



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196271
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 08 05 75
(21) (PV 7299-77)
(32) (31) (33). Právo přednosti od 31 03 75
(563679) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 29 06 79
(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/16
C 08 F 10/06

(72) Autor vynálezu KARAYANNIS NICHOLAS MÁRIOS, NAPERVILLE a
GRAMS HAROLD, GLEN ELLYN (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby katalytické složky

1

Vynález se týká způsobu výroby nové hnědé zbarvené pevné směsi obsahující β -chlorid titanitý, která je použitelná ve směsi s organohlinitou sloučeninou k polymeraci monomerů. Předmětem vynálezu je způsob výroby nové hnědé pevné směsi, která je porézní, má velký povrch a obsahuje β -chlorid titanitý a malé množství organického donoru elektronů. Její směs s organohlinitou sloučeninou jsou vysoce aktivní a dají se použít pro polymeraci α -olefinů, zvláště propylenu, na krystalické polymerní produkty za normálních podmínek pevné, s velkými výtěžky. Vedlejší nízkomolekulární a zejména amorfní polymerní (rozpustné) produkty vznikají v malých množstvích.

V souladu s vynálezem se zjistilo, že nový porézní hnědý materiál s velkým povrchem, obsahující β -krystalickou formu chloridu titanitého a menší množství organického donoru elektronů, například etheru, je při použití spolu s organohlinitou sloučeninou vysoce účinný při polymeraci α -olefinu, například propylenu. Tato hnědá pevná látka je při použití ve směsi s organohlinitou sloučeninou, zejména s dihydrokarbylaluminiumchloridem, pro polymeraci propylenu zvláště účinná vzhledem k tomu, že tyto směsi vykazují výjimečně vysoké polymerační rychlosti a vysoké výtěžky na katalyzátor, a

2

ve srovnání s obchodním chloridem titanitým aktivovaným hliníkem způsobují vznik stejných nebo nižších množství rozpustných podílů (nízkomolekulárních a zejména amorfních polymerních složek). Katalytické směsi podle vynálezu mohou být dále modifikovány aditivami, které jsou schopné snížit rozpustný podíl na podstatně nižší úroveň, aniž by podstatně ovlivnily výtěžek, vztažený na katalyzátor. Navíc jsou tyto katalytické směsi, modifikované nebo nemodifikované, citlivé vůči vodíku, používanému jako přenašeč řetězce k řízení molekulové hmotnosti polymerního produktu, a dají se použít při polymeraci v suspenzi, v bloku nebo v parní fázi.

Katalytické směsi používané pro polymeraci α -olefinů, zejména propylenu, se posuzují nejméně ze dvou hledisek: z hlediska jejich aktivity a výtěžku vztaženého na katalyzátor a jejich schopnosti vytvářet vysoce krystalický polymerní produkt s minimem vedlejších nízkomolekulárních a zejména amorfních polymerních produktů. Zvyšování aktivity a výtěžku a snižování rozpustných podílů ovlivňuje mnoho různých faktorů. Jedním z nich je u katalytických směsí na bázi organohlinitých sloučenin a chloridu titanitého krystalická forma chloridu titanitého.

Jsou známy čtyři krystalické modifikace chloridu titanitého: α , β , γ a δ a v literatuře jsou detailně uvedeny ohybové obrazce měřené práškovou metodou přinejmenším pro první tři modifikace. Při komerční polymeraci propylenu byly preferovány nachové krystalické modifikace, zvláště γ -forma, zatímco hnědá β -forma byla vytrvale odmítána vzhledem ke své aktivitě a zvláště k vysoké produkci rozpustných podílů. Nicméně je v US patentu č. 3 424 774 nárokováno její použití pro cyklotrimerizaci konjugovaných diolefinických látek.

Nedávno byl v jihoafrickém patentu číslo 721 245 popsán porézní chlorid titanitý s velkým povrchem na bázi fialového δ -chloridu titanitého. Ve směsi s organohlinitými sloučeninami je katalyzátor extrémně aktivní a produkuje vysoké výtěžky polypropylenu, které nejsou doprovázeny podstatným zvýšením rozpustného podílu.

US patent č. 3 769 233 popisuje způsob přípravy „katalyzátoru sestávajícího z fialového $TiCl_3$... z hnědého $TiCl_3$, vzniklého redukcí $TiCl_4$ při teplotě pod asi $100^\circ C$, reakcí hnědého $TiCl_3$ s $TiCl_4$ “. Účelem je převést známou hnědou formu $TiCl_3$ o malém povrchu na jednu z účinnějších fialových forem, které jsou obecně známé svými vyššími polymeračními rychlostmi a výtěžky a vyšší stereospecifitou.

