usuší se za sníženého tlaku. Tento postup se pětikrát opakuje, čímž se získá 1 700 g pevného produktu III.

Příklad 2

1) Předběžná polymerace propylenového monomeru s příměsí karbonylsulfidu.

Skleněná nádoba o objemu 1 litr, opatřená magnetickým míchadlem, se promyje dusíkem a pak se přivádí 800 ml čištěného n-hexanu pod dusíkem, pak následuje přivedení pevného produktu III, získaného způsobem podle příkladu 1, a to 2,00 g, vztaženo na TiCl_3 a 3,13 g DEAC, aby vznikla disperze katalyzátoru. Pak se přivede 2,00 g propylenového monomeru s obsahem karbonylsulfidu o koncentraci 1 000 ppm a tento materiál se absorbuje v disperzi katalyzátoru 4 hodiny při teplotě 30 °C.

2) Polymerační reakce

Autokláv z nerezové oceli o objemu 3 litry, opatřený magnetickým míchadlem, se promyje plynným dusíkem a pod proudem dusíku se přivede 1 500 ml n-hexanu, načež se přidá disperze katalyzátoru po předběžné polymeraci s propylenovým monomerem s obsahem karbonylsulfidu. Množství disperze je 40 ml, disperze obsahuje 100 mg chloridu titanitého a 156 mg DEAC, pak se přidá ještě 351 mg čerstvého DEAC, molární poměr DEAC k pevnému produktu III je tedy 6,5, vztaženo na chlorid titanitý, pak se přidá ještě 150 Nml vodíku, teplota se zvýší na 70 °C, propylen se stlačí na hodnotu 10 kg/cm²G a polymerace se provádí 2 hodiny za udržování svrchu uvedené teploty, pak se přívod propyleny zastaví, do nádoby se uvede pod tlakem 150 ml methanolu k inaktivaci katalyzátoru, propylen se vypustí a oddělí a izoluje se polypropylenový polymer a ataktický polypropylen (App) z polymerační suspenze běžným způsobem. Výtěžek polymeru na 1 g chloridu titanitého se vypočítá s ohledem na vypuštěný nezreagovaný polypropylen; v úvahu se bere rovněž polypropylen, získaný jako výsledný produkt. Množství App se vypočítá procentuálně z množství App, které se vytvoří podle následující rovnice, kterou je možno užít také pro všechny další příklady, srovnávací příklady a kontrolní příklady.

Vytvoření App v % =

$$= \frac{\text{množství vytvořeného App}}{\text{výtěžek polypropyleny} + \text{množství App}} \times 100$$

Příklady 3 až 6

- 1) Předběžná polymerace při použití propylenového monomeru s obsahem karbonylsulfidu

V příkladech 3 až 5 se předběžná polymerace při použití propylenového monomeru s obsahem karbonylsulfidu provádí obdobným způsobem, jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že se koncentrace karbonylsulfidu mění, takže činí 5 000 ppm v příkladu 3, 10 000 ppm v příkladu 4 a 50 000 ppm v příkladu 5. V příkladu 6 se předběžná polymerace provádí stejně jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že se mění molární poměr DEAC.

- 2) Polymerační reakce

Postup byl prováděn za týchž podmínek jako v příkladu 2, byly také vypočítány tytéž hodnoty, t. j. výtěžek polypropylenu na gram chloridu titanitého (ISO.C.Y.s) a vytvořený App v %.

Kontrolní příklady 1 až 4

Tyto příklady byly prováděny stejně jako příklady 2 až 5, s tím rozdílem, že nebyla provedena předběžná polymerace a karbonylsulfid buď nebyl přidán vůbec, nebo byl přidán ve stejném množství, jako v příkladech 3 až 5, až při polymeraci (kontrolní příklady 2 až 4).

- 1) Příprava roztoku katalyzátoru

Skleněná nádoba o objemu 1 litr, opatřená magnetickým míchadlem, se promyje plyným dusíkem a přidá se 800 ml čištěného n-hexanu pod plyným dusíkem a pak ještě pevný produkt III (2,00 g, vztaženo na $TiCl_3$), získaný způsobem podle příkladu 1, a 3,13 g DEAC, čímž vznikla disperze katalyzátoru, která pak byla míchána ještě 4 hodiny při teplotě, udržované na 30 °C.

