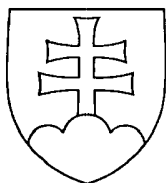


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 21.09.90
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 410 663
(32) Dátum priority: 21.09.89
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 06.05.98
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

4600-90

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08F 10/00,
C 08F 4/646

(71) Prihlasovateľ: AMOCO Corporation, Chicago, IL, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Hoppin Charles Richard, Naperville, IL, US;
Tovrog Benjamin Samuel, Naperville, IL, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Katalytický prostriedok na polymerizáciu olefinov**

(57) Anotácia:
Katalytický prostriedok na polymerizáciu olefinov s obsahom pevnej zložky nerozpustnej v uhľovodíkoch s obsahom titánu na nosiči, halogenidu horčička a donora elektrónov, ďalej obsahuje alkylhlinité zlúčeniny a organosilánové zlúčeniny, pričom organosilán sa volí zo skupiny rozvetvených alkyl-terc.butoxydimetoxysilánov s 3 až 10 atómami uhlíka v alkylovej časti.

KATALYTICKÝ PROSTRIEDOK NA POLYMERIZÁCIU OLEFÍNOV

Oblasť techniky

Vynález sa týka katalytického prostriedku na polymerizáciu olefínov, najmä katalytického prostriedku s obsahom modifikátorov typu silánu pre použitie pri polymerizácii olefínov za vzniku propylénových polymérov s rozšírenou distribúciou molekulovej hmotnosti. Katalyzátor sa zvyčajne používa na nosiči.

Doterajší stav techniky

Použitie pevných katalytických zložiek na báze prechodných kovov pre polymerizáciu olefínov je v odbore známe vrátane použitia pevných zložiek na oxide kovu, halogenidu alebo inej soli. Ide napríklad o široko známe katalytické zložky na báze halogenidu titánu s obsahom horčíka. Je tiež známe včleniť donor elektrónov do zložky s obsahom titánu. Prostriedok pre polymerizáciu olefínov zvyčajne obsahuje zložku s obsahom titánu, zložku s obsahom alkylalumínia a modifikovanú zložku s donorom elektrónov. Táto modifikovaná zložka, použitá v kombinácii s alkylalumíniovou zložkou a pevnou zložkou s obsahom titánu je odlišná od donoru elektrónov, ktorý môže byť včlenený do zložky s obsahom titánu. Celý rad donorov elektrónov je označovaný pre možné použitie v týchto modifikovaných zložkách pre polymerizáciu.

Jednou zo skupín týchto donorov elektrónov sú organosilány. Napríklad v US patentovom spise č. 4 540 679 sa popisujú organosilány, najmä aromatické. Použitie organosilánov ako pomocných modifikujúcich zložiek katalyzátorov je rovnako popísané v GB patentovom spise č. 2 111 066 a v US patentových spisoch č. 4 442 276, 4 472 524, 4 478 660 a 4 522 930. Ďalšie alifatické a aromatické silány pre použitie ako katalyzátora polymerizácie boli popísané v US patentových spisoch č. 4 420 594, 4 525 555 a 4 565 798.

Napriek tomu, že bol popísaný celý rad modifikátorov typu organosilánu, je výhodné vždy prispôbiť katalytický prostriedok tak, aby bolo možné získať požadované špecifické vlastnosti výsledného polymérneho produktu. Napríklad pre niektoré účely je žiaduci produkt so širšou distribúciou molekulovej hmotnosti. Takýto produkt má nižšiu viskozitu taveniny a vyššiu rýchlosť strihu ako produkt s užšou distribúciou molekulovej hmotnosti. Rad spôsobov spracovania polymérov, v ktorých je potrebná vysoká rýchlosť strihu, ako je odlievanie vstrekováním, orientácia filmov a výroba vlákien, spájaných teplom je výhodnejšie vykonávaná pri nízkej viskozite produktu, pretože nižšia viskozita zvyšuje výkon zariadenia a znižuje náklady na energiu. Produkty s vyššou pevnosťou, merané modulom v ohybe sú rovnako dôležité pre odlievané, vytlačané produkty a produkty typu fólií vzhľadom k tomu, že bude potrebné menšie množstvo materiálu na zachovanie vlastností produktu. Dôležité je tiež udržanie nízkeho množstva ataktického polyméru a malé množstvá extrahovateľného materiálu, vzniknutého v priebehu polymerizácie.

Podstata vynálezu

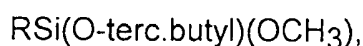
Špecifické modifikátory typu alifatických silánov podľa vynálezu je možné použiť v katalyzátoroch na nosiči kvôli získaniu vysokého výťažku a nízkeho podielu ataktických produktov, avšak tiež na výrobu polyméru so širšou distribúciou molekulovej hmotnosti ako je to v prípade silánu, popísaného v US patente č. 4 829 038. Porovnávacie údaje ukazujú, že pri použití silánu podľa vynálezu je možné získať lepšiu vyváženosť vlastností ako sú výťažok, podiel ataktického polyméru a distribúcia molekulovej hmotnosti ako pri použití iných silánov s podobnými substituentmi.