V US patentu č. 3 058 963 se uvádí polymerace s použitím „katalytické složky nerozpustné v uhlovodících“ vyráběné reakcí například $TiCl_4$ s alkylhlinitou sloučeninou v roztoku.

V US patentu č. 3 116 274 se pro zvýšení stereospecifity polymerace olefinů používají ethery. Postup přípravy zahrnuje smísení etheru, chloridu titaničitého nebo vanadičitého a alkylaluminia, například triethylaluminia nebo seskvichloridu a reakci vzniklého produktu s promotorem pro použití při polymeraci α -olefinů.

US patent č. 3 058 970 popisuje vylepšení stereospecifity polymerace olefinů použitím katalytické složky vzniklé reakcí například chloridu titaničitého a diethylaluminiumchloridu v rozmezí teplot -20 až $40^\circ C$ a následujícím zráním produktu při 40 až $150^\circ C$.

Nyní bylo nalezeno, navzdory všem literárním odkazům, že lze připravit hnědou formu chloridu titanitého, která je vysoce aktivní, poskytuje vysoké výtěžky a nízký rozpustný podíl a dá se použít jako složka katalyzátoru při polymeraci α -olefinů.

Předmětem vynálezu je způsob výroby hnědé katalytické složky, který spočívá v tom, že

a) se nechá reagovat chlorid titaničitý a trihydrokarbylhlinit, dihydrokarbylaluminiumbromid nebo dihydrokarbylaluminiumchlorid v molárním poměru 1 molu sloučeniny titanu na 0,5 až 3 moly sloučeniny hliníku při teplotě pod $0^\circ C$ v přítomnosti inertního kapalného rozpouštědla pro chlorid ti-

taničitý za vzniku hnědé pevné hmoty,

b) teplota produktu stupně a) se zvýší na méně než $100^\circ C$,

c) do hnědé pevné hmoty ze stupně b) se v přítomnosti inertního kapalného rozpouštědla pro organický elektrondonor vnese alespoň jeden organický elektrondonor, vybraný ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků, v molárním poměru 0,5 až 5 molů elektrondonoru na 1 mol sloučeniny titanu v hnědé pevné hmotě ze stupně b),

d) produkt stupně c) se zahřeje na teplotu mezi teplotou místnosti a $80^\circ C$,

e) na hnědou pevnou hmotu ze stupně d) se působí při teplotě $40^\circ C$ až $100^\circ C$ roztokem elektronaceptoru, kterým je tetrahalogenid titanu, alkoxyhalogenid titanu, bromid hlinitý, chlorid germaničitý nebo chlorid křemičitý, v inertní kapalině při teplotě, době a koncentraci, při které je elektronakceptor v inertní kapalině rozpuštěn, a při takovém molárním poměru elektronakceptoru k titanu obsaženému v hnědé pevné hmotě ze stupně d), který umožňuje převedení hnědé pevné hmoty, ze stupně d) na hnědou pevnou hmotu, která má povrch větší než $50\text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,10\text{ cm}^3/\text{g}$ a

f) ze stupně e) se získá polymerační katalytická složka obsahující hnědý β -chlorid titanitý s obsahem až 10 molárních % alespoň jednoho uvedeného organického elektrondonoru, která má povrch větší než $50\text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,10\text{ cm}^3/\text{g}$.

Vzniklá pevná látka může být použita s organohlinitou sloučeninou, zejména s dialkylaluminiumchloridem při polymeraci α -olefinů, zejména propylenu.

Popisovaná hnědá pevná látka má výhodně BET povrch větší než $50\text{ m}^2/\text{g}$, výhodněji více než $80\text{ m}^2/\text{g}$ a nejvýhodněji více než $100\text{ m}^2/\text{g}$. Barvou, rentgenovými práškovými ohybovými obrazci a poměrem chloridu k titanu je anorganická část hnědé pevné látky definována jako v podstatě chlorid titanitý v krystalické modifikaci β . Měření porozity hnědé pevné látky ukazují, že má výhodně objem pórů větší než $0,10\text{ cm}^3/\text{g}$, výhodněji nad $0,15\text{ cm}^3/\text{g}$ a nejvýhodněji nad $0,20\text{ cm}^3/\text{g}$.

Stanovením morfologie hnědé pevné látky elektronovou mikroskopií bylo zjištěno, že je tvořena nepravidelně tvarovanými, poněkud okrouhlými částicemi, které se zdají být shluky ještě menších částic.