- 2) Polymerační reakce

Polymerační reakce se provádí za týchž podmínek, jako reakce v příkladech 3 až 6 při použití disperze katalyzátoru, vyrobené způsobem podle předchozího odstavce, s tím rozdílem, že při počátku polymerace bylo přidáno určité množství karbonylsulfidu. (Bylo přidáno 0 g v příkladu 1, v příkladu 2 byl molární poměr COS k pevnému produktu III 0,013 v kontrolním příkladu 3 byl molární poměr COS k pevnému produktu III 0,026 a v kontrolním příkladu 4 byl molární poměr COS k pevnému produktu III 0,13. Odpovídající ISO.C.Y. a % vytvořeného App bylo vypočítáno stejně jako v předchozích příkladech.

Srovnávací příklady 1 až 4

- 1) Předběžná polymerace při použití propylenového polymeru

Disperze katalyzátoru byla připravena stejným způsobem, jako ve srovnávacích příkladech a v příkladech a byla udržována na teplotě 30 °C, načež byl přiveden propylenový monomer bez obsahu karbonylsulfidu v množství 2 g s následnou absorbcí 4 hodiny.

2) Polymerační reakce

Při použití katalyzátoru ve formě disperze, získané svrchu uvedenou předběžnou polymerací působením samotného propylenového monomeru, se provádí polymerační reakce za týchž podmínek, jako v příkladu 3 až 6, s tím rozdílem, že při počátku polymerace se přidá určité množství karbonylsulfidu, a to 0 při srovnávacím příkladu 1, ve srovnávacím příkladu 2 je molární poměr karbonylsulfidu k pevnému produktu III 0,013, ve srovnávacím příkladu 3 je molární poměr karbonylsulfidu k pevnému produktu III 0,026 a ve srovnávacím příkladu 4 je molární poměr karbonylsulfidu k pevnému produktu III 0,13. Hodnoty ISO-C.Y. a App v % se vypočítají způsobem, uvedeným v předchozích příkladech.

Výsledky svrchu uvedených příkladů 2 až 6, srovnávacích příkladů 1 až 4 a kontrolních příkladů 1 až 4 jsou shrnuty v tabulce 1. Jak je z této tabulky zřejmé, rozdíl ve způsobu přidávání karbonylsulfidu má za následek i rozdíly ve výsledku polymerace.

V případě, že příklady 3 až 5, srovnávací příklady 2 až 4 a kontrolní příklady 2 až 4 jsou navzájem srovnány pokud jde o molární poměr karbonylsulfidu k pevnému produktu III, je možno pozorovat, že příklady 3 až 5 probíhají tak, že vzniká nejmenší množství App a z tohoto důvodu jsou nejvýhodnější. V případě, že se sloučenina přidává podle kontrolních příkladů 2 až 4, postup je méně účinný i ve srovnání s kontrolním příkladem 1, v němž se karbonylsulfid nepřidává, ve srovnání s příklady 3 až 5 nedojde pouze ke snížené účinnosti potlačení tvorby App, avšak také ke snížení celkové účinnosti (ISO.C.Y.), kde v kontrolním příkladu 4 je ISO.C.Y. 2 850, přičemž se tvoří 0,60 % App, v příkladu 5 je ISO.C.Y. přes 3 905 a tvoří se 0,42 % App, je tedy zřejmé, že způsob přidávání podle kontrolních příkladů 2 až 4 je nevýhodný. Pokud jde o přidávání způsobem podle srovnávacích příkladů 2 až 4, je účinnost snížení tvorby App větší, než ve srovnávacím příkladu 1 a v kontrolních příkladech, avšak tendence ke snížení účinnosti se neliší od kontrolních příkladů 2 až 4. Ve srovnávacím příkladu 4 je ISO.C.Y. 2 907 a tvoří se 0,55 % App. To znamená, že tento způsob přidávání rovněž není výhodný.