Katalytický prostriedok na polymerizáciu olefínov je tvorený pevnou zložkou, ktorá je nerozpustná v uhľovodíkoch a obsahuje horčík, titán a donor elektrónov, ďalej zložku s obsahom alkylalumínia a organosilánovú zložku zo skupiny rozvetvených alkyl - terc.-butoxydimetoxysilánov s 3 až 10 atómami uhlíka v alkylovej časti.

Katalytický polymerizačný prostriedok podľa vynálezu obsahuje zložku s obsahom titánu na nosiči, zložku s obsahom alkylalumínia a špecifickú skupinu alifatických organosilánových zlúčenín. Táto skupina látok je založená na rozvetvenom alkyl - terc.butoxydimetoxysiláne s alkylovou časťou s 3 až 10, výhodne 3 až 6 atómami uhlíka. Ide napríklad o izobutyl - terc.-butoxydimetoxysilán, izopropyl-terc. - butoxydimetoxysilán, s-butyl-terc.butoxydimetoxysilán, terc.butyl-terc.-butoxydimetoxysilán a neopentyl-terc.-butoxydimetoxysilán. Je možné použiť tiež zmes týchto silánov.

Alifatickými silánmi, najvhodnejšími pre použitie sú izobutyl-terc.-butoxydimetoxysilán a terc.butyl-terc.butoxy- dimetoxysilán.

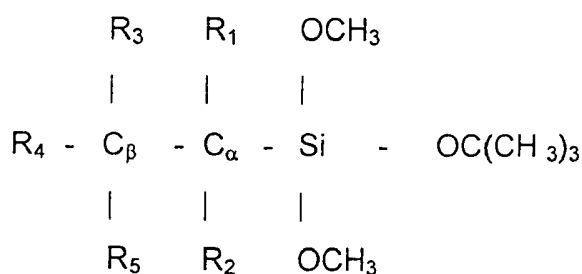
Silány, ktoré je možné použiť podľa vynálezu, je možné vyjadriť všeobecným vzorcom



kde

R znamená rozvetvený alkyl s 3 až 10 atómami uhlíka ako izopropyl, izobutyl, s-butyl, terc.-butyl, neopentyl, terc. pentyl, izopentyl alebo cyklohexyl. S výhodou obsahuje 3 až 5 a najmä 4 atómy uhlíka.

Pod pojmom "rozvetvený" sa v priebehu prihlášky chápe alkylový uhľovodíkový reťazec, substituovaný jednou alebo väčším počtom alkylových skupín. S výhodou je tento reťazec substituovaný alkylovým zvyškom na uhlíkovom atóme v polohe α alebo β vzhľadom k atómu kremíka, ako je možné znázorniť štruktúrnym vzorcom



kde R_1 až R_5 je alkyl alebo atóm vodíka.

V prípade výhodného silánu podľa vynálezu môže byť uhlíkový atóm v polohe α substituovaný dvoma atómami vodíka (primárne) alebo môže byť spojený s aspoň dvoma ďalšími atómami uhlíka (sekundárne, terciárne). V prípade, že atóm uhlíka v polohe α má 2 atómy vodíka, potom uhlíkový atóm v polohe β je s výhodou spojený s aspoň dvoma ďalšími uhlíkovými atómami. Obzvlášť výhodný je príklad, v ktorom uhlíkový atóm v polohe β znamená metyl a uhlíkový atóm v polohe α je spojený s aspoň jedným ďalším atómom uhlíka (sekundárnym alebo terciárnym). Napríklad v prípade, že R_1 a R_2 znamenajú atómy vodíka, majú byť R_3 a R_4 alkylové zvyšky, napríklad metylové zvyšky, avšak v prípade, že R_1 znamená alkyl, môžu substituenti R_3 až R_5 znamenať atómy vodíka. Vo výhodnom siláne, t.j. terc.butyl - terc. butoxydimetoxysiláne, znamenajú R_1 a R_2 metylové zvyšky a R_3 , R_4 a R_5 atómy vodíka.

Polyméry, získané pri použití tohto katalytického prostriedku podľa vynálezu majú širšiu distribúciu molekulovej hmotnosti ako polyméry, pri ktorých výrobe je použitý napríklad zvyčajný diizobutyldimetoxysilán (DIBDMSi). V rade prípadov majú takéto polyméry tiež vyššie hodnoty modulu v ohybe, hlavne pri lisovaní a často majú tiež menší zápach.

Zložky s obsahom titánu, ktoré rovnako tvoria časť katalytického prostriedku podľa vynálezu, sú uložené zvyčajne ako na nosiči na zlúčeninu, obsahujúcej horčík a nerozpustných uhľovodíkoch spolu s donorm elektrónu. Tieto zložky je zvyčajne možné získať tak, že sa uvedie do reakcie halogenid štvormocného titánu, organický donor elektrónov a zlúčenina s obsahom horčíka. Prípadne je možné produkt s obsahom titánu ďalej spracovávať alebo modifikovať napríklad drvením alebo chemickým spracovaním pôsobením ďalšieho donoru elektrónov alebo Lewisovej kyseliny.