Ve výhodném provedení se hnědá pevná látka vyrábí způsobem popsáným níže.

Pro preparativní a promývací kroky přípravy hnědé katalytické složky je vhodné použít kteréhokoli v podstatě inertního kapalného prostředí. Alkany jako pentan, hexan, cyklohexan a podobné a halogenované sloučeniny, jako chlorbenzen a chloralkany mohou být použity po přečištění, kterým se odstraní voda a jiné polární složky jako alkoholy, merkaptany atd. Výhodněji se jako

prostředí používá nižších alkanů a nejvýhodněji hexanu.

Pro počáteční preparativní stupeň, redukci chloridu titaničitého, je preferován trihydrokarbylaluminium- nebo dihydrokarbylaluminiumhalogenid, výhodněji lze použít dihydrokarbylaluminiumchloridu a nejvýhodněji se používá dialkylaluminiumchloridu nižšího alkylu, jako například diethylaluminiumchloridu. Nižším alkylem se zde rozumí alkylový radikál s jedním až asi osmi atomy uhlíku.

Teplotu redukce je nejvýhodněji udržovat během pomalého směřování chloridu titaničitého a organohlinité sloučeniny pod 0° Celsia a ponechat ji na stejné hodnotě ještě určitou dobu poté. Výhodně je smíšení doprovázeno třepáním. Výhodněji se používá teploty mezi -30 a 0°C a nejvýhodněji teploty v rozmezí -10 až 0°C.

Kaše vzniklá redukcí se pak krátce zahřeje na teplotu do 100°C, výhodněji do 80°C. Výrazem „krátce“ se zde rozumí více než několik minut a méně než několik hodin.

Množství použité organohlinité sloučeniny se mění s množstvím použitého chloridu titaničitého a výhodně leží v rozmezí 3 moly organohlinité sloučeniny na 1 mol chloridu až 0,5 molu na 1 mol. Výhodněji se molární poměr pohybuje od 2:1 do 0,5:1 a nejvýhodněji od 1,5:1 do 0,75:1.

Pevná látka vzniklá redukcí, což je v podstatě forma chloridu titaničitého s malým povrchem, obsahující malé množství organohlinitých sloučenin, se výhodně oddělí a krátce promyje a na vzniklý produkt se v inertním kapalném prostředí působí nejméně jedním organickým elektrondonorem, jako je ether, thioether, thiol, keton, ester, amid, amin, fosfin nebo stibin. Výhodně je uvedeným nejméně jedním donorem ether, thioester, thiol nebo keton a výhodněji je uvedeným donorem nejméně jeden ether, jako je n-butyl-, isobutyl-, cyklohexyl-, isopentyl- nebo oktylether a podobné, nebo ether s organickými skupinami smíšeného charakteru, jako isobutylisopentylether, isopentylfenylether atd. Nejvýhodněji je uvedený donor tvořen nejméně jedním nižším alkyletherem, jako je isopentylether nebo směs isopentyl- a n-butyletheru. Nižším alkylem se zde rozumí alkylové skupiny o dvou až asi osmi uhlíkových atomech.

Obecně se reakční složky při adici elektrondonoru přidávají při teplotě blízké teplotě místnosti a vzniklý produkt se zahřívá na teplotu mezi teplotou místnosti a 80°C. Výhodněji se zahřívání provádí na teplotu v rozmezí 30 až 70°C a nejvýhodněji od 35 do 50°C.

Množství uvedeného organického donoru elektronů přidávané k oddělené a promyté pevné látce z prvního stupně se s výhodou pohybuje od 0,5 molu donoru na mol titanu obsaženému v pevné látce do 5 molů na mol. Výhodněji leží v rozmezí od 2 molů elektrondonoru na mol titanu obsaženého v pevné

látce do 0,75 molu na mol a nejvýhodněji se molární poměr pohybuje mezi 1,5:1 a 0,9:1.

Doba zahřívání v popsaném stupni se výhodně pohybuje od asi 10 minut do několika hodin, přičemž výhodnější je rozmezí 15 minut až 2 hodiny.

Po popsané reakci s nejméně jedním elektrondonorem se pevný produkt druhého reakčního stupně výhodně oddělí a promyje inertní kapalinou.