V příkladech 3 až 5 se účinnost příliš nesnižuje, i když se molární poměr karbonylsulfidu poněkud zvýší a dochází k nižší procentuální tvorbě App ve srovnání s kontrolními příklady a se srovnávacími příklady. Tyto skutečnosti jasně prokazují, že při předběžné polymeraci při použití propylenového monomeru s karbonylsulfidem podle vynálezu dochází ke zcela odlišnému účinku, než při předběžné polymeraci při použití samotného propylenu, což má současně za následek účinnější potlačení tvorby App působením karbonylsulfidu. V příkladu 2 je hodnota ISO.C.Y. 4 165 a tvoří se 0,65 % App, což znamená, že účinek je alespoň stejný nebo vyšší než v ostatních příkladech přidávání karbonylsulfidu, například ve srovnávacím příkladu 2 a kontrolním příkladu 2, i když molární poměr karbonylsulfidu k pevnému produktu III je pouze 1 : 5. Je tedy zřejmé, že karbonylsulfid, přidáný způsobem podle vynálezu, specifickým způsobem snižuje množství vytvořeného App.

Příklad 6 dokazuje, že i v případě, že molární poměr DEAC při předběžné polymeraci při použití propylenového monomeru

s karbonylsulfidem je nízký, nemá to za následek snížení účinnosti.

Kontrolní příklady 5 až 6, srovnávací příklady 5 až 8 a příklady 7 až 9

Pokud jde o rozdíl ve způsobu přidávání karbonylsulfidu, byla účinnost srovnávána v průběhu osmihodinové polymerace. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

V případě příkladů 7 až 9 je účinnost vyšší a dochází také k většímu snížení tvorby App ve srovnání s kontrolními příklady a se srovnávacími příklady.

Kontrolní příklady 7 až 8, srovnávací příklady 9 až 12 a příklady 11 až 14

Pokud jde o rozdíly ve způsobu přidávání karbonylsulfidu, byla účinnost srovnávána při polymeraci při vysoké teplotě 80 °C. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

V případě příkladů 11 až 14 byla účinnost vyšší a velikost snížení hodnoty App větší ve srovnání s kontrolními příklady a se srovnávacími příklady.

Jak bylo svrhu uvedeno, účinnost předběžné polymerace působením propylenového monomeru s obsahem karbonylsulfidu je možno pozorovat při dlouhodobé polymeraci a při polymeraci při vyšší teplotě. To znamená, že způsob podle vynálezu má zcela rozdílnou účinnost ve srovnání se způsoby, které se běžně používají a při nichž se užívá samotného propyleny, a je také účinnější, pokud jde o snížení množství App působením karbonylsulfidu.

Příklady 15 až 24

Disperze katalyzátoru, který byl podroben předběžné polymeraci působením propylenového monomeru s karbonylsulfidem, se uchovává delší dobu a pak se použije. Polymerační podmínky a výsledky polymerace jsou uvedeny v tabulce 4.

Disperze katalyzátoru, připravená způsobem podle příkladu 4, byla udržována při teplotě 25 °C ve skleněné nádobě o objemu 1 litr, opatřené míchadlem a změny účinku katalyzátoru s časem byly pozorovány při polymerační reakci za stálého míchání rychlostí 100 otáček/min. Jak je zřejmé z příkladu 15, po čtrnáctidenním stání disperze byla hodnota ISO-C.Y. 3 930 a bylo vytvořeno 0,68 % App, v příkladu 16 po třicetidenním stání byla hodnota ISO.C.Y. 3 970 a bylo vytvořeno 0,88 % App, což znamená, že účinnost byla v podstatě nezměněna, avšak poněkud stoupla tvorba App. Bylo tedy předpokládáno, že došlo ke zhoršení účinnosti katalyzátoru za delší časové období, takže došlo k tomu, že snížená tvorba App již nebyla dostatečná. V příkladu 6, s nímž byl tento příklad srovnáván, byla disperze katalyzátoru, v němž molární poměr DEAC byl snížen z hodnoty 2,0 na 1,0 při předběžné polymeraci propylenovým monomerem s obsahem karbonylsulfidu, rovněž ponechá-

na stát, avšak, jak je zřejmé z příkladu 17, nedošlo ke zhoršení účinnosti katalyzátoru po delším stání. V příkladu 17 je po čtrnáctidenním stání hodnota ISO.C.Y. 3 904 a bylo vytvořeno 0,49 % App, v příkladu 18 po třicetidenním stání byla hodnota ISO.C.Y. 3 960 a bylo vytvořeno 0,46 % App.

