



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

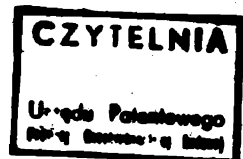
Zgłoszono: 20.09.76 (P. 192531)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1981

Int. Cl.² C08F 10/06
C08F 4/64



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Montedison S.p.A., Mediolan (Włochy); Mitsui
Petrochemical Industries Ltd., Tokio (Japonia)

Sposób polimeryzacji alfa-olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji alfa-olefin zawierających co najmniej 3 atomy węgla i ich mieszanin z etylenem, w obecności katalizatora.

Ze względu na wysoką aktywność i stereospecyficzność katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku, omawiany sposób polimeryzacji jest szczególnie przydatny do wytwarzania krystalicznych polimerów alfa-olefin i krystalicznych kopolimerów alfa-olefin z etylenem.

Katalizator polimeryzacji prowadzonej sposobem według wynalazku ma zdolność stereospecyficznego polimeryzowania propylenu i jego mieszanin z etylenem, przy czym otrzymuje się polipropylen o wysokim wskaźniku izotoksyczności i krystaliczne kopolimery propylenu z etylenem.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 387 890 oraz brytyjskich opisów patentowych nr nr 1 387 887 i 1 387 888 znane są katalizatory stosowane do polimeryzacji i mające powierzchnię właściwą znacznie mniejszą od wartości 40 m²/g. Ponadto, ze względu na warunki stosowane przy ich wytwarzaniu, stałe składniki katalityczne wyżej wymienionych katalizatorów zawsze zawierają pewną ilość rozpuszczalnych związków Ti i innych produktów ubocznych, które są niekorzystne.

Z francuskiego opisu patentowego nr 2 256 179 i odpowiadającego mu opisu patentowego RFN nr 2 461 677 polimeryzację etylenu prowadzi się w obecności katalizatora wytwarzanego w reakcję między halogenkiem Mg i związkiem Ti w obecność związku metaloorganicznego metalu należącego do grupy I—III, który działa jako

2

środek redukujący. Z austriackiego opisu patentowego nr 3 22 841 znane jest wytwarzanie nośnika katalizatora opartego na MgCl₂ prowadzone specyficznym sposobem w celu otrzymania nośnika o wysokiej wytrzymałości, ale jego powierzchnia mieści się w zakresie 3—70 m²/g.

Przykładami katalizatorów wykazujących wysoką aktywność i stereospecyficzność, które stosuje się w procesach polimeryzacji alfa-olefin, a zwłaszcza propylenu są katalizatory znane z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 387 890 i opisu patentowego RFN nr DOS 2 504 036.

Katalizatory znane z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 387 890 otrzymuje się przez poddanie reakcji trójalkiloglinu, częściowo w postaci kompleksu ze związkiem elektronodonorowym, z produktem otrzymanym w wyniku dokładnego zmielenia dwuhalogenku Mg w mieszaninie ze związkiem elektronodonorowym i z chlorowanym związkiem Ti. Aktywność tych katalizatorów wyrażona w gramach polimeru/gram Ti jest odpowiednio wysoka, jeżeli proces prowadzi się w fazie ciekłej, bez obojętnych rozcieńczalników węglowodorowych.

W przeciwnym przypadku, jeżeli polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnych rozpuszczalników węglowodorowych, to aktywność katalizatorów spada do niezadowalających wartości, gdy nie wykorzystuje się możliwości oczyszczania polimeru z resztek katalizatora.

Ponadto, wskaźnik izotaktyczności polimerów otrzymanych przy użyciu tych katalizatorów jest znacznie obniżony, jeżeli polimeryzację prowadzi się w obecności wodoru jako modyfikatora ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Katalizatory znane z opisu patentowego RFN nr DOS 2 504 036 otrzymuje się przez poddanie reakcji związku alkil-Al z produktem otrzymanym z wyniku reakcji ciekłego związku Ti z substancją otrzymaną przez dokładne zmieszanie mieszanek dwuhalogenku Mg z estrem organicznym i z organicznym związkiem Si. Katalizatory te wykazują wysoką stereospecyficzność, jeżeli polimeryzację prowadzi się w nieobecności wodoru i przeciwnie, jeżeli wodór stosuje się jako modyfikator ciężaru cząsteczkowego, stereospecyficzność katalizatorów bardzo znacznie spada.

Próbowano poprawić stereospecyficzność katalizatorów polimeryzacji przez dodanie związku elektronodonorowego do związku alkil-Al, stosowanego jako współkatalizator, uzyskano poprawę wskaźnika izotaktyczności otrzymanych polimerów, ale aktywność katalizatora znacznie spada. Zgłoszenie patentowe nr SH 649-25088 katalizatory polimeryzacji otrzymuje się ze związku alkil-Al (Al-trójetyl) i ze składnika wytworzonego podczas mielenia mieszanin $MgCl_2$ z estrem organicznym i przez poddanie zmielonego produktu reakcji z $TiCl_4$. Katalizatory znane z tego zgłoszenia patentowego mają wysoką aktywność i stereospecyficzność w procesie polimeryzacji propylenu, prowadzonym bez wodoru jako modyfikatora ciężaru cząsteczkowego. Jeżeli polimeryzację prowadzi się w obecności wodoru, to wskaźnik izotaktyczności znacznie spada.

Stwierdzono, że można otrzymać katalizatory nadające się do stosowania w procesie polimeryzacji alfa-olefin i ich mieszanin z etylenem, wykazujące wysoką stereospecyficzność, nawet wtedy, kiedy proces prowadzi się w obecności wodoru, i zapewniające uzyskanie dobrej wydajności polimeru, nawet jeżeli polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozcieńczalnika węglowodorowego.

Sposób polimeryzacji alfa-olefin zawierających co najmniej 3 atomy węgla i ich mieszanin z etylenem z otrzymaniem wysoce krystalicznych polimerów lub kopolimerów zawierających najwyżej 5% wagowych etylenu w fazie ciekłej lub gazowej, ewentualnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego polega na użyciu katalizatora otrzymanego przez kontaktowanie jako składników wyjściowych metaloorganicznego związku Al wolnego od atomów chlorowca związanych bezpośrednio z atomem Al, związku elektronodonorowego lub zasady Lewisa, w takiej ilości, żeby 15–100% metaloorganicznego związku Al było połączonych ze związkiem elektronodonorowym i składnika stałego zawierającego, co najmniej na powierzchni, produkt reakcji chlorowanego związku Mg ze związkiem czterowartościowego Ti i ze związkiem elektronodonorowym, w którym to produkcie stosunek molowy donor elektronów/Ti jest wyższy niż 0,2, a stosunek atomów chlorowca/Ti jest wyższy niż 4, przy czym stosowany w procesie polimeryzacji sposobem według wynalazku katalizator zawiera produkt, w którym co najmniej 80% wagowych zawartych w nim związków czterowartościowego Ti jest nierozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie, a co najmniej 50% wagowych nierozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie związków Ti jest nierozpuszczalnych również w $TiCl_4$ w temperaturze $80^\circ C$, przy czym powierzchnia właściwa produktu nierozpuszczalnego w $TiCl_4$ w temperaturze $80^\circ C$, jak również składnika stałego jako takiego jest większa niż $80\text{ m}^2/\text{g}$.

Katalizatory stosowane w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku otrzymuje się korzystnie przez kontaktowanie składnika stałego z produktem otrzymanym przez wstępne zmieszanie, w czasie zazwyczaj krótszym od 1 godziny, związku metaloorganicznego Al i związku elektronodonorowego.