Pevný produkt druhého stupně, což je v podstatě hnědá forma chloridu titaničitého o malém povrchu, obsahující malá množství organohlinitých sloučenin a donoru, se pak podrobí reakci s elektronakceptorem trvající několik minut až několik hodin, výhodně 15 minut až několik hodin, v kontaktu s inertním kapalným prostředím. Teplotní rozmezí tohoto zahřívání leží mezi přibližně teplotou okolí a 100°C, výhodně mezi 30 a 80°C a výhodněji mezi 40 a 70°C.

Elektronakceptor je s výhodou tvořen Lewisovou kyselinou, rozpustnou v inertním kapalném prostředí, jako halogenidem titaničitým, tetraalkoxyhalogenidem titaničitým, bromidem hlinitým, chloridem germaničitým, chloridem křemičitým a jinými halogenidy prvků periodických skupin IV.B, IV.A a V. A. Výhodněji je elektronakceptorem chlorid titaničitý, chlorid germaničitý nebo chlorid křemičitý a nejvýhodněji chlorid titaničitý.

Reakce pevné látky z druhého stupně s elektronakceptorem v roztoku se výhodně provádí v molárním poměru akceptoru k titanu obsaženém v pevné látce o hodnotě 10:1 až 0,5:1. Výhodněji se molární poměr pohybuje od 5:1 do 0,5:1 a nejvýhodněji od 3:1 do 1:1. Je zde důležité, aby nebylo použito příliš koncentrovaného roztoku elektronakceptoru. Výhodný je 5 až 30% (hm.) roztok, výhodněji je dolní hranice asi 10 % hm.

Hnědý pevný produkt třetího reakčního stupně se pak oddělí, s výhodou promyje a použije ve spojení s organohlinitou sloučeninou, jako je aluminiumtrialkyl- nebo dialkylaluminiumhalogenid, výhodně dialkylaluminiumchlorid, pro polymeraci α -olefinů. S výhodou se použije dialkylaluminiumchloridu nižšího alkylu.

Vynález je popsán v souvislosti s níže uvedenými příklady, které však jsou pouze ilustrativního charakteru. Alternativy, modifikace a obměny, které budou z příkladů odborníkovi zřejmé, spadají do rozsahu předmětu vynálezu.

Ze všech rozpouštědel a polymeračních prostředí byla před použitím odstraněna voda a ostatní polární látky.

Rentgenová chybová měření práškovou metodou byla prováděna s materiály v zatavených skleněných trubicích běžným způsobem s použitím difraktometru. Měření porozity byla prováděna na vysokotlakém rtuťovém porozimetru (420 MPa) firmy Ame-

rican Instrument Company, Silver Springs, Md.

Měření povrchu byla prováděna jednobodovou BET metodou s použitím směsi 10 % dusíku a 90 % helia. Vzorek byl předem za teploty místnosti po dobu asi 1 hodiny podroben působení pomalého proudu uvedené směsi plynů, pak chlazen na teplotu kapalného dusíku po dobu asi 45 minut za účelem adsorpce dusíku a nakonec zahřát na teplotu místnosti a složení desorbovaného plynu mu bylo změřeno detektorem tepelné vodivosti.

Chemické analýzy byly prováděny rozpuštěním zvážených vzorků katalyzátoru v methanolu nebo vodě okyselené kyselinou sírovou. Alikvotní díly tohoto roztoku byly použity ke stanovení titanu a hliníku atomovou absorpcí a chloru Volhardovou titrací. Ether byl stanoven neutralizací methanolických roztoků nebo extrakcí vodných roztoků hexanem a nastříknutím získaných vzorků do kolony plynového chromatografu, kalibrované standardními roztoky obsahujícími relevantní ether.

Hnědá katalytická složka, která je zde popisována, tvoří při rozkladu rozpuštěním ve zředěné kyselině sírové nachový roztok a při rozkladu rozpuštěním v MeOH—H₂SO₄ modrý roztok.

Suspenzní rychlosti jsou gramy krystalického polymeru (celkový polymer minus rozpustný podíl) na gram hnědé pevné látky (počítané jako TiCl₃) za hodinu polymerace. Blokové rychlosti jsou gramy celkového polymeru na gram hnědé pevné látky (počítané jako TiCl₃) za hodinu polymerace.

Hmotnosti ve sloupci příklad č. a hmotnosti jsou hmotnosti použité hnědé pevné látky. Při výpočtu molů hnědé pevné látky byl malý obsah organických látek obecně zanedbáván.