Příklady 19 až 21

Předběžná polymerace, prováděná ve dvou stupních

Před nebo po předběžné polymeraci při použití propylenového monomeru s karbonylsulfidem byla disperze katalyzátoru podrobena předběžnému zpracování působení samotného propylenového monomeru, šlo tedy o dvoustupňovou předběžnou polymeraci. Podmínky této polymerace a její výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.

Tyto příklady odpovídají případu dvoustupňové předběžné polymerace, při níž propylenový monomer byl užit v prvním stupni a propylen s přídavkem karbonylsulfidu ve druhém stupni.

Ve skleněné nádobě, opatřené magnetickým míchadlem, o objemu 1 litr, byla připravena disperze katalyzátoru za stejných podmínek a stejným způsobem, jako v příkladu 2. V prvním stupni předběžného zpracování při teplotě 30 °C bylo přidáno 1,00 g propylenového monomeru bez karbonylsulfidu a propylenový monomer byl absorbován v průběhu 4 hodin. Pak se ve druhém stupni předběžného zpracování při teplotě 30 °C přivede 2,00 g propylenového monomeru s obsahem 10 000 ppm karbonylsulfidu, stejně jako v příkladu 4, a tento materiál se absorbuje 4 hodiny.

Výsledná disperze katalyzátoru se udržuje ve skleněné nádobě při teplotě 25 °C stejně, jako v příkladech 17 a 18 tak, aby bylo možno pozorovat změnu účinnosti katalyzátoru v čase při polymerační reakci. Účinnost a množství vytvořeného App v % bylo stejné jako v příkladu 19, v němž byla polymerace prováděna těsně po dvoustupňovém předběžném zpracování v průběhu 4 hodin a nedošlo tedy k žádnému zhoršení účinnosti katalyzátoru, jak je zřejmé také z příkladu 20, kde disperze stála 14 dní a hodnota ISO.C.Y. pak byla 3 942 při 0,45 % vytvořeného App, a z příkladu 21 po třicetidenním stání, kdy hodnota ISO.C.Y. byla 3 944 a bylo vytvořeno 0,50 % App.

Příklady 22 až 24

Dvoustupňová předběžná polymerace

Tyto příklady odpovídají případu, při němž předběžná dvoustupňová polymerace byla prováděna tak, že v prvním stupni byl užit propylen s příměsí karbonylsulfidu a ve druhém stupni byl užit pouze propylenový monomer.

Disperze katalyzátoru byla připravena stejným způsobem, jako v příkladu 19. V prvním stupni předběžného zpracování bylo přidáno při teplotě 30 °C celkem 2,00 g propylenového monomeru s obsahem 10 000 ppm karbonylsulfidu, jako v příkladu 4, a plyn byl absorbován 4 hodiny. Při druhém stupni předběžného zpracování byl

při teplotě 30 °C přidán propylenový monomer bez karbonylsulfidu v množství 1,00 g a byl absorbován v disperzi celkem 4 hodiny.

Disperze katalyzátoru, podrobená dvoustupňovému předběžnému polymeračnímu zpracování, byla udržována ve skleněné nádobě při teplotě 25 °C stejně jako v příkladech 20 a 21, aby bylo možno pozorovat změnu účinnosti katalyzátoru v čase při polymerační reakci. Pokusné podmínky a výsledky pokusů jsou uvedeny v tabulce 4.