Vhodnými zlúčeninami s obsahom horčíka sú halogenidy horčíka. Ide napríklad o reakčné produkty halogenidu horčíka, ako chlorid alebo bromid s organickými látkami ako alkoholy alebo estery organických kyselín, alebo s

organokovovými zlúčeninami kovov z prvej a tretej skupiny, môže ísť o alkoholáty horčika alebo alkylhorečnaté zlúčeniny.

Jedna z možných zložiek s obsahom horčika, popísaná v US patente č. 4 227 370 je založená na aspoň jednom alkoxide horčika, ktorý môže byť vopred spracovaný pôsobením aspoň jedného modifikátora, napríklad anorganickej kyseliny alebo anhydridu kyseliny sírovej, ďalej môže ísť o organokovovú zlúčeninu, chalkogenidový derivát alebo sírovodík alebo organické kyseliny a ich estery. Zložka s obsahom horčika môže byť teda produktom predbežného spracovania aspoň jedného alkoxidu horčika, aspoň jednej alkylkovovej zlúčeniny zo skupiny II alebo IIIA, aspoň jedného modifikátora, ako je anorganická kyselina alebo jej anhydrid, síra, organokovový chalkogenid, sírovodík, organické kyseliny a ich estery. Alkoxid horčika je možné pred ďalším spracovaním zomlieť. V inej zložke je možné etoxid horčika uviesť do reakcie s aromatickým esterom, napríklad fenybenzoátom a potom s Lewisovou kyselinou.

Ďalšia použiteľná katalytická zložka je popísaná v US patentovom spise č. 4 581 342. Táto zložka sa pripravuje tvorbou komplexu alkylhorčíkového derivátu so špecifickou skupinou aromatických esterov, ako je etyl-2,6-dimetylbenzoát s následnou reakciou s kompatibilným zrážacím činidlom, ako je chlorid kremičitý a vhodnou zlúčeninou päťmocného titánu v kombinácii s organickým donorom elektrónov vo vhodnom riedidle.

Ďalšou možnou a výhodnou zložkou katalyzátora je zložka, ktorá bola popísaná v európskom patentovom spise č. 250 230.

Uvedené pevné katalytické zložky sú iba príkladom celého radu použiteľných, v uhľovodíkoch nerozpustných pevných zložiek s obsahom horčika, na báze halogenidu titánu. Vynález nemá byť obmedzený na žiadnu špecifickú zložku tohto typu.

Zlúčeniny štvormocného titánu, použiteľné pre výrobu katalytického prostriedku podľa vynálezu sú halogenidy titánu a alkoxidy titánu s 1 až 20

atómami uhlíka v alkoxylovej časti. Je možné použiť tiež zmesi zlúčenín titánu. Výhodnými zlúčeninami sú halogenidy a halogénalkoxidy s 1 až 8 atómami uhlíka v alkoxidovej skupine. Príkladmi týchto zlúčenín môžu byť: TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Br}$ a $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$. Najvýhodnejšie sú tetrahalogenidy titánu, najmä chlorid titaničitý.

Organické donory elektrónov, použiteľné v katalyzátoroch s obsahom titánu, hlavne stereošpecifické zložky môžu byť často organické zlúčeniny s obsahom jedného alebo väčšieho počtu atómov kyslíka, dusíka, síry a fosforu. Týmito zložkami sú napríklad organické kyseliny a ich estery, alkoholy, étery, aldehydy, ketóny, amíny, oxidy amínov, amidy, tioly a rôzne estery a amidy kyselín s obsahom fosforu a podobne. Je možné použiť i zmesi organických donorov elektrónov. Špecifickými príkladmi použiteľných donorov elektrónu s obsahom kyslíka sú organické kyseliny a estery. Použiteľné organické kyseliny obsahujú 1 až 20 atómov uhlíka a 1 až 4 karboxylové skupiny.

Výhodným donorom elektrónov v titánovej zložke sú estery aromatických kyselín, výhodné zlúčeniny sú alkylestery aromatických mono- a dikarboxylových kyselín s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovej časti, ďalej aromatické mono- a dikarboxylové kyseliny, nesúce substituentov zo skupiny atóm halogénu, hydroxyl, oxoskupinu, alkyl, alkoxyl, aryl a aryloxyskupina. Z týchto látok sú výhodné hlavne alkylestery kyseliny benzoovej a halogénbenzoových kyselín s alkylovým zvyškom s 1 až 6 atómami uhlíka, ako sú metylbenzoát, metylbrómbenzoát, etylbenzoát, etylchlórbenzoát, etylbrómbenzoát, butylbenzoát, izobutylbenzoát, hexylbenzoát a cyklohexylbenzoát. Ďalšie výhodné estery zahŕňujú etyl-p-anizát a metyl-p-toluylát. Obzvlášť výhodné aromatické estery sú dialkylftaláty s alkylovou skupinou s 2 až 10 atómami uhlíka. Príkladom môže byť diizobutylftalát, etylbutylftalát, dietylftalát a di-n-butylftalát.