Katalizatory zapewniające wysoką wydajność można również otrzymać przez jednoczesne zmieszanie składników lub przez kontaktowanie składnika stałego najpierw ze związkiem metaloorganicznym Al, a następnie ze związkiem elektronodonorowym i vice versa. Ilość związku elektronodonorowego jest korzystnie taka, żeby stosunek molowy między grupami elektronodonorowymi związku poddanego reakcji z metaloorganicznym związkiem Al i całkowitą ilością związku Al zawarty był korzystnie w granicach 0,2–0,4, co oznacza, że w takim przypadku od 20–40% metaloorganicznego związku Al jest połączonych ze związkiem elektronodonorowym.

Jako związek elektronodonorowy można stosować dowolny związek lub zasadę Lewisa, zdolne do tworzenia kompleksu z metaloorganicznym związkiem Al lub wchodzące w reakcję podstawienia z takim związkiem, na przykład w reakcję przebiegającą według następującego równania.



Przykładami związków elektronodonorowych, które można stosować jako składniki wyjściowe katalizatora są: aminy, amidy, eter, ketony, nityle, fosfiny, antymonowodory, arsenowodory, fosforoamidy, tioeter, tioestry, aldehydy, alkoholany, amidy i sole kwasów organicznych i metali należących do grup I–IV układu okresowego pierwiastków. W przypadku soli Al można je otrzymywać in situ przez reakcję kwasu organicznego z metaloorganicznym związkiem Al, stosowanym jako składnik wyjściowy.

Odpowiednimi kwasami są kwasy aromatyczne, np. benzoesowy lub p-oksybenzoesowy.

Przykładami konkretnych związków są trójetylamina, N,N' -dwumetylopiperazyna, eter dwuetylowy, eter dwu-, n-butyłowy, czterowodorofuran, aceton, acetofenon, benzonitryl, czterometylomocznik, nitrobenzen, butanolan Li, dwumetyloaminofenolan Li i Na-dwumetyloamid.

Najbardziej interesujące wyniki zarówno w zakresie aktywności jak i stereospecyficzności katalizatorów otrzymano stosując estry kwasów organicznych i kwasów nieorganicznych zawierających tlen oraz eter, np. eter dwu- n-butyłowy. Szczególnie przydatnymi estrami są np. estry alkilowe kwasów aromatycznych, takich jak kwas benzoesowy, p-metoksy- lub p-etoksybenzoesowy i kwas p-metylobenzoesowy, np. benzoesan etylu, p-metoksybenzoesan etylu, p-metylobenzoesan metylu i p-butoksybenzoesan etylu.

Dalszymi przykładami użytecznych estrów są węglan dwuetylu, boran trójetylu, piwalonian etylu, naftalenian etylu, o-chlorobenzoesan etylu, octan etylu, maleinian dwumetylu, krzemiany alkilowe lub aryłowe i metakrylan metylu.

Metaloorganicznymi związkami Al nadającymi się do stosowania jako składniki wyjściowe katalizatora są korzystnie związki trójalkiloglinowe, takie jak trójetyl-Al, trójiopropyl-Al, trójizobutyl-Al, $[CH_2-CH(CH_3)-(CH_3)_2-CH_3]_3Al$, $[CH_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3]_3Al$, $(C_{12}H_{25})_3Al$.

Można stosować również metaloorganiczne związki

Al, zawierające dwa lub więcej atomów Al połączonych poprzez atomy O lub N. Otrzymuje się je zwykle przez poddanie związku trójalkil-Al reakcji z wodą, amoniakiem lub pierwszorzędową aminą, prowadzonej w znany sposób.

Przykładami takich związków są $(C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2$ i $(C_2H_5)_2Al-N(C_6H_5)-Al(C_2H_5)_2$.

Dalszymi przykładami użytecznych związków są metaloorganiczne związki Al opisane we włoskim zgłoszeniu patentowym nr 24287/A.

Innymi użytecznymi związkami są np. wodorki dwualkiloglinowe, alkoholany dwualkiloglinowe, takie jak $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, $Al(C_4H_9)_2(OC_4H_9)$ i półtora alkoholany alkil-Al, takie jak seskwietoksylinoetyl i seskwibutoksylinoetyl.

Związek elektronodonorowy obecny w formie związanej w składniku stałym może być tym samym związkiem, który jest stosowany jako składnik wyjściowy katalizatora, albo innym. Również w takim przypadku można stosować do wytwarzania składnika stałego dowolny związek elektronodonorowy zdolny do tworzenia kompleksów z halogenkami Mg.

Z korzyścią można stosować estry, etery i dwuaminy. Przykładami estrów są przytoczone wcześniej związki elektronodonorowe użyteczne jako składniki wyjściowe katalizatora.

Szczególnie korzystną dwuaminą jest N,N,N',N' -czterometyloetylenodwuamina.

Składnik stały katalizatora zawiera, co najmniej na powierzchni, produkty reakcji chlorowcowanego związku Mg, takiego jak dwuchlorek lub dwubromek Mg i chlorowcowanych związków czterwartościowego Ti, zwłaszcza $TiCl_4$, $TiBr_4$, Ti halogen-alkoholan ze związkiem elektronodonorowym dobranym spośród estrów organicznych, zwłaszcza estrów kwasów aromatycznych, np. kwasu benzoowego. Cechy i skład tej substancji mogą być dokładniej określone następującymi parametrami. Stosunek Mg/Ti jest zawarty w granicach 3—40, korzystnie 10—30. Stosunek atomów chlorowca/Ti jest zawarty w granicach 10—90, korzystnie 20—80, a stosunek molowy związku elektronodonorowego/Ti jest wyższy niż 0,2, a bardziej dokładnie ujmując wynosi 0,4—3, korzystnie 1,2—3.

Co najmniej 80% wagowych, korzystnie 90% wagowych związków Ti zawartych w składniku stałym jest nierozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie, przy czym więcej niż 50% wagowych, zwłaszcza więcej niż 70% wagowych związków Ti nierozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie jest nierozpuszczalnych w $TiCl_4$ w temperaturze 80°C. Powierzchnia właściwa składnika stałego, jak również powierzchnia produktu nierozpuszczalnego w $TiCl_4$ w temperaturze 80°C jest zwykle większa niż 100 m²/g i zawiera się w zakresie 100—200 m²/g.

Składnik stały szczególnie przydatny do otrzymywania bardzo aktywnego katalizatora posiadającego jednocześnie wysoką stereospecyficzność charakteryzuje się tym, że linia maksymalnego natężenia występująca w widmie chlorku i bromku magnezu zwykłego typu, którą oznaczono standardowymi metodami ASTM 3-0854 i 15-836 odpowiednio dla chlorku i bromku, ma stosunkowo obniżone natężenie i asymetryczne rozszerzenie, tworząc w ten sposób otoczkę wykazującą pik natężenia przesunięty w stosunku do odległości międzypłaszczyznowej d linii maksymalnego natężenia, albo widmo to charakteryzuje się tym, że nie ma linii maksymalnego natężenia,

a zamiast niej występuje otoczką wykazującą pik natężenia przesunięty w stosunku do odległości d linii maksymalnego natężenia.

Dla $MgCl_2$ pik natężenia chlorowca jest zawarty w zakresie $d=2,44$ i $2,97$ Å.

Ogólnie biorąc składnik stały zawiera 70—80% wagowych dwuchlorku lub dwubromku Mg, a różnicę do 100 stanowi związek Ti i związek elektronodonorowy.