Účinnost byla stejná, jako v příkladech 15 a 16, došlo však k malému zvýšení množství vytvořeného App, jak je zřejmé z příkladu 23 po čtrnáctidenním stání, kdy hodnota ISO.C.Y. byla 3 960 a bylo vytvořeno 0,71 % App a z příkladu 24 po třicetidenním stání, kdy hodnota ISO.C.Y. byla 3 911 a vytvořilo se 0,85 % App. Bylo tedy možno předpokládat, že došlo ke zhoršení kvality katalyzátoru v průběhu času a že účinnost, týkající se snížení množství App karbonylsulfidem, byla ztracena.

Z toho co bylo uvedeno je zřejmé, že aby bylo možno předejít změnu účinnosti v delším časovém období u katalyzátoru, který byl podroben předběžnému polymeračnímu zpracování působením propylenového monomeru s příměsí karbonylsulfidu, je zapotřebí snížit molární poměr DEAC při předběžné polymeraci a při předběžné dvoustupňové polymeraci, při níž se tato polymerace provádí nejprve s propylenem a pak s propylenovým monomerem s obsahem karbonylsulfidu.

Kontrolní příklad 9

Kontrolní příklad 3 byl opakován s tím rozdílem, že při počátku polymerace byl přidán ekvimolární reakční produkt methyl-p-toluylátu (MPT) a DEAC v molárním poměru MPT k pevnému produktu III 0,01. Tímto způsobem bylo možno dosáhnout hodnoty ISO.C.Y. 4 010, vytvořilo se 0,80 % App, jak je zřejmé z tabulky 5.

Srovnávací příklad 13

Byl opakován způsob podle srovnávacího příkladu 3 s tím rozdílem, že na počátku polymerace byl přidán ekvimolární reakční produkt MPT a DEAC v molárním poměru MPT/pevný produkt III 0,01,

čímž bylo možno dosáhnout hodnoty ISO.C.Y. 4 050 a bylo vytvořeno 0,57 % App, jak je rovněž zřejmé z tabulky 5.

Příklady 25 až 27

Byl opakován způsob podle příkladu 4, 6 a 19 s tím rozdílem, že na počátku polymerace byl přidán ekvimolekulární reakční produkt MPT a DEAC v molárním poměru MPT/pevný produkt III 0,01, čímž bylo možno dosáhnout hodnoty ISO.C.Y. 4 380 a bylo vytvořeno 0,28 % App v příkladu 25, v příkladu 26 byla dosažena hodnota ISO.C.Y. 4 360 a bylo vytvořeno 0,26 % App a v příkladu 27 byla hodnota ISO.C.Y. 4 410 a bylo vytvořeno 0,28 % App, jak je zřejmé z tabulky 5.

Je tedy zřejmé, že předběžné zpracování polymerací při použití propylenového polymeru s obsahem karbonylsulfidu poskytuje výborné výsledky, pokud jde o účinnost i pokud jde o snížení tvorby App vzhledem ke srovnávacím i kontrolním příkladům, účinnost je zachována i v případě, že se jako třetí složka katalyzátoru užije donor elektronů (MPT).

Tabulka 1 (a)

Důsledek rozdílů v přidávání COS (1)

Předběžná polymerace							
Pevný produkt (III) g	DEAC Mol. poměr	Reakční teplota °C	Doba působení hod.	Množství C_3 při reakci C_3 pevný produkt III g/g	COS/C_3 ppm.	Mol. poměr	COS /pevný produkt III
1	2	3	4	5	6	7	
Kontrolní příklad 1							
2,0	2,0	3,0	4	-	-	-	-
2	"	"	"	"	-	-	-
3	"	"	"	"	-	-	-
4	"	"	"	"	-	-	-
Srovnávací příklad 1							
2,0	2,0	30	4	1,0	0	0	0
2	"	"	"	"	0	0	0
3	"	"	"	"	0	0	0
4	"	"	"	"	0	0	0
Příklad							
2	2,0	30	4	1,0	1000	0,00026	
3	"	2,0	"	"	5000	0,013	
4	"	2,0	"	"	10000	0,026	
5	"	2,0	"	"	50000	0,13	
6	"	0,1	"	"	10000	0,026	

pokračování tabulky 1 (b)

