ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212796
(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
C 08 F 4/64
C 08 F 10/00

(22) Přihlášeno 16 05 77
(21) (PV 3199-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 17 05 76
(55423/76) Japonsko

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72)
Autor vynálezu IWAO TETSUYA, ZUSHI-SHI, SASAKI HEIZO, TOKIO, ITO AKIRA, YOKOHAMA-SHI a KONO MASAHIRO, ASHIGARASHIMO-GUN (Japonsko)

(73)
Majitel patentu MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC., TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob přípravy titanové složky katalyzátorů Zieglerova typu

1

Při provádění způsobu přípravy titanové složky katalyzátorů Zieglerova typu pro polymeraci ethylenu a/nebo α-olefinů se rozmělňuje výchozí titanová složka, která je popřípadě podrobena modifikačnímu zpracování uvedením do styku s modifikátory, vybranými ze skupiny zahrnující organickou sloučeninu obsahující kyslík, síru, fosfor, dusík nebo křemík, kombinaci uvedené organické sloučeniny s halogenidem hliníku, organohlinitou sloučeninu a Lewisovu kyselinu, přičemž současné rozmělňování se provádí v přítomnosti organohlinité sloučeniny a popřípadě v přítomnosti shora uvedeného modifikátoru, načež se na získanou současně rozmělňovanou titanovou složku popřípadě působí směsí inertního organického rozpouštědla nebo směsmi inertních organických rozpouštědel s výše uvedeným modifikátorem, přičemž podstata spočívá v tom, že se současné rozmělňování provádí v přítomnosti ethylenu nebo α-olefinů, jejichž množství nepřevyšuje 10 % hmotnostních, vztaženo na výchozí titanovou složku.

2

Vynález se týká způsobu přípravy titanové složky katalyzátorů Zieglerova typu pro polymeraci ethylenu a/nebo α-olefinů rozmělňováním výchozí titanové složky, zpracované popřípadě modifikátory, v přítomnosti organohlinité sloučeniny.

Z dosavadního stavu techniky je velmi dobře známo, že katalytická aktivita se zlepší rozemíláním titanové katalytické složky, jako je například chlorid titanitý, a jejich směsí (jak je například uvedeno v japonském patentu č. 14125/60 a 24271/64), dále současným rozemíláním titanové složky s různými sloučeninami (jak je například uvedeno v japonském patentu č. 24270/64, 242/64, 10065/68, dále v patentu Velké Británie č. 1 087 314, v patentu Spojených států amerických č. 3 764 591 a dále v japonských patentových zveřejněných přihláškách čís. 48-68497, 48-29694, 48-38295 a 49-53196), nebo tak, že se podrobí účinkům organických rozpouštědel nebo jejich směsí s modifikátorem (jak je to například uvedeno v patentu Spojených států amerických č. 3 850 899, v japonských patentech č. 48 638/74, 17 319/75, 48 637/74 a v patentu Velké Británie č. 1 370 559).

V těchto případech, kdy se použije rozemílání a modifikačního zpracovávání, je ovšem rozdělení velikosti částic výsledné titanové katalytické složky všeobecně velmi široké, přičemž více než 10 % hmotnostních uvedených částeček má rozměr menší než 5 μm.

V případě, že se provádí homopolymerace nebo kopolymerace ethylenu nebo α-olefinů, při které se použije katalyzátoru, který obsahuje katalytickou složku titanu a organohlinitou sloučeninu, potom velikost částeček výsledného polymeru nebo kopolymeru je značně ovlivněna použitou titanovou složkou. Takže při použití titanové složky, která má široké rozdělení velikostí částic, přičemž jemné částice jsou přítomny ve velkém množství, dochází k tomu, že výsledné homopolymery nebo kopolymery mají rovněž široké rozdělení velikostí částic, přičemž obsah jemného prášku, jehož velikost je menší než 50 μm, je obyčejně v rozmezí od 10 do 30 % hmotnostních.

Jestliže mají takto získané polymery široké rozdělení velikostí částic a zvláště obsahují-li velké množství jemného prášku, potom oddělování polymerů od rozpouštědla filtrací nebo odstřeďováním způsobuje značné obtíže a kromě toho dochází vzhledem k rozptylování polymerního jemného prášku při procesu sušení a peletizování ke zvyšujícím se ztrátám na polymeru. Za účelem odstranění těchto nevýhod je nutné zařazení nadbytečných zařízení, takže celková výroba polymeru je značně komplikována. Z tohoto důvodu se jeví jako nanejvýš účelné odstranit tyto výše uvedené nevýhody.

Jak již bylo uvedeno, bylo navrženo do současné doby mnoho různých způsobů, jak zvýšit katalytickou aktivitu. Mezi jinými bylo navrženo provést modifikační zpracovávání výchozího chloridu titanitého účinkem různých modifikátorů, jak je to například uvedeno v patentu Spojených států amerických č. 3 850 899, v japonském patentu č. 48 638/74 a v patentu Velké Británie č. 1 370 559. Jak bude uvedeno v následujících srovnávacích příkladech, tyto metody jsou účinné pouze do jisté míry, pokud se týče zlepšení katalytické aktivity, ovšem během modifikačního zpracovávání chloridu titanitého dochází k tvorbě jemných částeček této složky, takže při výrobě v průmyslovém měřítku dochází k potížím, které jsou již uvedeny výše.