Jednak poza wymienionymi poprzednio składnikami składnik stały może zawierać także obojętne, stałe wypełniacze w ilościach dochodzących do 80% i więcej w stosunku do masy składnika stałego.

Przykładami wypełniaczy są $LiCl$, $CaCO_3$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$; $CaSO_4$, $AlCl_3$, B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 itp.

Stwierdzono, że jeżeli składnik stały wytwarza się w obecności obojętnej substancji stałych, to jego powierzchnia właściwa zazwyczaj maleje.

Zaobserwowano, zwłaszcza w przypadku B_2O_3 , $AlCl_3$ i tp., że jeżeli składnik stały miesza się w celu otrzymania jednorodnej mieszanki z tymi substancjami aglomerującymi, to otrzymany produkt ma powierzchnię właściwą zwykle niższą niż 10—20 m²/g. Mimo to wydajność katalizatora otrzymanego z takiego składnika stałego jest zadowalająca, zwłaszcza co do ilości polimeru wytwarzanego w procesie polimeryzacji.

Przy wytwarzaniu składnika stałego można składnik aktywny osadzić na obojętnym nośniku, takim jak na przykład SiO_2 i Al_2O_3 , posiadającym wysoką porowatość. W takim przypadku chlorowcowane związki Ti i Mg oraz związek elektronodonorowy są w mniejszej ilości w stosunku do całości, co pozwala otrzymać katalizator, w którym ilość niepożądanych substancji, takich jak chlorowce jest minimalna.

Należy pamiętać, że stosunek Mg/Ti w składniku stałym jest zazwyczaj większy niż 1, ale jeżeli jako wypełniacz stosuje się TiO_2 i podobne związki Ti nie reagujące z chlorowcowanym związkiem Mg, to stosunek ten jest mniejszy niż 1.

Składnik stały katalizatora otrzymuje się różnymi metodami.

Główna metoda polega na zastosowaniu jako substancji wyjściowej specjalnej substancji lub nośnika zawierającego halogenek Mg i kompleks tego halogenku ze związkiem elektronodonorowym, w którym stosunek Mg/iłoać moli związku elektronodonorowego jest większy niż 2, a korzystnie zawiera się w granicach 2—15 i na traktowaniu tej substancji lub nośnika ciekłym związkiem czterwartościowego Ti w takich warunkach, ażeby pewna ilość związków Ti została osadzona na nośniku, a następnie na oddzieleniu stałego produktu reakcji od fazy ciekłej w takich warunkach, w których praktycznie żadne związki Ti rozpuszczalne we wrzącym n-heptanie i dające się ekstrahować $TiCl_4$ w temperaturze 80°C nie pozostają w produkcie.

Szczególną cechą nośnika, na który działa się ciekłym związkiem Ti jest to, że jego widmo w promieniowaniu X, w którym linia maksymalnego natężenia występująca w widmie halogenku Mg zwykłego typu ma stosunkowo osłabione natężenie i wykazuje asymetryczne rozszerzenie, tworząc otoczkę, w której pik natężenia jest przesunięty w stosunku do linii maksymalnego natężenia, albo też linia maksymalnego natężenia w ogóle nie występuje w widmie, a zamiast niej występuje otoczką posiada-

jąca pik natężenia przesunięty w stosunku do odległości d linii największego natężenia. Nośnik ten, czyli substancja wyjściowa do wytwarzania składnika stałego może być otrzymana różnymi metodami.

Korzystna metoda polega na zmieleniu mieszaniny halogenku Mg, zwłaszcza dwuchlorku lub dwubromku ze związkiem elektronodonorowym, przy czym proces prowadzi się ewentualnie w obecności związku Ti i/lub obojętnego współnośnika i/lub substancji przyczyniającej się do łatwiejszego mielenia, takiej jak oleje silikonowe, do chwili aż w widmie mielonego produktu w promieniach X wystąpią wspomniane poprzednio otoczki posiadające pik natężenia przesunięty w stosunku do linii maksymalnego natężenia. Mielony produkt traktuje się następnie ciekłym chlorowcowanym związkiem Ti, zwłaszcza $TiCl_4$, w takiej temperaturze (zwykle w temperaturze od pokojowej do $200^\circ C$) i w takim okresie czasu, ażeby doprowadzić do osadzenia odpowiedniej ilości związku tytanu.

Stały produkt reakcji oddziela się następnie od fazy ciekłej, na przykład na drodze sączenia, sedymentacji i tp., w takich warunkach temperatury i/lub rozcieńczania ciekłym związkiem Ti, żeby w stałym produkcie, po ekstrakcji prowadzonej najpierw przy użyciu wrzącego n-heptanu, a następnie $TiCl_4$, w temperaturze $80^\circ C$, nie pozostała żadna praktycznie ilość związków Ti zdolnych do ekstrakcji, przekraczająca odpowiednio 20% i 50% wagowych.

Inne metody wytwarzania nośnika nadające się do otrzymywania składnika stałego polegają na poddaniu reakcji w obojętnym rozpuszczalniku węglowodorowym bezwodnego halogenku Mg ze związkiem organicznym zawierającym aktywny wodór, w obecności estru organicznego, a następnie na traktowaniu produktu reakcji metaloorganicznym związkiem Al.

Porządek etapów reakcji można także odwrócić, czyli traktować kompleks halogenku Mg i związku zawierającego aktywny wodór metaloorganiczny związkiem Al, a następnie poddać otrzymany produkt reakcji z estrem organicznym. Te sposoby wytwarzania są podane w japońskim zgłoszeniu patentowym SHO 94-100553. Otrzymany w ten sposób produkt przemycia się obojętnym rozpuszczalnikiem węglowodorowym w celu usunięcia wszelkich śladów wolnego związku metaloorganicznego, a następnie poddaje się reakcji z ciekłym związkiem Ti, zwłaszcza z $TiCl_4$, w temperaturze $20-200^\circ C$ i oddziela się z fazy ciekłej stały produkt reakcji, zachowując takie warunki sączenia lub sedymentacji, ażeby w składniku stałym nie pozostały żadne związki Ti, które można by usunąć na drodze ekstrakcji wrzącym n-heptanem i $TiCl_4$ w temperaturze $80^\circ C$.

Inny sposób wytwarzania nośnika nadającego się do wytwarzania składnika stałego jest opisany w japońskim zgłoszeniu patentowym nr SHO 50-17934. W tym przypadku również nośnik poddaje się reakcji z ciekłym związkiem Ti i z fazy ciekłej oddziela się produkt reakcji w takich warunkach, żeby w stałym produkcie nie pozostały związki Ti rozpuszczalne we wrzącym n-heptanie i w $TiCl_4$ w temperaturze $80^\circ C$.

Zgodnie z przedstawionymi metodami otrzymywania, jeżeli stosuje się halogenek Mg, to korzystnie stosuje się go w miarę możliwości w postaci bezwodnej, a więc stosuje się związek o zawartości H_2O mniejszej niż 1% wagowy, zwłaszcza wtedy, gdy składnik katalizatora wytwarza się przez zmielenie.