Podmínky polymerace				Výsledky polymerace			
	Pevný produkt III mg	DEAC Mol. poměr	Mol.poměr COS/pevný produkt III	Teplota C°	Doba poly- merace hod.	ISO.C.Y. g/g	% App
	1	2	3	4	5	6	7
Kontrolní příklad 1	100	6,5	0	70	2	4110	1,15
2	"	"	0,013	"	"	3800	0,96
3	"	"	0,026	"	"	3650	0,71
4	"	"	0,13	"	"	2850	0,60
Srovnávací příklad 1	100	6,5	0	70	2	4130	0,87
2	"	"	0,013	"	"	3710	0,70
3	"	"	0,026	"	"	3605	0,67
4	"	"	0,13	"	"	2907	0,55
Příklad 2	100	6,5	* 0,0026	70	2	4165	0,65
3	"	"	* 0,013	"	"	4015	0,51
4	"	"	* 0,026	"	"	3950	0,47
5	"	"	* 0,13	"	"	3905	0,42
6	"	"	* 0,026	"	"	3916	0,45

Poznámky: * Při polymeraci nebyl přidán COS, jeho molární poměr je tedy jako při předběžné polymeraci

$\overset{=}{C}_3$ = propylenový monomer

Tabulka 2

Důsledek rozdílů v přidávání COS (2) - (A)

Předběžná polymerace							
	Pevný produkt III g	DEAC mol. poměr	Reakční teplota °C	Doba působení hod.	Množství $\bar{C}_3$ při reakci $\bar{C}_3$ /pevný pro- dukt III g/g	$\text{COS}/\bar{C}_3$ ppm	Mol. poměr $\text{COS}/\text{pevný}$ produkt III
	1	2	3	4	5	6	7
Kontrolní příklad 5					-	-	-
6					-	-	-
Srovnávací příklad 5	2,0	2,0	30	4	1,0	0	0
6	"	"	"	"	"	0	0
7	"	"	"	"	"	0	0
8	"	"	"	"	"	0	0
Příklad 7	2,0	2,0	30	4	1,0	1000	0,0026
8	"	"	"	"	"	5000	0,013
9	"	"	"	"	"	10000	0,026
10	"	"	"	"	"	50000	0,13

pokračování tabulky 2 (b)

		Podmínky polymerace				Výsledky polymerace	
	Pevný produkt III mg	DEAC Mol. poměr	Mol. poměr COS/pevný produkt III	Teplota °C	Doba polymerace hod.	ISO.C.Y. g/g	% App
	1	2	3	4	5	6	7
Kontrolní příklad 5	40	16	0	70	8	11350	2,16
6	"	"	0,026	"	"	9850	1,63
Srovnávací příklad 5	40	16	0	70	8	11800	1,68
6	"	"	0,013	"	"	10610	1,46
7	"	"	0,026	"	"	10315	1,30
8	"	"	0,13	"	"	8314	1,14
Příklad 7	40	16	* 0,0026	70	8	11650	1,25
8	"	"	* 0,013	"	"	11353	0,98
9	"	"	* 0,026	"	"	11100	0,92
10	"	"	* 0,13	"	"	11042	0,85

Kontrolní příklady 5 a 6: Nebyla prováděna předběžná polymerace s propylenovým monomerem, COS byl přidán na začátku polymerace, v kontrolním příkladu 5 nebyl přidán vůbec

Srovnávací příklady 5 až 8: Byla provedena předběžná polymerace s propylenovým monomerem. COS byl přidán na začátku polymerace, ve srovnávacím příkladu nebyl přidán vůbec

Příklady 7 až 10: Byla provedena předběžná polymerace se směsí COS a propylenového monomeru. Při začátku polymerace nebyl přidán žádný COS (molární poměr COS, přidávaného při předběžné polymeraci je označen *)

Tabulka 3 (a)

Důsledek rozdílů v přidávání COS (3)
(vhodnost polymerace při vyšší teplotě)