Podstata způsobu přípravy titanové složky katalyzátorů Zieglerova typu pro polymeraci ethylenu a/nebo α-olefinů rozmělňováním výchozí titanové složky, s výhodou chloridu titanitého, který je popřípadě podroben modifikaci uvedením do styku s modifikátory, vybranými ze skupiny zahrnující:

a) organickou sloučeninu obsahující kyslík, síru, fosfor, dusík nebo křemík,

b) kombinaci uvedené organické sloučeniny uvedené ad a) s halogenidem hliníku,

c) organohlinitou sloučeninu a

d) Lewisovu kyselinu,

přičemž se současné rozmělňování provádí v přítomnosti organohlinité sloučeniny obecného vzorce:

$$AlR_mX_{3-m}$$

ve kterém znamená

R alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,

X je vodík nebo halogen, a

m je číslo od 1 do 3,

a popřípadě v přítomnosti shora uvedeného modifikátoru, načež se na získanou současně rozmělňovanou titanovou složku popřípadě působí směsí inertního organického rozpouštědla nebo směsmi inertních organických rozpouštědel s výše uvedeným modifikátorem, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se současné rozmělňování provádí v přítomnosti ethylenu nebo α-olefinů, jejichž množství nepřevyšuje 10 % hmotnostních, vztaženo na výchozí titanovou složku.

Ve výhodném provedení výše uvedeného postupu podle vynálezu je uvedenou výchozí titanovou složkou chlorid titanitý nebo jeho směsi, které se podrobí předběžnému rozmělnění před samotným uvedeným současným rozmělňováním.

Podle dalšího výhodného provedení postupu podle vynálezu se množství ethylenu nebo α-olefinů, které se přidává k současnému rozmělňování, pohybuje v rozmezí od 0,01 do 10 % hmotnostních, vztaženo na výchozí titanovou složku.

Výhodou postupu podle vynálezu je to, že současně rozmělňované produkty titanové katalytické složky vykazují úzké rozdělení

velikostí částic, přičemž v celkovém obsahu je celkové množství jemných částic, jejichž průměr je menší než 5 μm, menší než několik procent hmotnostních. Další výhodou je to, že při provádění polymeračních nebo kopolymeračních postupů s olefiny, při kterých se použije takto připravených titanových složek, se připraví polymery nebo kopolymery s úzkým rozdělením velikostí částic, přičemž obsah jemných prášků je extrémně snížen.

Podle vynálezu bylo dále zjištěno, že při použití modifikovaného titanového katalyzátoru podle vynálezu je možno dosáhnout významných výsledků při provádění polymerace nebo kopolymerace olefinů, co se týče rychlosti polymerace, přičemž se získají polymery s vysokou stereoregularitou, ve srovnání s postupy podle dosavadního stavu techniky, při kterých se používají titanové katalyzátory, které jsou modifikovány běžnými postupy.

Výchozí titanovou složkou, kterou je možno použít pro postup podle vynálezu, je chlorid titanitý nebo jeho směsi, nebo chlorid titaničitý, chlorid titanitý nebo jeho směsi, nanesené na pevném nosiči. Chlorid titanitý a jeho směsi, které se používají v postupu podle vynálezu, mohou být například chlorid titanitý, získaný například redukcí chloridu titaničitého vodíkem, dále eutektická směs chloridu titanitého s kovovým chloridem, získaná redukcí chloridu titaničitého kovem, dále chlorid titanitý ve formě směsi, která se získá redukcí chloridu titaničitého sloučeninami obsahujícími vazbu SiH nebo organohlinitými sloučeninami, a další směsi obsahující chlorid titanitý.

Příkladem pevného nosiče, kterého je možno použít v postupu podle vynálezu, je kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, kysličník křemičito-hlinitý, kysličník boritý, sloučeniny hořčíku a další látky. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se používá sloučenin hořčíku, zvláště halogenidů hořčíku. Sloučení titanové složky s pevným nosičem může být provedeno běžnými způsoby, například smíšením s rozemíláním těchto dvou látek nebo reakcí těchto látek při zahřívání a v přítomnosti nebo v nepřítomnosti rozpouštědla.

Dále je třeba uvést, že je možno jako výchozí titanové složky použít materiálu, který obsahuje chlorid titanitý a který se získá přidáním chloridu titanitého nebo jeho směsí k látkám vybraným ze skupiny zahrnující výše uvedené modifikátory jako pomocné látky, přičemž se tyto látky společně rozemílají. Množství pomocného přídavného činidla se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 100 molárních %, a ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je to 2 až 70 molárních %, vztaženo na chlorid titanitý. Pomocná přídavná látka je obvykle přidávána před rozemíláním, i když je možno rovněž tuto přídavnou látku přidávat v průběhu rozemílání nebo je možno toto přidávání provést ve dvou nebo více fázích. Výchozí titanová složka může být podrobena předběžnému rozemílání, přičemž je možno potom provést běžným způsobem zpracování současným rozemíláním, jak již to bylo uvedeno.