Jednak do wytwarzania składnika stałego katalizatora można stosować jako związki wyjściowe uwodnione halogenki Mg, zawierające zwykle 0,1–6 moli H_2O na mol halogenku. Poza tym można stosować związki Mg zawierające tlen, takie jak MgO , $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)Cl$, $MgCO_3$, sole magnezowe kwasów organicznych, krzemian magnezu, gliniany magnezu, alkoholany magnezu i ich chlorowcowane pochodne. Można również stosować metaloorganiczne związki Mg zawierające co najmniej jedno wiązanie $Mg-C$. Przykładami takich związków są reagenty Grignarda i związki o wzorze MR_2 , w którym R oznacza grupę alkilową, cykloalkilową lub aryłową zawierającą do 20 atomów węgla. We wszystkich tych przypadkach związek Mg poddaje się reakcji z $TiCl_4$ w nadmiarze, korzystnie w temperaturze wrzenia czterochlorku, a następnie produkt stały oddziela się na gorąco, korzystnie w temperaturze wrzenia $TiCl_4$.

Otrzymany produkt stały poddaje się w stanie zawiesiny w obojętnym węglowodorze reakcji z estrem organicznym, zwłaszcza z estrem aromatycznego kwasu karboksylowego, w ilości równej 1–20 moli na gramoatom Ti zawartego w nośniku, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze od pokojowej do $200^\circ C$. Stały produkt otrzymany w ten sposób oddziela się dokładnie od nieprereagowanego estru, a następnie poddaje się reakcji z ciekłym chlorowcowanym związkiem Ti i wydziela z ciekłej fazy reakcyjnej w warunkach określonych poprzednio dla innych metod wytwarzania.

We wszystkich metodach wytwarzania jest rzeczą najważniejszą, żeby co najmniej 80% wagowych związków Ti zawartych w składniku stałym było nierozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie i żeby mniej niż 50% związków Ti nierozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie poddawało się ekstrakcji $TiCl_4$ w temperaturze $80^\circ C$. Rzeczywiście obecność rozpuszczalnych związków Ti jest szkodliwa zarówno dla aktywności jak i stereospecyficzności katalizatora, zwłaszcza jeżeli polimeryzację prowadzi się w obecności wodoru.

Katalizatory procesu polimeryzacji prowadzonego sposobem według wynalazku stosuje się najkorzystniej do polimeryzacji alfa olefin zawierających co najmniej 3 atomy węgla, a zwłaszcza do wytwarzania polimerów krystalicznych i kopolimerów propylenu. Można je również stosować w procesach polimeryzacji etylenu, przy czym w tym przypadku ze składu katalizatora można wyłączyć związek elektronodonorowy. Stwierdzono, że jako składniki katalizatora o dobrych właściwościach można stosować składniki stałe, w których wartościowość czwartościowego Ti jest obniżona do wartości niższych przy użyciu środka redukującego, który stosuje się przed skontaktowaniem składnika stałego z metaloorganicznym związkiem Al.

Odpowiednimi środkami redukującymi są metaloorganiczne związki glinu, glin metaliczny i wodór. Polimeryzację sposobem według wynalazku prowadzi się zwykłymi metodami, w fazie ciekłej, ewentualnie w obecności obojętnego rozcieńczalnika węglowodorowego, takiego jak heksan, heptan, cykloheksan i tp., albo w fazie gazowej. Temperatura polimeryzacji jest zwykle zawarta w zakresie $0-150^\circ C$, korzystnie $40-90^\circ C$, przy czym proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym.

Jeżeli zmierza się do otrzymania krystalicznych kopolimerów propylenu, to korzystnie prowadzi się polimeryzację do chwili, aż otrzyma się homopolimer w ilości

równiej 60–90% całej masy kompozycji, a następnie przeprowadza się jeden lub kilka etapów polimeryzacji mieszanin propylenu i etylenu lub tylko etylenu, tak żeby zawartość spolimeryzowanego etylenu wynosiła 5–30% w przeliczeniu na ciężar gotowego produktu. W celu otrzymania kopolimerów zawierających najwyżej 5% wagowych etylenu prowadzi się również polimeryzację mieszaniny propylenu i etylenu.

Następujące przykłady wykonane w skali przemysłowej podano w celu lepszego wyjaśnienia sposobu według wynalazku.

Przykłady I–XI i przykłady porównawcze I i II.

A) Mielenie. Bezwodny $MgCl_2$, zawierający mniej niż 1% wagowych wody, benzoesan etylu (EB) i ewentualnie związek krzemu miele się razem w dwóch młynach wibracyjnych typu Vibratom, produkowanych przez firmę N.V.Tema's, Gravenhage, Holandia o całkowitej objętości odpowiednio 1 l i 6 l, które zawierają odpowiednio 3 kg i 18 kg kul o średnicy 16 mm ze stali nierdzewnej. Mielenie prowadzi się przy współczynniku wypełnienia równym 135 g/l w stosunku do całkowitej pustej objętości, w temperaturze panującej wewnątrz młyna 40°C, przy czasie mielenia różnym dla każdej szarży w zakresie 50–100 godzin. Substancje wyjściowe ładuje się do młyna, miele się je i wyładowuje się zmielony produkt w atmosferze azotu.

W przykładzie X mielenie przeprowadza się w młynie obrotowym o pojemności 1 l, zawierającym 120 kul o średnicy 15,8 mm ze stali nierdzewnej, wykonującym 50 obrotów na minutę.

W następującej tablicy I zestawiono dane dla różnych szarż dotyczące rodzaju i ilości mielonych substancji, warunków mielenia i właściwości otrzymanego produktu.

B) Działanie $TiCl_4$. Porcję 15–50 g zmielonego produktu przenosi się, zawsze w atmosferze azotu, do reaktora o pojemności 500 cm^3 , w którym działa się na produkt nadmiarem $TiCl_4$ w temperaturze 80–135°C w okresie 2 godzin, a następnie nadmiar $TiCl_4$ i rozpuszczonych w nim substancji usuwa się przez odsączenie w temperaturze podanej w tablicy I i Ia. Otrzymany produkt przemywa się dwa lub więcej razy wrzącym heksanem. Otrzymany stały produkt suszy się w atmosferze azotu, pobierając próbki w celu oznaczenia zawartości Ti i Cl.

Dane dotyczące warunków prowadzenia procesu, które utrzymywano w różnych szarżach podczas działania $TiCl_4$, oraz charakterystyczne dane o otrzymanych produktach zestawione są również w tablicy I.

Stereospecyficzność i aktywność składników stałych katalizatora oceniono w procesach polimeryzacji propylenu prowadzonych w rozpuszczalniku węglowodorowym lub w ciekłym monomerze stosując jako współkatalizatory związki typu trójalkilo-Al, na które działano związkami elektronodonorowymi.

C) Polimeryzacja w rozpuszczalniku. Proces prowadzono w autoklawie o pojemności 2500 cm^3 wyposażonym w mieszadło, który wstępnie przemyto azotem w temperaturze 60°C. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 60°C, w okresie 4 lub 6 godzin, przy ciśnieniu propylenu 5,8 lub 9 atmosfer użytecznych, które utrzymywano na stałym poziomie wprowadzając podczas polimeryzacji stały strumień propylenu.

Jako rozpuszczalnik węglowodorowy stosowano 1000 cm^3 technicznie odaromatyzowanego i odwodnionego n-heptanu (nC_7^+), heksanu (C_6^+) lub heptanu (C_7^+). Pro-

ces prowadzono w obecności wodoru jako modyfikatora ciężaru cząsteczkowego.