Předběžná polymerace							
	Pevný produkt III g	DEAC Mol. poměr	Reakční teplota °C	Doba působení hod.	Množství $\bar{C}_3$ při reakci $\bar{C}_3$ /pevný pro dukt III g/g	$\frac{COS}{\bar{C}_3}$ ppm.	Mol. poměr COS/pevný produkt
	1	2	3	4	5	6	7
Kontrolní příklad	7 2,0	2,0	30	4	-	-	-
	8 "	"	"	"	-	-	-
Srovnávací příklad	9 2,0	2,0	30	4	1,0	0	0
	10 "	"	"	"	"	0	0
	11 "	"	"	"	"	0	0
	12 "	"	"	"	"	0	0
Příklad	11 2,0	2,0	30	4	1,0	1000	0,0026
	12 "	"	"	"	"	5000	0,013
	13 "	"	"	"	"	10000	0,026
	14 "	"	"	"	"	50000	0,13

pokračování tabulky 3 (b)

Podmínky polymerace					Výsledky polymerace			
	Pevný produkt III mg	DEAC Mol. poměr	Mol. poměr COS/pevný produkt III	Teplota °C	Doba poly- merace hod.	ISO.C.Y. g/g	% App	B.D. g/ml
	1	2	3	4	5	6	7	8
Kontrolní příklad 7	100	6,5	0	80	2	2980	3,10	0,20
8	"	"	0,026	"	"	2830	2,95	0,19
Srovnávací příklad 9	100	6,5	0	80	2	4956	2,33	0,49
10	"	"	0,013	"	"	4450	1,88	0,50
11	"	"	0,026	"	"	4320	1,80	0,50
12	"	"	0,13	"	"	3488	1,46	0,47
Příklad 11	100	6,5	* 0,0026	80	2	4990	1,45	0,50
12	"	"	* 0,013	"	"	4818	1,01	0,51
13	"	"	* 0,026	"	"	4710	0,90	0,51
14	"	"	* 0,13	"	"	4699	0,91	0,51

Kontrolní příklady 7 a 8: Nebyla prováděna předběžná polymerace s propylenovým monomerem, COS byl přidán na začátku polymerace, v kontrolním příkladu 7 nebyl přidán vůbec

Srovnávací příklady 9 až 12: Byla provedena předběžná polymerace, COS byl přidán na začátku polymerace, ve srovnávacím příkladu 9 nebyl přidán

Příklady 11 až 14: Byla provedena předběžná polymerace se směsí COS a propylenového monomeru. Při začátku polymerace nebyl přidán žádný COS.
*) znamená molární poměr COS, přidaného při předběžné polymeraci.

Tabulka 4 (a)

Stárnutí roztoku katalyzátoru, zpracovaného směsí COS a polypropylenu;
dvoustupňová předběžná polymerace; vliv molárního poměru DEAC

Předběžná polymerace								Doba stání katalyzátoru po předběžné polymeraci (dny)
	Pevný produkt III	DEAC Mol. poměr	Reakční teplota °C	Doba hod.	Množství pro- pylenu/pevný produkt III g/g	COS/C ₃ = ppm	Molární poměr COS/pevný produkt III	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Příklad 4	2,0	2,0	30	4	1,0	10 000	0,026	0
15	"	"	"	"	"	"	"	14
16	"	"	"	"	"	"	"	30
Příklad 6	2,0	1,0	30	4	1,0	10 000	0,026	0
17	"	"	"	"	"	"	"	14
18	"	"	"	"	"	"	"	30
* Příklad 19	2,0	2,0	30	4	1,0	10 000	0,026	0
20	"	"	"	"	"	"	"	14
21	"	"	"	"	"	"	"	30
** Příklad 22	2,0	2,0	30	4	1,0	10 000	0,026	0
23	"	"	"	"	"	"	"	14
24	"	"	"	"	"	"	"	30

pokračování tabulky 4 (b)

Podmínky polymerace					Výsledky polymerace		
		Pevný produkt III mg	DEAC Mol. poměr	Teplota °C	Doba polymerace hod.	ISO.C.Y. g/g	ξ App
Příklad	4	100	6,5	70	2	3950	0,47
	15	"	"	"	"	3930	0,68
	16	"	"	"	"	3970	0,88
Příklad	6	100	6,5	70	2	3916	0,45
	17	"	"	"	"	3904	0,49
	18	"	"	"	"	3960	0,46
*Příklad	19	100	6,5	70	2	3995	0,50
	20	"	"	"	"	3942	0,45
	21	"	"	"	"	3944	0,50
**Příklad	22	100	6,5	70	2	3915	0,49
	23	"	"	"	"	3960	0,71
	24	"	"	"	"	3911	0,85

Příklady 19 až 21: *) Znamená dvoustupňovou předběžnou polymeraci 1: nejprve se provádí předběžné zpracování samotným polypropylenovým monomerním a pak směsí polypropylenového monomeru a COS.