Výchozí titanová složka se společně rozmělňuje, jak již bylo uvedeno, s malým množstvím ethylenu nebo α-olefinů a organohlinitou sloučeninou obecného vzorce:

$$AlR_mX_{3-m}$$

ve kterém znamená R, X a m totéž co shora. Při tomto současném rozmělňování je kontrolována velikost částic titanové složky. Jako příklad organohlinité sloučeniny je možno uvést triethylhliník, triizobutylhliník, diethylhliníkmonochlorid, diizobutylhliníkmonochlorid, diethylhliníkmonobromid, ethylhliníkseskvichlorid a další látky. Organohlinitá sloučenina je použita v množství pohybujícím se s výhodou v rozmezí od 0,01 do 100 molů, vztaženo na 1,0 gramatom titanu ve výchozím materiálu, a může být přidána před předběžným rozmělňováním výchozího materiálu.

Množství ethylenu nebo α-olefinů, které se přidává při tomto současném rozmělňování, se pohybuje, jak již bylo uvedeno, pod hranicí 10 % hmotnostních, vztaženo na výchozí titanovou složku, přičemž dolní limit je obvykle asi 0,01 % hmotnostního. Jestliže je množství použitého olefinu menší než 0,01 % hmotnostního, například 0,005 % hmotnostního, potom není možno dosáhnout kontroly velikosti částic. Na druhé straně, jestliže se použije množství větší než 10 % hmotnostních, například 15 % hmotnostních, potom je sice možno dosáhnout kontrolovatelnosti velikostí částic, ovšem v případě použití této katalytické titanové složky pro přípravu polymerů se vytvoří polymerní částečky nestejnoměrných tvarů, které rovněž nemají stejnoměrnou velikost, přičemž sypná hmotnost polymeru se sníží. Kromě tohoto je třeba uvést, že při použití množství asi 20 % hmotnostních současně rozmělněné produkty ztuhnou na stěnách rozmělňovače, takže v tomto případě není možno připravit práškový katalyzátor. Jako výše uvedených olefinů je možno použít propylenu a 1-butenu, ovšem není nezbytné, aby pro polymeraci byly použity stejné polymery při použití výše uvedeného katalyzátoru.

Zpracovávání, při kterém se provádí současné rozmělňování, je možno provést v podstatě za nepřítomnosti kyslíku a vody za pomoci běžných rozmělňovacích prostředků, jako jsou například vibrační mlýn, sloupcový mlýn a tryskový mlýn. Toto současné rozmělňování je možno rovněž provádět v přítomnosti malého množství vodíku. Teplota, při které se provádí toto současné rozmělňování, není nijak stanovena, ovšem vše-

obecně je možno uvést, že se pohybuje v rozmezí od —30 do 150 °C. Toto současné rozmělňování se obyčejně provádí po dobu pohybující se v rozmezí od 1 do 100 hodin. Při provádění rozmělňování je možno olefin přidat buďto v plynné, nebo v kapalné fázi.

V následujícím bude uvedeno, proč se předpokládá, že současně rozmělněné produkty titanové katalytické složky podle vynálezu je možno kontrolovat, co se týče velikosti částic, ovšem je nutno poznamenat, že podstata vynálezu není nijak vázána nebo omezována tímto teoretickým výkladem. V okamžiku, kdy je výchozí titanová složka a organohlinitá sloučenina podrobována současnému rozmělňování, nastane aglomerace částic současně s drcením ne jemné částice. Ve stejném okamžiku se vytvoří malé množství polyethylenu nebo poly-α-olefinu polymerací ethylenu nebo α-olefinů, které se přidávají při provádění tohoto současného rozmělňování, a takto vytvořené polymery působí jako pojivové činidlo, které váže vzniklé částice, přičemž zabraňuje aglomerovaným částicím titanové složky, aby se nedispergovaly zpětně na jemné částice.

Vzhledem k tomuto výše uvedenému faktu vykazují současně rozmělněné produkty titanové katalytické složky úzké rozdělení velikostí částic, přičemž v celkovém obsahu je celkové množství jemných částic, jejich průměr je menší než 5 μm, menší než několik procent hmotnostních. Další výhodou při použití takto připravené titanové složky podle vynálezu je ta skutečnost, že při provádění polymerace nebo kopolymerace olefinů se připraví polymery nebo kopolymery s úzkým rozdělením velikostí částic, přičemž obsah jemných prášků je extrémně snížen.

Podle vynálezu bylo dále zjištěno, že v případě, kdy se výše uvedená současně rozmělňovaná titanová složka podrobí modifikačnímu zpracovávání, je možno dosáhnout značného modifikačního účinku, aniž nastává zvýšení obsahu jemných částic a rozšíření rozsahu rozdělení částic. Termínem „modifikační zpracovávání", který byl použit ve výše uvedeném textu, se míní postup, při kterém se uvádí do kontaktu titanová složka s inertním organickým rozpouštědlem nebo jeho směsí s modifikátorem, přičemž následuje oddělení titanové složky od rozpouštědla. Termínem „zpracování promýváním", který byl použit, se míní modifikační postup, při kterém se uvádí do kontaktu výše uvedená složka s inertním organickým rozpouštědlem.