Donor elektrónov, použitý pri príprave pevnej zložky katalytického prostriedku sa použije v množstve 0,001 až 1,0 mólu na gramatóm titánu, s výhodou 0,005 až 0,8 mólu na gramatóm titánu, obzvlášť 0,01 až 0,6 mólu.

Hoci to nie je nutné, je možné získať pevnú reakčnú zložku pred polymerizáciou uviesť do styku s aspoň jednou kvapalnou Lewisovou kyselinou. Použiteľnými Lewisovými kyselinami sú materiály, ktoré sú pri podmienkach spracovania kvapalné a sú dostatočne kyslé na odstránenie nečistôt, napríklad nezreagovaných východiskových látok a málo pevne viazaných zložiek z povrchu uvedeného pevného reakčného produktu. Výhodnými Lewisovými kyselinami sú halogenidy kovov zo skupiny III až V, ktoré sú kvapalné pri teplotách až 170 °C. Špecifickými príkladmi týchto materialov môže byť BCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PCl_3 a SbCl_5 , výhodnými látkami sú chlorid titaničitý a kremičitý. Je možné použiť i zmesi týchto látok, prípadne v kompatibilnom riedidle.

Hoci to nie je nevyhnutné, je možné premyť reakčný produkt inertným kvapalným uhľovodíkom alebo halogénovaným uhľovodíkom pred stykom s Lewisovou kyselinou. V tomto prípade je výhodné v podstate odstrániť túto inertnú kvapalinu pred uvedením premytého reakčného produktu s Lewisovou kyselinou.

Vzhľadom k citlivosti zložiek katalyzátorov ku katalytickým jedom, ako sú voda, kyslík a oxid uhlíka, je nutné zložky katalyzátora pripravovať v neprítomnosti týchto materiálov. Tieto javy je možné vylúčiť tak, že sa katalyzátor vyrába v atmosfére inertného plynu ako dusík alebo argón alebo v atmosfére α

-olefínu. Ako už bolo uvedené, čistenie použitého riedidla rovnako napomáha k odstráneniu jedov z celého prostriedku.

Týmto spôsobom sa získa pevný reakčný produkt, vhodný pre použitie ako zložka katalyzátora. Pred týmto použitím je žiaduce odstrániť nezreagované východiskové materiály. To sa zvyčajne vykonáva premytím, a to

tak, že sa po oddelení použitého riedidla použije vhodné rozpúšťadlo, ako kvapalný uhľovodík alebo chlórovaný uhľovodík, s výhodou v krátkej dobe po výrobe tejto zložky vzhľadom k tomu, že ďalší styk medzi katalytickou zložkou a nezreagovaným východiskovým materiálom môže nepriaznivo ovplyvniť výkon výsledného katalyzátora.

Napriek tomu, že presná chemická štruktúra popísanej katalytickej zložky zatiaľ nie je známa, obsahuje táto zložka 1 až 6 % hmotnostných titánu, 10 až 25 % hmotnostných horčíka a 45 až 65 % hmotnostných halogénu. S výhodou obsahuje táto zložka 1,0 až 3 % hmotnostné titánu, 15 až 21 % hmotnostných horčíka a 55 až 65 % hmotnostných chlóru.

Katalytická zložka s obsahom titánu môže byť predpolymerizovaná pri použití α -olefinu pred svojím použitím v katalyzátore polymerizácie. Pri predbežnej polymerizácii sa katalyzátor a pomocná organohlinitá zložka, ako trietylalumínium uvedie do styku s α -olefínom ako propylénom za polymerizačných podmienok, s výhodou za prítomnosti modifikátora, ako silánu a v inertnom uhľovodíku, ako hexáne. Typický hmotnostný pomer polyméru a katalyzátora vo výslednej prepolymerizovanej zložke je 0,1 : 1 až 20 : 1. Pri predbežnej polymerizácii sa tvorí okolo častíc katalyzátora povlak polyméru, čo v mnohých prípadoch zlepšuje morfológiu častíc, účinnosť katalyzátora, stereošpecifickosť a odolnosť voči oteru. Obzvlášť výhodný postup predbežnej polymerizácie je popísaný v US patente č. 4 579 836.

Katalytická zložka s obsahom titánu sa použije v katalyzátore polymerizácie, ktorý obsahuje pomocnú katalytickú zložku, a to alkylový derivát kovu zo skupiny II alebo III, s výhodou alkylhlinitú zlúčeninu spolu s organosilánovou zložkou podľa vynálezu.