Příklady 22 až 24: **) Znamená dvoustupňovou předběžnou polymeraci 2: nejprve se provádí předběžné zpracování směsí polypropylenového monomeru a COS a pak samotným polypropylenovým monomerním.

Tabulka 5 (a)

Vliv současného použití třetí složky jako katalyzátoru

Předběžná polymerace								
	Pevný produkt III g	DEAC Mol. poměr	Teplota °C	Doba hod.	Množství polypropylenu = C ₃ / k pevnému produktu III g/g	COS/C ₃ ppm	Mol. poměr COS k pevnému produktu III	
Kontrolní příklad 9	2,0	2,0	30	4	-	-	-	
Srovnávací příklad 13	2,0	2,0	30	4	1,0	0	0	
Příklad 25	2,0	2,0	30	4	1,0	10000	0,026	
26	"	0,1	"	"	"	"	"	
27	"	2,0	"	"	"	"	"	

pokračování tabulky 5 (b)

Podmínky polymerace					Výsledky polymerace			
	Pevný produkt III mg	DEAC Mol. poměr	Mol. poměr MPT/pevný produkt III	Mol. poměr COS/pevný produkt III	Teplota °C	Doba polymerace hod.	ISO.C.Y. g/g	% App
Kontrolní příklad 9	100	6,5	0,01	0,026	70	2	4010	0,80
Srovnávací příklad 13	100	6,5	0,01	0,026	70	2	4050	0,57
Příklad 25	100	6,5	0,01	0,026	70	2	4380	0,28
26	"	"	0,01	"	"	"	4360	0,26
27	"	"	0,01	"	"	"	4410	0,28

Poznámky k tabulce 5:

Srovnávací příklad 9: Předběžná polymerace při použití polypropylenového monomeru se neprovádí, COS a MPT se přidávají na začátku polymerace

Srovnávací příklad 13: Provádí se předběžná polymerace při použití propylenového monomeru. COS a MPT se přidávají na začátku polymerace

Příklady 25 a 26: Provádí se předběžná polymerace směsí COS a propylenového monomeru. MPT se přidá na začátku polymerace

Příklad 27: *) Dvoustupňová předběžná polymerace se provádí tak, že se nejprve provádí předběžná polymerace při použití propylenového monomeru a pak směsí tohoto monomeru a COS.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Katalyzátor pro polymeraci olefinů, připravitelný reakcí reakčního produktu I organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a chloridem titaničitým s následnou reakcí výsledného pevného produktu II s donorem elektronů a akceptorem elektronů a mísením výsledného produktu III s organohlinitou sloučeninou v inertním rozpouštědle za vzniku disperze katalyzátoru, do níž se při teplotě v rozmezí 0 až 70 °C nechá absorbovat alfa-olefin v množství 0,10 až 0,5 hmotnostního množství pevného produktu III s obsahem 500 až 50 000 ppm karbonylsulfidu za předběžné polymerace, po které se přidá organohlinitá sloučenina, přičemž molární poměr organohlinité sloučeniny k titanu v pevném produktu III ve výsledné disperzi katalyzátoru je vyšší než 3,0, a pak se k disperzi katalyzátoru přidá ještě reakční produkt I' organohlinité sloučeniny a donoru elektronů, získaný reakcí 0,1 až 8,0 molů alespoň jedné sloučeniny ze skupiny methyl-p-toluylát, triamid kyseliny hexametylfosforečné, difenylether, ethylbenzoát a ethylanisát s 1,0 molem organohlinité sloučeniny při teplotě 20 až 200 °C po dobu 30 s až 5 h.

Konec dokumentu