Modifikační zpracovávání je možno provést různými způsoby, přičemž jednotlivé provedení závisí na typu použitého výchozího materiálu a na cílech, kterých je třeba dosáhnout, například je možno toto zpracovávání provést promýváním současně rozmělňovaného produktu organickým rozpouštědlem, přičemž následuje oddělování, nebo promýváním organickým rozpouštědlem, po kterém následuje kontaktování se směsí organického rozpouštědla a modifikátoru, a nakonec oddělování, nebo kontaktováním se směsí organického rozpouštědla a modifikátoru, přičemž potom následuje oddělování, nebo opakovaným uváděním do styku s různými typy organického rozpouštědla nebo jeho směsí s modifikátorem a následujícím oddělováním.

Další výhodné provedení postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se podrobí výchozí titanová složka modifikačnímu zpracovávání před provedením výše uvedeného současného rozmělňování, přičemž po současném rozmělňování se provede další modifikační zpracovávání. Tímto způsobem je možno modifikační účinek ještě dále znásobit.

Jako příklad uvedených organických inertních rozpouštědel, která je možno použít při provádění postupu podle vynálezu, je možno uvést alifatické, alicyklické nebo aromatické uhlovodíky, halogenové deriváty těchto uhlovodíků nebo směsi těchto látek. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je možno použít hexan, heptan, cyklohexan, benzen, toluen, xylen, monochlorbenzen a podobně.

Organické rozpouštědlo se používá v množství, jež se pohybuje v rozmezí od 1 do 500 dílů hmot., vztaženo na současně rozmělňovaný produkt, a zpracování promýváním se provádí při teplotách, jež se pohybují v rozmezí od 0 do 200 °C. Po tomto zpracovávání se současně rozmělněné produkty oddělují od rozpouštědla dekantací nebo filtrováním. Jestliže je to nutné, potom je možno rozpouštědlo odstranit zahříváním za normálního tlaku nebo za sníženého tlaku za účelem vysušení současně rozmělňovaného produktu. Dále je nutno uvést, že toto promývání a oddělování je možno provést opakovaně několikrát, jestliže je to nezbytné.

Jako modifikátorů, které se používají při provádění postupu podle vynálezu ve směsi s organickým rozpouštědlem, je možno použít látek, které jsou vybrány z dále uvedených skupin ad 1) až ad 4). Přídavné látky, které se přidají k výchozí titanové složce a rozmělňují se společně, se jako modifikátory vyberou z dále uvedených skupin:

1. Organické sloučeniny obsahující kyslík, síru, fosfor, dusík nebo křemík

1-1. Organické sloučeniny obsahující kyslík, étery, ketony a estery.

Podle vynálezu je možno použít étery, které jsou nasycené nebo nenasycené a které mají obecný vzorec:

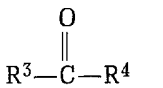
$$R^1—O—R^2$$

ve kterém znamená

R^1 a R^2 alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, nebo arylovou skupinu, nebo étery substituované ha-

logenem, dále cyklické étery, a polyétery. Jako příklad těchto éterů je možno uvést diethyléter, di-n-propyléter, di-n-butyléter, di-izoamyléter, dibenzyléter, dicyklohexyléter, difenyléter, ditolyléter, methylfenyléter, diallyléter, dibutenyléter, di(4-chlorfenyl)éter, 2-chlorfenyléter, tetrahydrofuran, propylenoxid, diethylenglykoldimethyléter, diethylenglykoldipropyléter, ethylenglykoldimethyléter, ethylenglykoldifenyléter a ethylenglykolditolyléter.

Podle vynálezu je dále možno použít ketony, které jsou nasycené nebo nenasycené a které mají obecný vzorec:

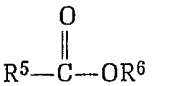


ve kterém znamená

R^3 a R^4 každý alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, nebo jsou to ketony substituované halogenem nebo cyklické ketony nebo estery ketonů.

Jako příklad těchto ketonů je možno uvést aceton, diethylketon, methylizobutylketon, methylbenzylketon, acetofenon, difenylketon, cyklohexanon, acetylaceton, allylfenylketon, p-chlorfenylmethylketon a methyltolylketon.

Podle vynálezu je rovněž možno použít estery, které mohou být nasycené nebo nenasycené, a které mají obecný vzorec:



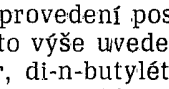
ve kterém znamená

R^5 a R^6 každý alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, nebo to mohou být estery substituované halogenem, nebo dále to mohou být cyklické estery, například methylester kyseliny octové, ethylester kyseliny octové, methylester kyseliny acetooctové, methylester kyseliny metakrylové, cyklohexylester kyseliny octové, benzylester kyseliny octové, methylester kyseliny benzoové, ethylester kyseliny benzoové, ε-kaprolakton a ethylester kyseliny chloroctové.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se z těchto výše uvedených látek používá diethyléter, di-n-butyléter, di-izoamyléter, difenyléter, ditolyléter, 2-chlorfenyléter, diethylketon, difenylketon, methylester kyseliny octové a ethylester kyseliny benzoové.