Použiteľné alkylové deriváty kovov zo skupiny II a IIIA sú zlúčeniny všeobecného vzorca MR_m , v ktorom M znamená kov zo skupiny II alebo IIIA a R znamená nezávisle alkylový zvyšok s 1 až 20 atómami uhlíka, pričom m zodpovedá mocnosti M. Príkladom vhodných kovov vo význame M môže byť

horčík, vápnik, zinok, kadmium, hliník a gálium. Príkladom vhodných alkylových zvyškov vo význame R môžu byť metyl, etyl, butyl, hexyl, decyl, tetradecyl a eikozyl.

Z hľadiska výkonnosti katalytickej zložky sú výhodnými alkylovými derivátmi kovov zo skupiny II a IIIA tie deriváty horčíka, zinku a hliníka, v ktorých alkylové zvyšky obsahujú 1 až 12 atómov uhlíka. Špecifickými príkladmi týchto zlúčenín môžu byť $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$, $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_{17})$, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ a $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$. S výhodou sa použijú alkylové deriváty horčíka, zinku alebo hliníka s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovom zvyšku. Najvýhodnejšie sú alkylhlinité zlúčeniny, obzvlášť trialkylhlinité zlúčeniny s obsahom 1 až 6 atómov uhlíka v každom alkylovom zvyšku, obzvlášť trietylalumínium, triizobutylalumínium a zmesi týchto látok.

V prípade potreby je možné použiť alkylové deriváty kovov s obsahom jedného alebo väčšieho počtu atómov halogénu alebo hydridových skupín, ako etylalumíniumdichlorid, dietylalumíniumchlorid, etylalumíniumseskvichlorid, diizobutylalumíniumhydrid a podobne.

Typický katalytický prostriedok sa získa zmiešaním zložky s obsahom titánu a alkylhlinitej zlúčeniny s donorom elektrónov s obsahom silánu podľa vynálezu. Atómové pomery hliníka k titánu v týchto prostriedkoch sú 10 až 500, s výhodou 30 až 300. Výhodný pomer hlinitkej zlúčeniny k silánu je molárny pomer 1 až 40, typickým molárnym pomerom hliníka k silánu je pomer 3 až 30.

Hore popísané katalyzátory podľa vynálezu sú vhodné pre použitie pri polymerizácii α -olefínov ako etylénu a propylénu, obzvlášť pri stereošpecifickej polymerizácii α -olefínov s obsahom aspoň 3 atómy uhlíka, ako sú propylén, butén-1-, pentán-1, 4-metylpentén-1 a hexén-1, rovnako ako pri polymerizácii zmesí týchto látok a ich zmesí s etylénom. Uvedené katalyzátory sú obzvlášť účinné; pri stereošpecifickej polymerizácii propylénu alebo jeho zmesí až 30

mól % etylénu alebo vyššieho α -olefínu. Najvhodnejšia je homopolymerizácia propylénu. Podľa vynálezu sa pripravia vysoko kryštalické poly- α -olefíny tak, že sa uvedie do styku aspoň jeden α -olefín s hore uvedeným katalyzátorom za polymerizačných podmienok. Týmito podmienkami sú polymerizačná teplota a čas, tlak monoméru, snaha o vylúčenie kontaminácie katalyzátora, voľba polymerizačného prostredia pri polymerizácii v suspenzii, použitie prísad k riadeniu molekulovej hmotnosti polyméru a ďalšie, v odbore dobre známe podmienky. Polymerizácia zahŕňa polymerizáciu v suspenzii, v hmote a v parnej fáze.

Množstvo katalyzátora závisí od voľby spôsobu polymerizácie, rozmeru reaktora, polymerizovaného monoméru a ďalších známych faktorov a je možné ich stanoviť na základe ďalej uvedených príkladov. Katalyzátor podľa vynálezu sa typicky používa v množstve 0,2 až 0,02 mg/g produkovaného polyméru.

Nezávisle od použitého polymerizačného postupu je nutné polymerizáciu vykonávať pri dostatočne vysokej teplote kvôli zaisteniu dostatočnej rýchlosti polymerizácie a kvôli zabráneniu príliš dlhej polymerizácie v reaktore, teplota by však nemala byť tak vysoká, aby dochádzalo k vzniku vysokého množstva štatistických produktov vzhľadom k príliš rýchlej rýchlosti polymerizácie. Zvyčajne sa používajú teploty 0 až 120, s výhodou 20 až 95 °C z hľadiska dobrej výkonnosti katalyzátora a vysokej rýchlosti výroby. Najvýhodnejším rozmedzím polymerizačnej teploty je 50 až 80 °C.

Polymerizácia α -olefínov sa vykonáva pri tlaku monomérov na úrovni atmosferického tlaku alebo pri vyššom tlaku.