Příklad 1

Do 300ml baňky s kulatým dnem se uvede 24,6 ml suchého hexanu a 12,5 ml chloridu titaničitého. Baňka a její obsah jsou po celou dobu přípravy chráněny vrstvou suchého dusíku. Roztok se míchá magnetickým míchadlem a chladí ledovou lázní, udržovanou na teplotě -1 °C. K roztoku chloridu titaničitého se během 3 hodin přidá po kapkách 74,8 ml diethylaluminiumchloridu v hexanu (24,4 % hm. diethylaluminiumchloridu, hustota roztoku 0,739 g/cm³). Po ukončení přidávku alkyly se suspenze 15 minut míchá při -1 °C, odpaří se chladičem a pak se v průběhu 1 hodiny zahřeje na 65 °C. Poté se suspenze 1 hodinu míchá při 65 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se pevná látka promyje pěti 42ml podíly suchého hexanu; dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C.

Pevná látka se dekantuje, přidá se 144 ml suchého hexanu a 21,3 ml isopentyletheru a suspenze se 1 hodinu míchá při 35 °C. Pev-

ná látka se pak promyje pěti 42ml podíly suchého hexanu dekantací.

K dekantované pevné látce se přidá 70,8 ml 20,3% (hm.) zásobního roztoku chloridu titaničitého v hexanu (46,3 ml chloridu titaničitého plus 181,8 ml hexanu). Suspenze se 2 hodiny míchá při 62 až 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 42ml podíly suchého hexanu a dekantací při posledním promývání při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml suchého hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,295 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědou zbarvenou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,8 w, 5,4 s, 2,89 w, 2,77 s b, 2,15 m, 1,96 w, 1,78 m-s, 1,48 w vb, 1,14 vw.

Měření povrchu suché hnědé pevné látky byla získána hodnota kolem 106 m²/g.

Analýzou hnědé zbarvené pevné látky bylo zjištěno že obsahuje 22,5 % titanu, 0,6 % hliníku, 59,8 % chloru a 10,0 % isopentyletheru.

Příklad 2

Do 50ml baňky s kulatým dnem se uvede 49,2 ml suchého hexanu a 25 ml chloridu titaničitého. Baňka a její obsah jsou během přípravy chráněny vrstvou suchého dusíku. Roztok se pomalu míchá magnetickým míchadlem a chladí ledovou lázní o teplotě -1 °C. Během 3 hodin se přidá po kapkách 149,6 ml diethylaluminiumchloridu v hexanu (24,4 % hm. diethylaluminiumchloridu, hustota roztoku 0,739 g/cm³). Po ukončení přidávání alkyly se suspenze pomalu 15 minut míchá při -1 °C, opatří se chladičem a pak během 1 hodiny zahřeje na 65 °C. Poté se suspenze 1 hodinu pomalu míchá při 65 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se pevná látka promyje pěti 84ml podíly suchého hexanu; dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C.

Pevná látka se dekantuje, přidá se 288 ml hexanu a 42,6 ml isopentyletheru a suspenze se 1 hodinu pomalu míchá při 35 °C. Pevná látka se pak promyje pěti 84ml podíly suchého hexanu a výsledná suspenze se rozdělí na čtyři stejné díly.

Jeden díl se dekantuje a k pevné látce se přidá 54,5 ml 13% (hm.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 2 hodiny pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25ml podíly suchého hexanu; dekantace při posledním promytí se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se dalších 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,141 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,8 w, 5,4 s, 2,75 b s, 2,14 m, 2,00 m-s, 1,96 w, 1,77 bs, 1,52 w, 1,49 vw, 1,13 vw.

Analýzou hnědé pevné látky byly získány

hodnoty 26,6 % titanu, 0,6 % hliníku, 58,2 % chloru a 9,5 % isopentyletheru.

Příklad 3

Postup je stejný jako v příkladu 2, s výjimkou, že po rozdělení suspenze na 4 stejné díly: se jeden díl dekantuje a k pevné látce se přidá 35,4 ml 20,3% (hm.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 105 minut pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25ml díly suchého hexanu, dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,158 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,9 w, 5,4 s, 2,9 w, 2,75 b s, 2,12 m, 1,99 m-s, 1,95 w, 1,77 w a 1,48 w.

Analýzou hnědé pevné látky byly získány hodnoty 26,2 % titanu, 0,7 % hliníku, 59,4 % chloru a 6,3 % isopentyletheru.

Příklad 4

Postup je stejný jako v příkladu 1 s výjim-

kou, že po promytí pevné látky pěti 42ml díly suchého hexanu dekantací se k pevné látce přidá 35,4 ml 20,3% (hm.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 105 minut pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25ml díly suchého hexanu, dekantace při posledním promytí se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,158 g hnědé zbarvené pevné látky.