Jako trójalkiloglin stosowano $(C_2H_5)_3Al$ (TEA) lub (izo- C_4H_9)₃ (TIBAL), a jako związki elektronodonorowe p-etyloanizolan (PEA) i p-metylobenzoesan etylu (EPT). Stosunek molowy trójalkil-Al i donora wynosił 2,74–3,14. Do autoklawu wprowadzono reagenty w atmosferze azotu w następującej kolejności: rozpuszczalnik (870 cm^3), część alkilo-Al i donora zmieszanego przedtem w okresie 10 minut ze 150 cm^3 rozpuszczalnika i jednocześnie z nośnym składnikiem katalizatora w zawiesinie w 80 cm^3 rozpuszczalnika zawierającego pozostałą część alkilo-Al i donora. Następnie do autoklawu wprowadzano wodór i propylen do chwili osiągnięcia ciśnienia polimeryzacji i temperaturę doprowadzano do wymaganego poziomu. Po zakończeniu procesu usuwano rozpuszczalnik przez odpędzenie z parą wodną i otrzymany polimer suszono w atmosferze azotu w temperaturze 70°C.

D) Polimeryzacja w ciekłym monomerze. Proces prowadzono w autoklawach o pojemności 30 l i 135 l wyposażonych w mieszadła, w temperaturze 65°C, przy ciśnieniu użytecznym propylenu 26,5 atm., w okresie 5 godzin, w obecności wodoru (15 NI i 50 NI) jako modyfikatora ciężaru cząsteczkowego.

Jako trójalkiloglin stosowano odpowiednio $(C_2H_5)_3Al$ w ilości 12,5 g (szarża w autoklawie 30-litrowym) i (izo- C_4H_9)₃Al w ilości 36 g (szarża w autoklawie 135-litrowym), które traktowano związkami elektronodonorowymi, takimi jak p-etyloanizolan lub p-metylobenzoesan etylu w stosunkach molowych 2,2–2,74. Autoklaw ładowano w następującej kolejności, w atmosferze propylenu: alkiloglin w postaci 12% w stosunku wagowym roztworu w heptanie, ciekły propylen i donor. Autoklaw ogrzewano do temperatury polimeryzacji, a następnie wprowadzono do niego składnik katalizatora i wodór. Po zakończeniu polimeryzacji odparowywano pozostały propylen, a polimer suszono w atmosferze azotu w temperaturze 70°C.

W obu przypadkach, po przeprowadzeniu polimeryzacji w rozpuszczalniku i w ciekłym monomerze ważono suchy polimer aby obliczyć wydajność w stosunku do tytanu zawartego w katalizatorze, a ponadto polimer poddawano ekstrakcji wrzącym n-heptanem w celu określenia procentowej ilości polimeru nierozpuszczalnego w n-heptanie. Oznaczano również ciężar nasypowy i lepkość istotną (w tetralinie, w temperaturze 135°C) otrzymanego polimeru.

W następującej tablicy II zestawiono dane uzyskane dla różnych szarż polimeryzacji i wielkości charakterystyczne oznaczone dla otrzymanych polimerów.

Przykład XII. Bezwodny $MgCl_2$, zawierający mniej niż 1% wagowy H_2O miele się razem ze związkami elektronodonorowymi zestawionymi w tablicy 3 w takich samych warunkach jak w przykładzie IV. Zmielony produkt traktuje się $TiCl_4$, również w warunkach podanych w przykładzie IV. Zawartość Cl i Ti w otrzymanym produkcie reakcji podano w tablicy 3.

Wymienione składniki katalizatora używano do badania polimeryzacji prowadzonej w warunkach opisanych w przykładzie VIII z tą jedyną różnicą, że użyteczne ciśnienie C_3 wynosiło 5,4 atm.

Dane o wydajności polimeru i wskaźnika izotaktyczności są podane w tablicy III.

Tablica I

Wytwarzanie składnika nośnego katalizatora				
	przykłady	I	II	III
	jednostki mierzonych wielkości			
1	2	3	4	5
Mielenie				
Objętość młyna wibracyjnego	l	6	6	6
Objętość młyna obrotowego	l			
MgCl ₂	g	530	651,5	651,5
Ilość EB	g	280	158,5	158,5
Stosunek molowy				
MgCl ₂ /EB		3/1	6,5/1	6,5/1
Ilość oleju silikonowego	g			
TiCl ₄	g			
B ₂ O ₃	g			
Czas mielenia	h	100	50	50
Charakterystyka zmielonego produktu				
Widmo w promieniach X (*)			A	A
Działanie TiCl₄				
TiCl ₄	g	375	375	375
Zmielony produkt	g	25	25	25
Zmielony produkt o składzie z przykładu I	g			
Temperatura procesu	°C	80	80	135
Temperatura sączenia	°C	80	80	135
Ilość wrzącego heptanu zużytego do przemywania	g			
Charakterystyka produktu traktowanego TiCl₄				+
Analiza elementarna: Ti	% wagowy	1,30	1,60	1,80
Cl	% wagowy	63,15	65,25	68,60
Powierzchnia właściwa	m ² /g		150	190
	Przykłady	IV	V	Porównawczy I
	jednostki mierzonych wielkości			
Mielenie				
Objętość młyna wibracyjnego	l	6	6	6
Objętość młyna obrotowego	l			
MgCl ₂	g	651,5	651,5	651,5
Ilość EB	g	158,5	158,5	158,5
Stosunek molowy				
MgCl ₂ /EB		6,5/1	6,5/1	6,5/1
Ilość oleju silikonowego	g			
TiCl ₄				200
B ₂ O ₃	g			
Czas mielenia	h	100	100	100
Charakterystyka zmielonego produktu				
Widmo w promieniach X (*)		B	B	B
Działanie TiCl₄				
TiCl ₄	g	375	375	
Zmielony produkt	g	25	25	
Zmielony produkt o składzie z przykładu I	g			
Temperatura procesu	°C	80	130	

Tablica I (c.d.)

1	2	3	4	5	
Temperatura sączenia	°C	80	135		
Ilość wrzącego heptanu zużytego do przemylwania	g				
Charakterystyka produktu traktowanego TiCl₄					
Analiza elementarna: Ti	% wagowy	1,95	2,15	5,1	
Cl	% wagowy	67,30	67,7	61,6	
Powierzchnia właściwa	m ² /g	176	185	3	
	Przykłady	VI	Porównawczy II	VII	
	jednostki mierzonych wielkości				
Mielenie					
Objętość młyna wibracyjnego	l			1	
Objętość młyna obrotowego	l				
MgCl ₂	g			96,5	
Ilość EB	g			30,6	
Stosunek molowy MgCl ₂ /EB				5,1	
Ilość oleju silikonowego	g		(**)	PDMS 500/13,5	
TiCl ₄	g				
B ₂ O ₃	g				
Czas mielenia	h			100	
Charakterystyka zmielonego produktu					
Widmo w promieniach X (*)					
Działanie TiCl₄					
TiCl ₄	g	375		150	
Zmielony produkt	g			18	
Zmielony produkt o składzie z przykładu I	g	25	25		
Temperatura procesu	°C	80		80	
Temperatura sączenia	°C	80		80	
Ilość wrzącego heptanu zużytego do przemylwania	g		800		
Charakterystyka produktu traktowanego TiCl₄					
Analiza elementarna: Ti	% wagowy	2,6	1,65	1,55	
Cl	% wagowy		58,4		
Powierzchnia właściwa	m ² /g		4		
	Przykłady	VIII	XI	IX	X
	jednostki mierzonych wielkości				
Mielenie					
Objętość młyna wibracyjnego	l	1	1	6	
Objętość młyna obrotowego	l				1
MgCl ₂	g	96,5	45	651,5	20
Ilość EB	g	30,6	10,1	157	6
Stosunek molowy MgCl ₂ /EB		5/1	6,8/1	6,5/1	5,2/1
Ilość oleju silikonowego	g(**)	PDMS 100/13,9			PDMS 50/3(**)
TiCl ₄	g				
B ₂ O ₃	g		54		