Doba polymerizácie je zvyčajne pol hodiny až niekoľko hodín v prípade, že sa polymerizácia vykonáva po vsádzkach, táto doba zodpovedá tiež strednej dobe pobytu v reaktore pri kontinuálnych postupoch. Pri reakcii v autokláve je doba polymerizácie zvyčajne 1 až 4 hodiny. V suspenzii je možné riadiť dobu polymerizácie podľa potreby, pri kontinuálnom postupe sa doba polymerizácie rovnako pohybuje v rozmedzí pol hodiny až niekoľko hodín.

Pri polymerizácii v suspenzii sú vhodným riedidlom napríklad alkány a cykloalkány, ako pentán, hexán, heptán, n-oktán, izooktán, cyklohexán a metylcyklohexán, ďalej alkyl aromatickej látky, ako toluén, xylén, etylbenzén, izopropylbenzén, etyltoluén, n-propylbenzén, dietylbenzén a mono- a dialkylnaftalén; halogénované a hydrogenované aromatické látky, ako chlórbenzén, chlórnaftalén, ortodichlórbenzén, tetrahydronaftalén, dekahydronaftalén, vysokomolekulárne kvapalné parafíny alebo ich zmesi a ďalšie známe riedidlá. Často je žiaduce čistiť polymerizačné prostredie pred použitím, napríklad destiláciou, opakovaným priechodom molekulárnymi sitami, stykom s určitými látkami, ako alkyhlinitými zlúčeninami, schopnými odstrániť stopové nečistoty alebo inými vhodnými spôsobmi.

Príkladom polymerizácie v plynnej fáze, pri ktorej je možné použiť katalyzátor podľa vynálezu, sú reaktory s vírivou vrstvou i s premiešavanou vrstvou tak, ako boli popísané v US patentových spisoch č. 3 957 448, 3 965 083, 3 971 768, 3 970 611, 4 129 801, 4 101 289, 3 652 527 a 3 003 712. Typické reaktory pre polymerizáciu olefinov v plynnej fáze obsahujú reakčnú nádobu, do ktorej sa privádza olefinový monomér a katalytické zložky a ktorá obsahuje miešanú vrstvu tvoriacich sa častíc polyméru. Zvyčajne sa zložky katalyzátora pridávajú spoločne alebo oddelene jedným alebo väčším počtom privodov, ovládaných ventilmi. Olefinový monomér sa zvyčajne do reaktora privádza obehovým prostriedkom, ktorým sa tiež odvádza nezreagovaný monomér. Na riadenie teploty je možné pridávať k polymérovanému olefinu tým istým prostriedkom kvapaliny, napríklad kvapalný monomér.

Nezávisle od spôsobu polymerizácie sa polymerizácia vykonáva pri vylúčení prítomnosti kyslíka, vody a ďalšej látky, ktoré sú jedmi pre katalyzátor.

Polymerizácia podľa vynálezu môže byť vykonávaná v prítomnosti prísad pre riadenie molekulovej hmotnosti polyméru. Na tento účel sa zvyčajne používa vodík známym spôsobom. Pozorovalo sa, že pri použití katalyzátora podľa vynálezu je potrebné použiť väčšie množstvo vodíka na dosiahnutie tej

istej rýchlosti toku taveniny (MFR) v porovnaní s použitím bežného katalytického prostriedku DIBDMSi.

Hoci to zvyčajne nie je nutné, je možné po skončení polymerizácie alebo kvôli ukončeniu polymerizácie alebo na deaktiváciu katalyzátora uviesť katalyzátor do styku s vodou, alkoholom, acetónom alebo iným deaktivátorom známym spôsobom.

Produkty, získané pri použití katalyzátora podľa vynálezu sú zvyčajne pevné, prevažne izotaktické poly- α -olefíny. Výťažky polymérov sú dostatočne vysoké, vzťahujúc na množstvo použitého katalyzátora, takže je možné získať vhodné produkty bez izolácie zvyškov katalyzátorov. Podiel štatistických vedľajších produktov je dostatočne nízky, takže ich nie je nutné odstrániť. Polymérne produkty, získané týmto spôsobom je možné spracovávať vytlačaním, lisovaním, vstrekováním a ďalšími bežnými spôsobmi.

Vynález bude objasnený nasledujúcimi príkladmi a porovnávacími príkladmi, ktoré však nemajú slúžiť na jeho obmedzenie.

uskutočnenia **Príklady realizácie vynálezu**

Polymerizácia v suspenzii

Príklady I až VIII

Porovnávacie príklady 1 až 6

Katalytická zložka s obsahom titánu, horčíka a donoru elektrónov bola pripravená podľa USSN 055 430 z 28. mája 1987.