1-2. Organické sloučeniny obsahující síru, thioétery, thiofenoly a thioalkoholy

Podle vynálezu je možno použít thioétery, které mohou být nasycené nebo nenasycené a které mají obecný vzorec:



ve kterém znamená

R^7 a R^8 každý alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, nebo to mohou být thioétery substituované halogenem, nebo cyklické thioétery, například diethylthioéter, di-n-propylthioéter, dicyklohexylthioéter, difenylthioéter, ditolylthioéter, methylfenylthioéter, ethylfenylthioéter, propylfenylthioéter, dibenzylthioéter, dialylthioéter, allylfenylthioéter, 2-chlorfenylthioéter, ethylensulfid, propylensulfid a tetramethylensulfid.

Podle vynálezu je dále možno použít thiofenoly a thioalkoholy, které mohou být nasycené nebo nenasycené, přičemž mají následující obecný vzorec:

ve kterém znamená

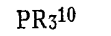
R^9 alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, nebo to mohou být thiofenoly nebo thioalkoholy substituované halogenem, například ethylthioalkohol, n-propylthioalkohol, n-butylthioalkohol, n-hexylthioalkohol, n-dodecylthioalkohol, cyklohexylthioalkohol, benzylthioalkohol, allylthioalkohol, thiofenol, o-methylthiofenol, p-methylthiofenol, 2-chlorethylthioalkohol a p-chlorthiofenol.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se používají z těchto uvedených látek diethylthioéter, di-n-propylthioéter, dibenzylthioéter, difenylthioéter, methylfenylthioéter, ethylfenylthioéter, tetramethylensulfid, n-dodecylthioalkohol a thiofenol.

1-3. Organické sloučeniny obsahující fosfor

Podle uvedeného vynálezu je možno použít sloučeniny dále uvedených obecných vzorců (I) až (XVII).

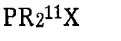
a) Fosfiny, které mají obecný vzorec (I),



ve kterém znamená

R^{10} vodík, alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, jako je například ethylfosfin, diethylfosfin, fenylfosfin, difenylfosfin, triethylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-n-decylfosfin, tribenzylfosfin, tricyklohexylfosfin, trifenylfosfin, tritolylfosfin, diethyl-n-butylfosfin, ethyldifenylfosfin, n-propyl-n-butylfenylfosfin, ethylbenzylfenylfosfin a podobné jiné látky.

b) Fosfinohalogenidy, představované obecným vzorcem (II),



ve kterém znamená
R^{11} alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, a
X je atom halogenu, jako je například dimethylfosfinobromid, diethylfosfinochlorid, diizopropylfosfinochlorid, methylethylfosfinochlorid, difenylfosfinochlorid, ethylfenylfosfinochlorid a podobně.

c) Fosfonodihalogenidy, představované obecným vzorcem (III),

$$PR^{12}X_2 \quad (III),$$

ve kterém znamená
R^{12} alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, a
X je atom halogenu, jako je například methylfosfonodichlorid, methylfosfonodibromid, ethylfosfonodibromid, butylfosfonodichlorid, benzylfosfonodichlorid, cyklohexylfosfonodichlorid, fenylfosfonodichlorid a fenylfosfonodibromid.

d) Fosfornany, představované obecným vzorcem (IV),

$$PR_2^{13}(OR^{14}) , \quad (IV)$$

ve kterém znamená
R^{13} a R^{14} každý alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,
jako je například ethyldiethylfosfornan, ethyldipropylfosfornan, ethyldibutylfosfornan, fenyldifenylfosfornan, ethyldifenylfosfornan, fenyldibenzylfosfornan a ethylmethylfenylfosfornan.

e) Fosfonáty, představované obecným vzorcem (V),

$$PR^{15}(OR^{16})_2 , \quad (V)$$

ve kterém znamená
R^{15} a R^{16} každý alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,
jako je například dimethylethylfosfonát, diethylethylfosfonát, diethylbutylfosfonát, diethylbenzylfosfonát, diethylfenylfosfonát, difenylmethylfosfonát a difenylethylfosfonát.

f) Fosforitany, představované obecným vzorcem (VI),

$$P(OR^{17})_3 , \quad (VI)$$

ve kterém znamená
R^{17} vodík, alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,
nebo fosforitany substituované halogenem, jako je například dimethylfosforitan, difenylfosforitan, dioktylfosforitan, trimethylfosforitan, tri(2-chlorethyl)fosforitan, tri(n-butyl)fosforitan, tribenzylfosforitan, tricyklohexylfosforitan, trifenylfosforitan, tri(p-tolyl)fosforitan, tri-β-naftylfosforitan, difenylcyklohexylfosforitan, a difenylpropylfosforitan.

g) Halogenfosforitany, představované obecným vzorcem (VII),

$$P(OR^{18})_2X , \quad (VII)$$

ve kterém znamená
R^{18} alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, a
X je atom halogenu,
jako je například dimethylchlorfosforitan, diethylchlorfosforitan, di-n-butylchlorfosforitan, dicyklohexylchlorfosforitan, difenylchlorfosforitan a di-p-tolylchlorfosforitan.