1	2	3	4	5	6
Czas mielenia	h	100		100	100
Charakterystyka zmielonego produktu					
Widmo w promieniach X (*)					
Działanie $TiCl_4$	g	375	135	375	150
Zmielony produkt	g	25	20	25	28
Zmielony produkt o składzie z przykładu I	g				
Temperatura procesu	°C	80	80	80	80
Temperatura sączenia	°C	80	80	80	80
Ilość wrzącego heptanu zużytego do przemywania	g				
Charakterystyka produktu traktowanego $TiCl_4$					
Analiza elementarna: Ti	% wagowy	1,65	1,4	2,00	1,1
Cl	% wagowy	62,05	3,1	62,55	66,1
Powierzchnia właściwa	m ² /g	172	80		

*) Widmo A oznacza takie widmo, w którym linia maksymalnego natężenia chlorku magnezu, występująca przy $d=2,56\text{\AA}$ ma osłabione natężenie i jest asymetrycznie rozszerzona tworząc otoczkę, której pik natężenia występuje w zakresie $d=2,44\text{\AA} - 2,97\text{\AA}$. Widmo B oznacza takie widmo, w którym wspomniana linia maksymalnego natężenia nie występuje, a na jej miejscu pojawia się otoczka posiadająca pik natężenia przesunięty w stosunku do tej linii, zawarty w zakresie $d=2,44\text{\AA} - 2,97\text{\AA}$.

**) PDSM 500, PDSM 100 i PDSM 50 są to polidwumetylosiloksany o odpowiedniej lepkości 500, 100 i 50 cSt.

Tablica II

Wyniki procesu polimeryzacji propylenu				
	jednostki mierzonych wielkości			
1	2	3	4	5
Składnik katalizatora		I	I	II
Dotyczą przykładów z tablicy 1				
Ilość składnika katalizatora	mg	80	450	70
Ti	% wagowy	1,30		1,60
Cl	% wagowy	63,15		65,25
Szarża polimeryzacji				
Pojemność autoklawu	l	2,5	30	2,5
Środowisko polimeryzacji i objętość	cm ³	nC ₇ + /1000	C ₃ - /23000	nC ₇ + /1000
Ciśnienie użyteczne C ₃ -	atm	5	26,5	5
Temperatura polimeryzacji	°C	60	65	60
Czas polimeryzacji	h	4	5	4
Związek alkil-Al		TEA	TEA	TEA
Ilość związku Alkil-Al	g	1,135	12,5	1,135
Donor		PEA	PEA	PEA
Stosunek molowy alkil-Al/donor		3,14	2,74	3,14
Ilość wodoru	Ncm ³	110	15000	110
Wyniki polimeryzacji				
Wydajność	g polimeru/g Ti	113500	274000	103000
Wskaźnik izotaktyczności	%	94,0	94,5	93,5
Charakterystyka otrzymanego polimeru				
Ciężar nasypowy polimeru	kg/l	0,47	0,45	0,44
Lepkość istotna polimeru	dl/g	1,6	2,3	1,8
Przykłady		III	IV	IV
Ilość składnika katalizatora	mg	127	66	310
Ti	% wagowy	1,80	1,95	
Cl	% wagowy	68,0	67,30	

1	2	3	4	5
Szarża polimeryzacji				
Pojemność autoklawu	l	2,5	2,5	30
Środowisko polimeryzacji i objętość	cm ³	nC ₇ + /1000	nC ₇ + /1000	C ₃ — /23000
Ciśnienie użyteczne C ₃ —	atm	5	5	26,5
Temperatura polimeryzacji	°C	60	60	65
Czas polimeryzacji	h	4	4	5
Związek alkil-Al		TEA	TEA	TEA
Ilość związku alkil-Al	g	1,135	1,135	12,5
Donor		PEA	PEA	PEA
Stosunek molowy alkil-Al/donor		3,14	3,14	2,74
Ilość wodoru	Ncm ³	110	110	15000
Wyniki polimeryzacji				
Wydajność	g polimeru/g Ti	107000	155000	324000
Wskaźnik izotaktyczności	%	91,5	93,0	93,5
Charakterystyka otrzymanego polimeru				
Ciężar nasypowy polimeru	kg/l	0,48	0,48	0,50
Lepkość istotna polimeru	dl/g	2,0	1,8	2,1
Składnik katalizatora				
Dotyczą przykładów z tablicy I				
Ilość składnika katalizatora	Jednostki mierzonych wielkości	V	VI	VII
Ti	mg	82	72	110
Cl	% wagowy	2,15	2,6	1,55
	% wagowy	67,7		
Szarża polimeryzacji				
Pojemność autoklawu	l	2,5	2,5	2,5
Środowisko polimeryzacji i objętość	cm ³	nC ₇ + /1000	nC ₇ + /1000	nC ₇ /1000
Ciśnienie użyteczne C ₃ —	atm	5	5	5
Temperatura polimeryzacji	°C	60	60	60
Czas polimeryzacji	h	4	4	4
Związek alkil-Al		TEA	TEA	TEA
Ilość związku alkil-Al	g	1,135	1,135	1,135
Donor		PEA	PEA	PEA
Stosunek molowy alkil-Al/donor		3,14	3,14	3,14
Ilość wodoru	Ncm ³	110	110	110
Wyniki polimeryzacji				
Wydajność	g polimeru/g Ti	174000	164500	123000
Wskaźnik izotaktyczności	%	90,5	91,5	94
Charakterystyka otrzymanego polimeru				
Ciężar nasypowy polimeru	kg/l	0,43	0,48	0,49
Lepkość istotna polimeru	dl/g	2,0	1,8	
Składnik katalizatora				
Dotyczą przykładów z tablicy I				
Ilość składnika katalizatora	Jednostki mierzonych wielkości	VIII	IX	X
Ti	mg	63	65	110
Cl	% wagowy	1,65	2,00	1,1
	% wagowy	62,05	65,00	66,1
Szarża polimeryzacji				
Pojemność autoklawu	l	2,5	2,5	2,5
Środowisko polimeryzacji i objętość	cm ³	C ₆ + /1000	C ₆ + /1000	C ₇ + /1000
Ciśnienie użyteczne C ₃ —	atm	9	9	5
Temperatura polimeryzacji	°C	60	60	60
Czas polimeryzacji	h	4	4	4
Związek alkil-Al		TIBAL	TIBAL	TEA
Ilość związku alkil-Al	g	1,97	1,97	1,135
Donor		EPT	EPT	PEA
Stosunek molowy alkil-Al/donor		3,14	3,14	3,14
Ilość wodoru	Ncm ³	190	190	110
Wyniki polimeryzacji				
Wydajność	g polimeru/g Ti	333000	344000	141000
Wskaźnik izotaktyczności	%	92,0	92,5	92