Katalytické zložky s obsahom titánu, pripravené hore, boli podrobené skúškam pri polymerizácii propylénu v suspenzii v hexáne. Parrov reaktor s objemom 2 l bol naplnený 650 ml hexánu a potom bol pod tlakom 1 MPa privádzaný propylén a 130 ml plynného vodíka. Pri polymerizácii sa použilo



približne 20 mg katalytickej zložky s obsahom titánu, ako pomocný katalyzátor bol použitý trietylalumínium spolu s organosilánovým modifikátorom a polymerizácia bola vykonávaná 2 hodiny pri 71 °C. Spôsob bol vykonávaný tak, že do Parrovho rektora bolo vložených 650 ml hexánu a teplota bola zvýšená na 43 °C. Katalytický prostriedok bol vytvorený zo zmesi 1,0 ml 1,56 M trietylalumínia (TEA) v hexáne, 1,6 ml 0,1 M organosilánu v hexáne a ďalších 5 ml hexánu, v ktorom bola uvedená do suspenzie pevná zložka, vopred premytá 5 ml hexánu. Výsledná zmes bola vstreknutá do reaktora spolu s 50 ml hexánu. Po pridaní katalyzátora bol pridaný vodík v množstve, uvedenom v tabuľke I, teplota reaktora bola zvýšená na 71 °C a potom bol privádzaný propylén pod tlakom 1 MPa. Pri tejto teplote a tlaku bola polymerizácia vykonávaná 2 hodiny. Výsledky polymerizácie v suspenzii sú uvedené v nasledujúcej tabuľke I, distribúcia molekulovej hmotnosti polyméru je uvedená v tabuľke II. Výťažok v gramoch polyméru, vyrobený na gram pevnej katalytickej zložky bol stanovený analýzou polymérneho produktu na horčík. Extrahovateľné látky boli stanovené zmeraním straty hmotnosti suchej vzorky mletého polyméru po extrakcii n-hexánom po dobu 5 až 6 hodín. "Rozpustný podiel" v hexáne bol stanovený odparením filtrátu do sucha a odvážením odparku. Podiel ataktického polyméru je množstvo rozpustného podielu, sčítané s množstvom extrahovateľných látok. Distribúcia molekulovej hmotnosti polyméru bola stanovená pri použití štandardnej chromatografie na geli. Parametre distribúcie molekulovej hmotnosti M_n , M_w , M_z , M_{z+1} sa bežne používajú a ich význam je podrobnejšie popísaný v publikácii Textbook of Polymer Science, 3. vydanie, F. W. Billmeyer, Jr., John Wiley and Sons, New York, 1984.

Polymerizácia v plynnej fáze (jednotka I)

Priklady IX až XI

Porovnávací príklad 7

Bola vykonávaná polymerizácia propylénu v horizontálnom valcovom reaktore s priemerom približne 40 cm a dĺžkou približne 120 cm (jednotka I),

tento reaktor bol popísaný vrátane polymerizačného postupu v US patentovom spise č. 3 965 083. Reaktor bol opatrený otvormi pre obeh plynu z reaktora do kondenzačného zariadenia, potom tryskami späť do reaktora. Kvôli odstráneniu tepla, vznikajúceho v reaktore v priebehu polymerizácie, bol ako kvapalina použitý kvapalný propylén. V priebehu postupu sa tvoril v reakčnej vrstve reaktora práškovaný polypropylén, ktorý bol vedený cez prepád do sekundárnej uzatvorenej nádoby, prekrytej vrstvou dusíka. Vrstva polyméru bola miešaná lopatkami, pripojenými na pozdĺžne uložený hriadeľ vo vnútri reaktora, miešanie bolo vykonávané rýchlosťou 50 ot./min. Teplota v reaktore bola udržiavaná na hodnote 71 °C, tlak bol udržiavaný na hodnote približne 2 MPa. Obsah vodíka bol udržiavaný na hodnote, ktorá je uvedená v tabuľke III. Rýchlosť produkcie polyméru bola udržiavaná približne na hodnote 25 až 27 kg/h. Katalyzátor s obsahom titánu bol privádzaný do reaktora v hexáne, v ktorom bol obsiahnutý v množstve 1,25 % hmotnostných tryskou pre privádzanie katalyzátora. Zmes silánového modifikátora a 20 % roztok trietylalumíniumhexánu pri pomere Al/Si, uvedenom v tabuľke III, bola privádzaná oddelene do reaktora ďalšou tryskou pre prívod katalyzátora, ponorenou do kvapalného propylénu.

Modul ^Vohybu ^e polyméru bol stanovený zvyčajným spôsobom až na to, že vzorky vo forme tyčiniek boli vylisované.

Výsledky polymerizácie v plynnej fáze v jednotke I sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách III a IV.

Tabuľka III

Polymerizácia v plynnej fáze (jednotka I)

Príklad	Silán	H ₂ /C ₃ ⁻	Al/Si	Výťažok [*]	MFR	Extrah. látky % hmot.	FM ¹
		(x10 ³)		(g/10 min.)			kPa
IX	A	6.4	6	17.5	2.1	0.7	1.97
X	A	9.6	6	20.0	3.4	0.9	2.03
XI	A	15.5	6	20.1	5.9	1.0	2.05
(7)	L	5.7	6	19.8	3.2	1.0	1.74

¹ Modul v ohybe, meraný pri lisovaní.^{*} Výťažok sa vzťahuje na množstvo katalyzátora a je uvedený v kg/g katalyzátora.