h) Dihalogenfosforitany, představované obecným vzorcem (VIII),

$$P(OR^{19})X_2 , \quad (VIII)$$

ve kterém znamená
R^{19} alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu nebo tyto skupiny substituované halogenem, a
X je atom halogenu,
jako je například methyldichlorfosforitan, methylchlorfluorfosforitan, ethyldichlorfosforitan, n-butyldichlorfosforitan, fenyldichlorfosforitan, p-chlorfenyldichlorfosforitan a 2-chlorethyldichlorfosforitan.

i) Aminofosfiny, představované obecnými vzorci (IX), (X) a (XI),

$$P(NR_2^{20})_3 , \quad (IX)$$

$$P(NR_2^{21})_2X , \quad (X)$$

$$P(NR_2^{22})X_2 , \quad (XI)$$

ve kterých znamenají
R^{20}, R^{21} a R^{22} každý alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, a
X je halogenový atom,
jako je například tris(dimethylamino)fosfin, tris(diethylamino)fosfin, tris(di-n-butylamino)fosfin, tri(N-methylanilid) fosforu, bis(dimethylamino)chlorfosfin, dimethylaminodifluorfosfin, diethylaminodichlorfosfin, diethylaminodichlorfosfin, a (di-n-butylamino)dichlorfosfin.

j) Fosfáty, představované obecným vzorcem (XII),

$$P(O)[OR^{23}]_3 , \qquad (XII)$$

ve kterém

R^{23} znamená vodík, alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,

nebo tyto skupiny substituované halogenem, jako je například methyldihydrogenfosfát, ethyldihydrogenfosfát, n-butyldihydrogenfosfát, cyklohexyldihydrogenfosfát, fenyldihydrogenfosfát, p-chlorfenyldihydrogenfosfát, diethylfosfát, di-n-propylfosfát, dibenzylfosfát, difenylfosfát, di-α-naftylfosfát, dibifenylfosfát, triethylfosfát, tri(n-butyl)fosfát, tri(n-amyl)fosfát, tricyklohexylfosfát, tri(o-chlorfenyl)fosfát, trifenylfosfát, tri-p-tolylfosfát, tri-m-tolylfosfát, tri-4-bifenylylfosfát, a tri(α-naftyl)fosfát.

k) Fosporohalogedáty, představované obecným vzorcem (XIII),

$$P(O)[OR^{24}]_2X , \qquad (XIII)$$

ve kterém

R^{24} znamená alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, a

X je atom halogenu,

jako je například dimethylfosforochloridát, diethylfosforochloridát, diisopropylfosforochloridát, dicyklohexylfosforochloridát, a difenylfosforochloridát.

l) Fosforodihalogedáty, představované obecným vzorcem (XIV),

$$P(O)[OR^{25}]X_2 , \qquad (XIV)$$

ve kterém znamená

R^{25} alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, a

X je atom halogenu,

jako je například methylfosforodichloridát, ethylfosforodichloridát, ethylfosforochloridofluoridát, n-butylfosforodichloridát, p-tolylfosforodichloridát a fenylfosforodichloridát.

m) Fosfinoxidy, představované obecnými vzorci (XV) a (XVI), a deriváty těchto sloučenin:

$$R_3^{26}P=O , \qquad (XV)$$

$$(R_2^{27}N)_3P=O , \qquad (XVI)$$

ve kterých znamená R^{26} a R^{27} každý alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,

jako je například trimethylfosfinoxid, tri-n-butylfosfinoxid, tribenzylfosfinoxid, tricyklohexylfosfinoxid, trifenylfosfinoxid, diallylfenylfosfinoxid, difenylbenzylfosfin, difenyl-p-tolylfosfinoxid, tris-N,N-dimethylfosforamid a tris-N,N-diethylfosforamid.

n) Fosfinsulfidy, představované obecným vzorcem (XVII),

$$R_3^{28}P=S , \qquad (XVII)$$

ve kterém znamená

R^{28} alkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,

jako je například trimethylfosfinsulfid, triethylfosfinsulfid, tri-n-propylfosfinsulfid, tri-n-butylfosfinsulfid, trifenylfosfinsulfid, diethylfenylfosfinsulfid a difenylbenzylfosfinsulfid.

Ve zvláště výhodném provedení postupu podle vynálezu se z těchto výše uvedených sloučenin používají trifenylfosfin, trifenylfosforitan, trifenylfosfinoxid, trifenylfosfát, tri-p-tolylfosfát a podobné další organické látky obsahující fosfor.

1—4. Organické látky obsahující dusík

Podle vynálezu se používají aminy, isokyanatany, azosloučeniny a nitrily.

Podle vynálezu se používají aminy, které mají následující obecný vzorec:

$$R_n^{29}NH_{3-n} ,$$

ve kterém znamená

R^{29} uhlovodíkový radikál, a

n je 1 až 3,

a heterocyklické sloučeniny obsahující dusík, jako jsou například triethylamin, tributylamin, trihexylamin, trifenylamin, N,N'-dimethylanilin, anilin, N-methylanilin, butylamin, dibutylamin, pyridin, chinolin a 2-chlorpyridin.

Podle vynálezu se dále používají isokyanatany, představované obecným vzorcem

$$R^{30}NCO ,$$

ve kterém znamená

R^{30} uhlovodíkový radikál, například fenylisokyanatan, toluylisokyanatan a podobně.