Příklad 5

Postup je stejný jako v příkladu 4 s výjimkou, že na komplex chlorid titanitý — isopentylether se působí 40% (hm.) roztokem chloridu germaničitého v hexanu.

Příklad 6

Polymerace propyleny se provádějí v tlakové láhvi při 2,8 atp a 70 °C v dvouhodinových cyklech s níže uvedenými množstvími hnědé katalytické složky, 1,0 ml 24,4% (hm.) diethylaluminiumchloridu a 200 ml hexanu jako polymeračního prostředí.

TABULKA I

Příklad č.	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/hod)	Rozpustný podíl (%)
1	0,0875	253	10,9
1	0,0875	219	2,5*
4	0,0754	213	5,4
2	0,0843	165	6,0
5	0,099	106	19,6
3	0,0948	195	5,7
	**0,2	65	6,0
	**0,2	35	2,2*

* Při těchto polymeracích bylo přidáno 0,008ml bis-(tributyl)cínsulfidu (BTS) a 0,004 ml 2,4,6-kollidinu (Coll).

** V těchto případech bylo místo hnědé chloridu titanitého použito komerčně dostupného AATiCl₃ (Stauffer Chemical Company).

Příklad 7

Polymerace se provádějí při 71 °C asi 1 hodinu v rékatoru o objemu 3,8 litru při tlaku propyleny vyšším než 1,75 MPa a při nízkém parciálním tlaku vodíku s použitím

1200 ml hexanu jako polymeračního prostředí. Jako katalyzátor se používá diethylaluminiumchlorid, hnědý chlorid titanitý, BTS a Coll v molárním poměru 2,8/1,0/0,014/0,027.

TABULKA II

Příklad č.	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/hod)	Rozpustný podíl (%)
3	0,1	2002	2,1**
4	0,1	2170	4,2
4	0,1	2226	2,5
4	0,1	2320	1,5**
3	0,1	1215	3,3**, ***
4	0,1	1422	4,4***
4	0,1	1583	1,8**, ***
*	0,4	628	2,6
*	0,4	401	4,6***

* AATiCl₃, Stauffer Chemical Company.

** Molární poměr diethylaluminiumchloridu, chloridu titanitého, BTS a Coll 2,8/1,0,028/0,054.

*** Čtyřhodinové cykly.

Příklad 8

Polymerace propylenů v kapalně fázi (blokové) se provádějí v 1litrovém reaktoru po

dobu 2 hodin při 71 °C za tlaku propylenů 3,22 MPa a s malým množstvím vodíku. V každém cyklu se použije 0,3 ml 24,4% (hm.) roztoku diethylaluminiumchloridu v hexanu.

TABULKA III

Příklad č. a množství (g)	Rychlost (g/g/hod)	Rozpustný podíl (%)	Extrahovatelný podíl (%)
4 0,03	3084	4,8	11,0
4 0,03	3187	1,6	4,6**
2 0,021	2390	1,3	4,2**
4 0,028	2322	0,9	2,7**, ***
* 0,05	1186	4,3	6,8
* 0,05	797	3,3	3,8

* AATiCl₃, Stauffer Chemical Company.

** 0,0025 ml BTS a 0,00125 Coll.

*** 0,32 ml 24,4% (hm.) roztoku diethylaluminiumchloridu v hexanu.

Příklad 9

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví přidáním 80 ml hexanu a 40 ml chloridu titaničitého do 500 ml baňky a ochlazením na 0 °C. K tomuto roztoku se během 3 hodin přidá 247 ml 24,4% (hmot.) diethylaluminiumchloridu (0,739 g/ml). Vzniklá suspenze se hřeje na teplotu místnosti, 1 hodinu zahřívá při teplotě 65 °C a promyje se. Stanoví se koncentrace suspenze.

25 ml posledně uvedené suspenze (asi 6 g pevné látky) se uvede do 200 ml baňky, dekantuje se a přidá se 40 ml hexanu. Pak se přidá 8,8 ml oktyletheru a suspenze se 1 hodinu zahřívá při teplotě 35 °C. Produkt se promyje hexanem.

Z posledně uvedené suspenze se dekantuje pevná látka, k níž se přidá 12 ml hexanu a 4 ml chloridu titaničitého. Směs se pak 2 hodiny zahřívá při 65 °C, vzniklá hnědá pevná látka se promyje hexanem a alikvótní podíly suspenze se použijí při polymeraci.