1	2	3	4	5
Charakterystyka otrzymanego polimeru				
Ciężar nasypowy polimeru	kg/l	0,50	0,43	0,48
Lepkość istotna polimeru	dl/g	2,4	3,0	1,7
Składnik katalizatora				
Dotyczą przykładów z tablicy I	Jednostki mierzonych wielkości	XI	porównawczy	porównawczy
Ilość składnika katalizatora	mg	100	I	II
Ti	% wagowy	1,3	105	105
Cl	% wagowy	31	5,7	1,65
Szarża polimeryzacji			61,0	58,4
Pojemność autoklawu	l	2,5	2,5	2,5
Środowisko polimeryzacji i objętość	cm ³	C ₆ + /1000	C ₇ + /1000	C ₆ + /1000
Ciśnienie użyteczne C ₃ —	atm	9	8	9
Temperatura polimeryzacji	°C	60	60	60
Czas polimeryzacji	h	4	5	4
Związek alkil-Al		TIBA	TEA	TIBA
Ilość związku alkil-Al	g	1,97	1,00	1,135
Donor		EPT	PEA	EPT
Stosunek molowy alkil-Al/donor		3,14	2,9	3,14
Ilość wodoru	Ncm ³	190	170	190
Wyniki polimeryzacji				
Wydajność	g polimeru/g Ti	290000	70000	89500
Wskaźnik izotaktyczności	%	90	90,5	88,5
Charakterystyka otrzymanego polimeru				
Ciężar nasypowy polimeru	kg/l	0,4	0,43	0,28
Lepkość istotna polimeru	dl/g		1,9	

Tablica III

Związek elektronodonorowy	EPT	PEA	MB	MMA	NBE
Ti % wagowy	1,3	1,75	1,8	2,0	2,1
Cl % wagowy	59,8	60,9	61	62	63,9
Wydajność (g polimeru/g Ti)	250,000	183,000	170,000	167,000	185,000
Wskaźnik izotaktyczności	92	93	94	94,5	92

EPT = p-metylobenzoesan etylu

PEA = p. etyloanizolan

MB = benzoesan metylu

MMA = metakrylan metylu

NBE = eter dwu n-butyłowy

Przykład XIII. Do kolby zaopatrzonej w miernik wprowadzono 500 ml nafty. W celu usunięcia powietrza i wilgoci kolbę przemywano propylenem w okresie 1 godziny z szybkością 30 l/godzinę. W temperaturze pokojowej do kolby wprowadzono 2,5 mmola trójetylo-Al i 0,884 mmola związku elektronodonorowego podanego w tablicy 4. Po 5 minutach wprowadzono składnik katalizatora otrzymany według przykładu VII, z tą tylko różnicą, że stosowano olej silikonowy o lepkości 20 cSt w temperaturze 20°C. Stosunek molowy Al/Ti w katalizatorze wynosił 25. Mieszaninę ogrzano do temperatury 60°C i polimeryzację propylenu prowadzono w ciągu 1 godziny pod ciśnieniem atmosferycznym wprowadzając propylen z taką szybkością ażeby podczas procesu utrzymać stałe ciśnienie. Następnie propylen zastąpiono azotem i mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej. Odsączono produkt stały, przemyto go dwu-

krotnie metanolem i wysuszono w temperaturze 70°C.

45 Rozpuszczony polimer odzyskano przez odparowanie warstwy nafty w przesączu. Dane o wydajności i całkowitym wskaźniku izotaktyczności polimeru zestawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Związek elektronodonorowy	BA	POBA	AAC	BAA	NBE
Wydajność (g polimeru/g Ti)	47,900	43,140	40,430	41,900	31,500
Wskaźnik izotaktyczności (dla całkowitej)	75,6	89,2	80,3	73,9	92,1

BA = kwas benzoesowy

POBA = kwas p-oksybenzoesowy

AAC = kwas alfa aminooctowy

BAA = amid kwasu benzoesowego

NBE = eter dwu n-butyłowy

Przykład XIV. 10 g składnika katalizatora otrzymanego według przykładu XIII, zawierającego 2,1% wagowych Ti zawieszają się w 150 ml nafty i w temperaturze pokojowej dodaje się 2,2 mmola chlorku dwuetyloglinu rozcieńczonego naftą, a następnie 2,2 mmola benzoenu etylu i miesza się w ciągu 1 godziny. Stały produkt odsącza się, przemycia heksanem i suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Do autoklawu o pojemności 2 l zawierającego 750 ml n-heksanu i 3,75 mmola $(C_2H_5)_3Al$ zmieszanego z 1,25 mmola p-metylobenzoenu metylu wprowadzono suchy produkt w ilości odpowiadającej 0,03 mmola Ti/l. Badano przebieg polimeryzacji w ciągu 4 godzin w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem propylenu wynoszącym 8 atm, w obecności 400 N litrów wodoru. Po odsączeniu i wysuszeniu stałego produktu otrzymano 225,9 g proszku o współczynniku izotaktyczności 94,2. Z przesączu odzyskano 5,9 g rozpuszczonego w n-heksanie polimeru.

Przykład XV. W 100 ml nafty przygotowano zawiesinę 10 g $MgCl_2$ zawierającego mniej niż 1% wagowy wody i na otrzymaną zawiesinę działano w temperaturze 20°C, w ciągu 2 godzin 18,4 ml alkoholu etylowego. Kompleks $MgCl_2$ z etanolem poddano kolejno reakcji z 2,5 ml 2,6-dwumetoksyfenolu w temperaturze 20°C, w ciągu 1 godziny, 11,7 ml benzoenu etylu w temperaturze 80°C, w ciągu 1 godziny i 22,9 ml $(Al(C_2H_5)_2Cl)_3$ w temperaturze 20°C, w ciągu 2 godzin. Stały produkt odsączono, przemycano n-heksanem i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Na 10 g otrzymanego produktu działano 100 ml $TiCl_4$ w temperaturze 100°C, w ciągu 2 godzin, po czym nadmiar $TiCl_4$ odsączono. Stały produkt przemycano kilkakrotnie n-heksanem, a następnie wysuszono pod obniżonym ciśnieniem.

Analiza elementarna otrzymanego produktu dała następujące wyniki:

Ti = 3,60% wagowych

Cl = 58,0% wagowych

Badano przebieg procesu polimeryzacji prowadzonej w warunkach podanych w przykładzie XIV, w obecności 31 mg stałego produktu. Po odsączeniu rozpuszczalnika i wysuszeniu otrzymano 130 g polimeru o współczynniku izotaktyczności 95,4. Z przesączu odzyskano 30 g polimeru rozpuszczonego w heksanie.

Przykład XVI. Wytwarzanie katalizatora.

W młynie wibracyjnym o pojemności 100 l, zawierającym 350 kg kul o średnicy 15 mm ze stali nierdzewnej, umieszczono 1 kg bezwodnego $MgCl_2$, 0,23 l benzoenu etylu i 0,15 l polidwumetylosiloksanu o lepkości 50 cSt. Składniki te kontaktowano ze sobą w ciągu 120 godzin w temperaturze 70°C.

Z 500 g produktu kopulweryzacji wytwarza się zawiesinę w 5 l $TiCl_4$. Zawiesinę tę pozostawia się w temperaturze 80°C w ciągu 2 godzin do zakończenia reakcji, po czym sączy się w tej samej temperaturze w celu oddzielenia składnika stałego, który przemycia się starannie heksanem do chwili, aż wolny $TiCl_4$ nie będzie wykrywalny w przesączu. Otrzymany składnik stały zawierał 2,0, 23,0 i 64,0% wagowych odpowiednio Ti, Mg i Cl jako atomów i 10,5% wagowych benzoenu etylu. Jego powierzchnia właściwa wynosiła 200 m²/g.

Polimeryzacja. Stosowano urządzenie złożone z 4 linii reaktorów ustawionych w serie, czyli reaktorów A, B, D i E, każdy o użytecznej pojemności odpowiednio 190, 120, 140 i 200 l oraz bębna C o pojemności użytecznej 30 l, zainstalowanego między reaktorem B i D.