Tabuľka IV

Distribúcia molekulovej hmotnosti (jednotka I)

Príklad	Silán	Molekulová hmotnosť x10 ⁻³				M _w /M _n	M _z /M _w
		M _n	M _w	M _z	M _{z+1}		
IX	A	78.1	431	1330	2742	5.5	3.1
X	A	64.9	355	1075	2173	5.4	3.0
XI	A	59.1	321	990	2054	5.4	3.1
(7)	L	70.1	356	1102	2352	5.0	3.1

Polymerizácia v plynnej fáze (jednotka II)

Príklady XII až XV

Porovnávací príklad 8

Polymerizácia propylénu bola vykonávaná v malom reaktore s objemom 4,5 l v plynnej fáze, priemer reaktora bol 10 cm a jeho dĺžka 30 cm (jednotka II). Inak bol reaktor podobný jednotke I. Pevný katalyzátor bol privádzaný vo forme suspenzie s obsahom 1,5 % hmotnostných v hexáne pod úrovňou kvapalného propylénu, pomocný katalyzátor, tvorený trietylhlínikom a silánom v hexáne pri pomere hliníka ku kremíku, tak, ako je uvedené v tabuľke V, bol pridávaný oddeleným prívodom rovnako pod úrovňou kvapalného propylénu. Pomer hliníka ku kremíku, uvedený v tabuľke je molárny pomer. Rýchlosť výroby je približne 0,5 kg/h, teplota 71 °C a tlak 2 MPa. Do reaktora bol privádzaný vodík kvôli udržaniu rýchlosti toku taveniny približne 3 až 5 g/10 minút.

Výsledky polymerizácie v plynnej fáze pri použití jednotky II sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách V a VI.

Tabuľka V

Polymerizácia v plynnej fáze pri použití jednotky II

Príklad	Silán	Al/Si	Výťažok*	Extrah.	
				látky % hmot.	Modul v ohybe kPa
XII	A	6	20.6	1.1	1.87
XIII	A	12	25.1	1.4	1.87
XIV	A	20	23.4	1.7	1.93
XV	C	6	24.8	1.7 -	
(8)	L	6	21.9	0.8	1.86

* Výťažok získaného polypropylénu je uvedený v kg/g katalyzátora.

Tabuľka VI

Distribúcia molekulovej hmotnosti (jednotka II)

Príklad	Silán	Molekulová hmotnosť $\times 10^{-3}$					
		M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_w/M_n	M_z/M_w
XII	A	65.3	337	995	1928	5.2	3.0
XIII	A	67.6	367	1178	2523	5.4	3.2
XIV	A	62.7	342	1079	2209	5.4	3.2
XV	C	56.9	333	1059	2207	5.8	3.2
(8)	L	74.1	362	1069	2159	4.9	3.0

Údaje z príkladov ukazujú, že materiály, získané pri použití katalyzátora podľa vynálezu majú zvyčajne širšiu distribúciu molekulovej hmotnosti ako porovnávacie príklady pri udržaní účinnosti katalyzátora a jeho špecifičnosti. Rovnako je možné pozorovať zvýšenie pevnosti, ako je zrejmé z modulu ohybu, najmä pri použití izobutyl-terc.-butoxydimetoxysilánu ako modifikátora.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalytický prostriedok na polymerizáciu olefinov s obsahom pevnej zložky nerozpustnej v uhľovodíkoch a obsahujúci nanosenú titanovú zložku, zložku na báze halogenidu horčíka, obsahujúcu elektrónový donor, alkylhlinitú zlúčeninu a organosilánovú zlúčeninu, **vyznačujúci sa tým**, že organosilánová zlúčenina je vybratá zo skupiny zahrňujúcej rozvetvené alkyl-terc. butoxydimetoxysilány obsahujúce v alkylovej časti 3 až 10 atómov uhlíka.

2. Katalytický prostriedok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organosilánovou zlúčeninou je rozvetvený alkyl-terc. butoxydimetoxysilán s 3 až 5 atómami uhlíka v alkylovej časti.

3. Katalytický prostriedok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organosilánovou zlúčeninou je zlúčenina všeobecného vzorca



v ktorom

R znamená izobutylovú skupinu, izopropylovú skupinu alebo terc. butylovú skupinu.

4. Katalytický prostriedok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organosilánovou zlúčeninou je izobutyl-terc. butoxydimetoxysilán.

5. Katalytický prostriedok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organosilánovou zlúčeninou je terc. butyl-terc. butoxydimetoxysilán.

6. Katalytický prostriedok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organosilánovou zlúčeninou je izopropyl-terc. butoxydimetoxysilán.

7. Katalytický prostriedok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organosilánovou zlúčeninou je cyklohexyl-terc.butoxydimetoxysilán.

8. Katalytický prostriedok podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou organosilánovou zlúčeninou je neopentyl-terc.butoxydimetoxysilán.