Příklad 10

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 9 s těmito výjimkami:

1. 24,6 ml hexanu a 12,5 ml chloridu titaničitého se ochladí na 0 °C a přidá se 74,8 mililitru diethylaluminiumchloridu.

2. K promyté pevné látce ze stupně 1. se přidá 144 ml hexanu a 20,1 ml benzylisopentyletheru.

3. K pevné látce ze stupně 2. se přidá 60,4 ml 11,9% (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu.

Příklad 11

Opakuje se příklad 10 s výjimkou, že v

kroku 3. se použije 79,5 ml 9,04% (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu.

Příklad 12

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 9 s těmito výjimkami:

1. 196,8 ml hexanu a 100 ml chloridu titaničitého se ochladí na 0 °C a přidá se 594,8 ml 25% roztoku Et₂AlCl. K promyté a dekantované pevné látce se přidá 400 ml hexanu.

2. K 50 ml suspenze ze stupně 1. se přidá 181 ml hexanu, 14,2 ml isopentyletheru a 5,9 ml n-butyletheru.

3. K promyté pevné látce ze stupně 2. se přidá 56 ml hexanu a 14,2 ml chloridu titaničitého.

Příklad 13

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 12 s výjimkou, že místo isopentyl- a n-butyletheru se použije 15,4 ml isobutylvinyletheru.

Příklad 14

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 12 s výjimkou, že místo isopentyl- a n-butyletheru se použije 11,8 ml anisolu.

Příklad 15

Následující suspenzní polymerace se provádějí při 70 °C a tlaku propylenů 0,28 MPa po dobu 2 hodin v tlakových lahvích s použitím 80 mg hnědé pevné látky z příkladu 9, 182 mg Et₂AlCl, 9,5 mg BTS a 3,7 mg Coll.

TABULKA IV

Příklad číslo	Rychlost (g/g/hod)	Rozpustný podíl (%)
9*	61	3,2

* Srovnání se provádí s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, připravenou podobně jako v příkladu 1 až 4, která má rychlost 178 a rozpustný podíl 1,3 %.

Příklad 16

Následující suspenzní polymerace se provádějí jako v příkladu 15 s výjimkou, že se použije asi 0,08 g hnědé katalytické složky a 1 ml 25% roztoku Et_2AlCl a nepoužije se BTS ani Coll.

TABULKA V

Příklad č.	Rychlost (g/g/hod)	Rozpustný podíl (%)
10*	68,5	20,3
11*	51,7	21,5
12***	161	4,2
13**	58	17,2
14**	65	15,5

Srovnání se provádí vždy s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, vyrobenou podobně jako v příkladech 1 až 4.

* rychlost 165, rozpustný podíl 6,1

** rychlost 157, rozpustný podíl 5,8

*** rychlost 170, rozpustný podíl 5,4.

Příklad 17

Následující suspenzní polymerace se provádějí jako v příkladu 16 s výjimkou, že se použije 0,008 ml BTS a 0,004 ml Coll.

TABULKA VI

Příklad č.	Rychlost (g/g/hod)	Rozpustný podíl (%)
12	159	1,2
13	55	11,6
14	56	7,2

* Srovnání pro 12, 13, 14 se provádí s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, vyrobenou podobně jako v příkladech 1 až 4, která má rychlost a rozpustný podíl 178 a 1 %, resp. 164 a 1,2 %, resp. 164 a 1,2 %.

Příklad 18

Hnědá katalytická složka byla vyrobena postupem podle příkladu 1 s těmito množstvími činidel:

1. 196,8 ml hexanu
100 ml chloridu titaničitého
598,4 ml Et_2AlCl
336 ml hexanu při každém promývání
2. 1152 ml hexanu
170 ml isopentyletheru
336 ml hexanu při každém promývání
3. 448 ml hexanu přidaného odděleně od
113,6 ml chloridu titaničitého
336 ml hexanu při každém promývání

Výsledná hnědá pevná látka má povrch 147 m^2/g a objem pórů 0,197 cm^3/g . Ana-

lyzou byly získány hodnoty 26,0 % Ti, 58,5 proc. Cl, 0,36 % Al a 6,41 % isopentyletheru. Práškový rentgenový ohybový obrazec vykazuje vrcholy odpovídající 5,9 m, 5,4 s, 2,75 vs br, 2,13 w, 1,98 m, 1,94 w, 1,77 m br, 1,72 w, 1,47 w br, 1,23 w, 1,13 w br.