Do reaktora A wprowadzano 0,75 mmola Ti/godz. w postaci zawiesiny w heksanie stałego składnika katalizatora otrzymanego w wyżej opisany sposób i roztwór trójetyl-Al i p-metylobenzoenu etylu (EPT) w heksanie, w takiej ilości, żeby stosunki molowe Al/Ti i Al/EPT wynosiły odpowiednio 50 i 2,75 przy czym łączna szybkość wprowadzania wyrażona w ilości heksanu wynosiła 21 l/godz. Następnie do reaktora wprowadzano 7 N m³/godz. propylenu i 13 N l/godz. wodoru, utrzymując ciśnienie w reaktorze na poziomie 7 kg/cm², a temperaturę 60°C.

W reaktorze A otrzymywano polipropylen (PP) o wskaźniku izotaktyczności i liczbie stopowej odpowiednio 92,8% i 0,36 w ilości 240 000 g PP/g Ti. Zawiesinę polimeru z reaktora A przesyłano do reaktora B, do którego dodawano znowu 4,5 mmola/godz. trójetyl-Al i 5 N l/godz. heksanu. Polimeryzację w reaktorze B prowadzono pod ciśnieniem 3,0 kg/cm² i w temperaturze 60°C.

W reaktorach A i B otrzymywano polipropylen o wskaźniku izotaktyczności 92,3% i liczbie stopowej 0,32 w ilości 290 000 g PP/g Ti. Zawiesinę polimeru z reaktora B kierowano do bębna C, w którym usuwano nieprzereagowany monomer, przesyłany do reaktora D. Do reaktora D dostarczano również 1000 N l/godz. etylenu i 80 N l/godz. wodoru oraz azot gazowy, w celu utrzymania ciśnienia w reaktorze na poziomie 2,5 kg/cm².

W reaktorze D utrzymywano następujący skład gazu: wodór 7,2%, azot 45,6%, etylen 25,8%, propylen 0,9% i heksan 20,4%.

W wyniku polimeryzacji w reaktorze D, prowadzonej w temperaturze 60°C otrzymano polimer o liczbie stopowej 0,29 i ciężarze nasypowym 0,350 w ilości 27 000 polimeru/g Ti. Zawiesinę polimeru z reaktora D przesyłano do reaktora E, do którego doprowadzano etylen w ilości 1700 N l/godz., wodór w ilości 70 N l/godz., trójetyl-Al 4,5 mmola/godz. i dodatkowo heksan 10 l/godz.

Polimeryzację prowadzono pod ciśnieniem 2,0 kg/cm², w temperaturze 60°C przy następującym składzie gazu w reaktorze E: wodór 38,2%, azot 3,4%, etylen 35,6%, propylen 0,1% i heksan 22,6%.

W wyniku polimeryzacji w reaktorze E otrzymano polimer o liczbie stopowej 0,24 i ciężarze nasypowym 0,350 w ilości 24 000 g polimeru/g Ti. Polimer zawierał 17,6 części wagowych polimeru etylenu na 100 części wagowych polipropylenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji alfa-olefin zawierających co najmniej 3 atomy węgla i ich mieszanin z etylenem, z otrzymaniem wysoce krystalicznych polimerów lub kopolimerów zawierających najwyżej 5% wagowych etylenu prowadzonej w fazie ciekłej lub gazowej, ewentualnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego, przy użyciu katalizatora otrzymanego przez kontaktowanie jako składników wyjściowych metaloorganicznego związku Al wolnego od atomów chlorowca związanych bezpośrednio z atomem Al, związku elektronodonorowego, takiego jak zasada Lewisa, w takiej ilości, żeby 15–100% metaloorganicznego związku Al było połączonych ze związkiem elektronodonorowym i składnika stałego zawierającego, przynajmniej na powierzchni, produkt reakcji chlorowcowanego związku Mg ze związkiem czterwartościowego Ti i ze związkiem elektronodonorowym, w którym to produkcie stosunek molowy donor elektronów Ti jest wyższy niż 0,2 a stosunek molowy atomy chlorowca/Ti jest wyższy niż 4, **znamienny tym, że**

polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego produkt, w którym co najmniej 80% wagowych zawartych w nim związków czterowartościowego Ti jest nierozpuszczalnych we wrzącym n-heptanie, a co najmniej 50% wagowych nierozpuszczalnych w n-heptanie związku Ti jest nierozpuszczalnych również w TiCl_4 w temperaturze 80°C , przy czym powierzchnia właściwa produktu nierozpuszczalnego w TiCl_4 w temperaturze 80°C , jak również składnika stałego jako takiego jest większa niż $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego składnik stały otrzymany w wyniku reakcji ciekłego, chlorowcowanego związku czterowartościowego Ti z substancją stałą zawierającą halogenek Mg, taki jak dwuchlorek lub dwubromek i kompleks dwuhalogenku Mg i związku elektronodonorowego, korzystnie organicznego estru lub eteru, zwłaszcza estru kwasu aromatycznego, w której to substancji stosunek Mg/iłość moli estru lub eteru jest wyższa niż 2, a korzystnie zawiera się w zakresie 2—15, przy czym widmo składnika stałego w promieniowaniu X wykazuje otoczkę, której maksymalne natężenie jest przesunięte w stosunku do odległości d linii maksymalnego natężenia, wykazywanej przez dwuhalogenki Mg w widmie w promieniowaniu X.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, w którym składnik stały zawiera do 80% wagowych obojętnych stałych wypełniaczy innych niż tlenki Ti i sole Ti z kwasem nieorganicznym zawierającym tlen.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, w którym składnik stały jest odaszony na SiO_2 lub Al_2O_3 , o porowatości wyższej niż $0,3 \text{ cm}^3/\text{godz}$.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, w którym składnik stały zawiera obojętny wypełniacz, taki jak TiO_2 lub sole Ti z kwasami nieorga-

nicznymi zawierającymi tlen, przy czym stosunek Mg/Ti w składniku stałym jest mniejszy niż 1.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, w którym składnik stały zmieszany jest z substancją aglomerującą, zwłaszcza taką jak B_2O_3 lub AlCl_3 .

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego zmieszany składnik stały o powierzchni właściwej mniejszej niż $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora wytwarzanego przy użyciu substancji reagującej z ciekłym, chlorowcowanym związkiem Ti otrzymanej przez zmieszanie mieszanin halogenku Mg, takiego jak dwuchlorek lub dwubromek i związku elektronodonorowego, takiego jak ester organiczny, korzystnie estru kwasów aromatycznych lub eter alifatyczny albo aromatyczny.

9. Sposób według zastrz. 8 **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, w którym mielone mieszaniny zawierają związki Ti w takiej ilości, żeby stosunek molowy Mg/Ti był wyższy niż 2 i/lub kopromotory mielenia, zwłaszcza takie jak oleje silikonowe i/lub obojętne substancje stałe.

10. Sposób według zastrz. 8 albo 9 **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora otrzymanego przez kontaktowanie składników wyjściowych, przy czym reakcję z ciekłym związkiem Ti prowadzi się w temperaturze $20\text{--}200^\circ\text{C}$, a stały produkt reakcji oddziela się od fazy ciekłej w takich warunkach, żeby mniej niż 50% związków Ti ekstrahowanych TiCl_4 w temperaturze 80°C pozostało na składniku stałym.

11. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, w którym wartościowość Ti zawartego w składniku stałym obniża się do wartości niższej niż 4, działając środkami redukującymi przed zetknięciem składnika stałego z metaloorganicznym związkiem Al.