Podle vynálezu je možno dále použít azosloučenin následujícího obecného vzorce:

$$R^{31}—N=N—R^{32} ,$$

ve kterém znamená

R^{31} a R^{32} každý uhlovodíkový radikál, například azobenzen.

Podle uvedeného vynálezu je dále možno použít nitrily, představované následujícím obecným vzorcem:

$$R^{33}—CN ,$$

ve kterém znamená
R^{33} uhlovodíkový radikál, například acetonitril a benzonitril.

1—5. Organické sloučeniny obsahující křemík

Podle postupu podle vynálezu je možno použít tetrahydrokarbylsilany a jejich halogenové nebo alkoxyderiváty, dále lineární nebo cyklické organopolysilany, siloxanové polymery a další organické sloučeniny obsahující křemík.

Jak již bylo uvedeno, je možno podle vynálezu použít tetrahydrokarbylsilany a jejich halogenové deriváty, přičemž tyto sloučeniny mají následující obecný vzorec:

$$R_n^{34}SiX_{4-n} ,$$

ve kterém znamená
R^{34} uhlovodíkový radikál,
X je atom halogenu, a
n je 1 až 4,
například tetramethylsilan, trimethylfenylsilan, tetrafenylsilan, trimethylvinylsilan, ethyltrichlorsilan, diethyldichlorsilan, triethylchlorsilan, fenyltrichlorsilan, difenyldichlorsilan, vinyltrichlorsilan, diethyldifluorsilan a další.

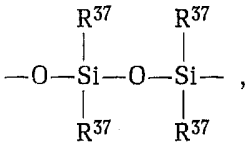
Podle vynálezu je možno dále použít alkoxylové deriváty tetrahydrokarbylsilanů, které mají následující obecný vzorec:

$$R_n^{35}Si(OR^{36})_{4-n} ,$$

ve kterém znamená
R^{35} a R^{36} každý uhlovodíkový radikál, a
n je 1 až 3,
například trimethoxymethylsilan, diethyldiethoxysilan, trifenylethoxysilan a podobně.

Jako příklad cyklických nebo lineárních organopolysilanů je možno uvést hexamethyldisilan, hexafenyldisilan, dodekamethylcyklohexasilan a podobně.

Podle vynálezu je možno dále použít siloxanové polymery, které mají následující opakující se strukturní jednotku:



ve které znamená
R^{37} vodík, alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,
jako je například alkylsiloxanový polymer, arylsiloxanový polymer a alkylarylsiloxanový polymer, například oktamethyltrisiloxan, oktaethyltrisiloxan, dimethylpolysiloxan, ethylpolysiloxan, methylethylpolysiloxan, hexafenylcyklosiloxan, difenylpolysiloxan, difenyloktamethylpolysiloxan, methylfenylpolysiloxan a podobně.

Jako příklad dalších organických sloučenin obsahujících křemík je možno uvést hexamethylsilazan, triethylisokyansilazan, trifenylisokyanatosilan, kyanomethyltrimethylsilan, trimethylsilylaceton a další sloučeniny.

2. Kombinace halogenidů hliníku s organickými sloučeninami obsahujícími kyslík, síru, fosfor, dusík nebo křemík, které jsou uvedeny v odstavcích 1—1 až 1—5

Jako příklad halogenidů hliníku je možno uvést chlorid hlinitý, bromid hlinitý, fluorid hlinitý a jodid hlinitý, přičemž se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu používá chlorid hlinitý.

Tyto organické sloučeniny a halogenidy hliníku mohou být přidávány odděleně nebo mohou být použity ve formě směsi. Molární poměr organické sloučeniny k halogenidu hliníku je běžně 1 : 1, přičemž je nutno poznamenat, že kteroukoliv z těchto dvou složek je možno použít v přebytku.

Podle vynálezu je možno dále použít komplexních sloučenin nebo reakčních produktů organických sloučenin s halogenidem hliníku. Jako příklad těchto sloučenin je možno uvést ve výhodném provedení postupu podle vynálezu komplexní sloučeninu difenyléteru a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu difenyléteru a bromidu hlinitého, komplexní sloučeninu diethyléteru a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu diethylketonu a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu difenylthioéteru a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu fenylmethylthioéteru a chloridu hlinitého, reakční produkt thiofenolu a chloridu hlinitého, reakční produkt diethylthioéteru a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu trifenylfosfinu a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu trifenylfosforitanu a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu trifenylfosfátu a chloridu hlinitého, komplexní sloučeninu tritolylfosfátu a chloridu hlinitého, sloučeninu tris-N,N-dimethylfosforamidu a chloridu hlinitého a další sloučeniny.

Výše uvedené komplexní sloučeniny nebo reakční produkty je možno připravit běžnými způsoby, jako je například mísení halogenidu hliníku s výše uvedenými organickými sloučeninami při teplotě místnosti nebo zahříváním směsí těchto dvou složek.

Při provádění syntézy těchto výše uvedených komplexních sloučenin nebo reakčních produktů je molární poměr těchto dvou složek ve výhodném provedení 1 : 1, i když je nutno poznamenat, že je možno použít kteroukoliv složku v přebytku.