Příklad 19

Hnědá katalytická složka se vyrobí stejně jako v příkladu 18. Výsledná hnědá pevná látka má povrch 101 m^2/g a objem pórů 0,193 cm^3/g . Analýzou byly získány hodnoty 26,8 % Ti, 60,0 % Cl, 0,36 % Al a 6,26 % isopentyletheru.

Příklad 20

Hnědá katalytická složka se vyrobí stejně jako v příkladu 19 s výjimkou, že isopentylether se před použitím předestiluje nad sodíkem. Výsledná hnědá pevná látka má povrch 89 m^2/g a objem pórů 0,188 cm^3/g .

Příklad 21

Polymerace propylenu se provádějí stejně jako v příkladu 6.

TABULKA VII

Příklad č.	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/hod)	Rozpustný podíl (%)
18	0,08	259	5,0
	0,08	263	3,9
19	0,08	264	5,7
	0,08	240	5,2
20	0,08	173	6,4
	0,08*	168	1,4

Příklad 22

* použije se 0,008 ml BTS a 0,004 ml Coll.

Polymerace propylenu se provádějí jako v příkladu 8.

TABULKA VIII

Příklad č.	Hmotnost (g)***	Rychlost (g/g/hod)	Extrahovatelný podíl (%)
18	0,05*	3065	3,6
	0,05**	2276	3,8
19	0,05*	1766	2,9
	0,05**	1393	2,8

* 2hodinový cyklus

** 4hodinový cyklus

*** použije se poměr hnědá pevná látka/Et₂AlCl/BTS/Coll o hodnotě 1,0/3,0/0,03/0,06.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby katalytické složky hnědé barvy, vyznačený tím, že

a) se nechá reagovat chlorid titaničitý a trihydrokarbylhliník, dihydrokarbylaluminiumbromid nebo dihydrokarbylaluminiumchlorid v molárním poměru 1 mol sloučeniny titanu na 0,5 až 3 moly sloučeniny hliníku při teplotě pod 0 °C v přítomnosti inertního kapalného rozpouštědla pro chlorid titaničitý za vzniku hnědé pevné hmoty,

b) teplota produktu stupně a) se zvýší na méně než 100 °C,

c) do hnědé pevné hmoty ze stupně b) se v přítomnosti inertního kapalného rozpouštědla pro organický elektrondonor vnese alespoň jeden organický elektrondonor, vybraný ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků, v molárním poměru 0,5 až 5 molů elektrondonoru na 1 mol sloučeniny titanu v hnědé pevné hmotě ze stupně b),

d) produkt stupně c) se zahřeje na teplotu mezi teplotou místnosti a 80 °C,

e) na hnědou pevnou hmotu ze stupně d) se působí při teplotě 40 °C až 100 °C roztokem elektronakceptoru, kterým je tetrahalogenid titanu, alkoxyhalogenid titanu, bromid hliníkový, chlorid germaničitý nebo chlorid křemičitý, v inertní kapalině při teplotě, době a koncentraci, při které je elektronakceptor v inertní kapalině rozpouštěn, a při takovém molárním poměru elektronakceptoru k titanu obsaženém v hnědé pevné hmotě ze stupně d), který umožňuje

převedení hnědé pevné hmoty, ze stupně d) na hnědou pevnou hmotu, která má povrch větší než 50 m²/g a objem pórů větší než 0,10 cm³/g a

f) ze stupně e) se získá pevná polymerační katalytická složka obsahující hnědý β-chlorid titaničitý s obsahem až 10 molárních % alespoň jednoho uvedeného organického elektrondonoru, která má povrch větší než 50 m²/g a objem pórů větší než 0,10 cm³/g.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že jako trihydrokarbylhliník, dihydrokarbylaluminiumchlorid nebo bromid se použije di(nižší alkyl)aluminiumchlorid.

3. Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že organický elektrondonor je vybrán ze skupiny sestávající z etherů.

4. Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že organický elektrondonor je tvořen jednou sloučeninou, a to etherem.

5. Způsob podle bodu 3 vyznačený tím, že elektronakceptor je chlorid titaničitý.

6. Způsob podle bodu 4 vyznačený tím, že elektronakceptor je chlorid titaničitý.

7. Způsob podle bodu 5 vyznačený tím, že ethery jsou nižší alkylethery.

8. Způsob podle bodu 6 vyznačený tím, že ether je nižší alkylether.

9. Způsob podle bodu 7 vyznačený tím, že nižší alkylethery jsou isopentylether a n-butylether.

10. Způsob podle bodu 8 vyznačený tím, že nižší alkylether je isopentylether.