3. Organohlinité sloučeniny

Podle vynálezu jsou představovány následujícím obecným vzorcem:

$$AlR_n'X'_{3-n} ,$$

ve kterém znamená
R' uhlovodíkový radikál,
X' je vodík, halogen nebo alkoxylová skupina, a
n je 1 nebo 2.

Jako příklad těchto výše uvedených sloučenin je možno uvést
diethylhliníkmonochlorid,
diisopropylhliníkmonochlorid,
diisobutylhliníkmonochlorid,
dihexylhliníkmonochlorid,
ethylhliníkseskvichlorid,
isopropylhliníkseskvichlorid,
isobutylhliníkseskvichlorid,
ethylhliníkdichlorid,
isobutylhliníkdichlorid,
diethylhliníkmonobromid,
diethylhliníkmonofluorid,
diethylhliníkmonojodid
a podobně.

4. Lewisovy kyseliny

Jako příklad Lewisových kyselin, které mohou být použity v postupu podle vynálezu, je možno uvést chlorid titaničitý, fluorid boritý, chlorid boritý, chlorid křemičitý, chlorid vanadičitý, chlorid vanadilu, chlorid fosforitý a podobně.

Modifikátor se používá v postupu podle vynálezu v množství, které se pohybuje v rozmezí od 0,001 do 100 dílů hmotnostních, a ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je toto množství v rozmezí od 0,01 do 50 dílů hmotnostních, vztaženo na 1 díl hmotnostní současně rozmělňovaného produktu.

Mísicí poměr organického rozpouštědla k modifikátoru není nijak omezen, přičemž jeho stanovení závisí na typu použitého organického rozpouštědla a modifikátoru.

Podle vynálezu se směs organického rozpouštědla a modifikátoru uvede běžným způsobem do kontaktu se současným rozmělněným produktem, přičemž se směs potom ponechá stát nebo se mísí při teplotě pohybující se v rozmezí od 0 ° do 200 °C, přičemž je nutno uvést, že podmínky tohoto uvádění do kontaktu nejsou nijak zvlášť stanoveny. Toto zpracovávání uváděním do kontaktu jednotlivých uvedených složek se účinně provede za pomocí Soxhletova extraktoru, za použití protiproudé kontaktní kolony a podobně.

Po kontaktním zpracovávání se současně rozmělňovaný produkt odděluje od rozpouštědla dekantováním nebo filtrací. Jestliže je to nezbytné, odstraní se rozpouštědlo zahříváním za normálních podmínek, resp. za normálního tlaku nebo za sníženého tlaku, do suchého stavu tohoto produktu. Dále je třeba uvést, že tyto postupy mohou být provedeny opakovaně několikrát, jestliže je to nezbytné.

Chlorid titanitý nebo jeho směsi, které se podrobí modifikačnímu zpracovávání podle vynálezu, mají úzké rozdělení velikostí částic, přičemž obsah jemných částic, které mají průměr menší než 5 mikronů, je menší než několik procent hmotnostních, jak již bylo uvedeno. Při použití modifikovaného chloridu titanitého nebo jeho směsí se získají polymery nebo kopolymery s úzkým rozdělením velikostí částic, přičemž obsah jemného prášku se extrémně sníží, při provádění polymerace nebo kopolymerace olefinů.

Podle vynálezu bylo rovněž zcela neočekávatelně zjištěno, že je možno značně zlepšit rychlost polymerace při použití modifikovaného titanového katalyzátoru podle vynálezu, přičemž se získají polymery s vysokou stereoregularitou, ve srovnání s postupy podle dosavadního stavu techniky, jak již bylo uvedeno ve shora uvedených výhodách postupu podle vynálezu ve srovnání s postupy známými.

Podle vynálezu je možné použít i dalších organohlinitých sloučenin jako katalyzátorů, přičemž tyto sloučeniny jsou reprezentovány následujícím obecným vzorcem:

$$AlR_mX_{3-m},$$

ve kterém znamená R, X a m stejné substituenty jako bylo uvedeno shora, což jsou stejné sloučeniny, které byly již použity při provádění současného rozmělňování titanové katalytické složky.

Jako příklad těchto organohlinitých sloučenin je možno uvést stejné sloučeniny jako látky, které byly uvedeny výše.

Při provádění postupu podle vynálezu se může poměr titanové katalytické složky (A) a organohlinité sloučeniny (B) pohybovat v širokých hranicích. Všeobecně je možno uvést, že molární poměr složky (B) ke složce (A) se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu pohybuje v rozmezí od 1 do 500.

Katalyzátor podle vynálezu je možno použít nejenom k homopolymeraci ethylenu nebo α-olefinů, ale rovněž i ke kopolymerování těchto monomerů, například ke kopolymeraci ethylenu s propylenem 1-butenem, 1-pentenem, 1-hexenem nebo 4-methyl-1-pentenem, nebo ke kopolymeraci propylenu s 1-butenem nebo 1-hexenem.

Polymerační reakce se provádí běžným způsobem za použití běžných reakčních podmínek. Teplota polymerace se obyčejně pohybuje v rozmezí od 20 do 300 °C ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je to v rozmezí od 50 do 200 °C, a za tlaku, který se pohybuje v rozmezí od normálního tlaku do 20 MPa, přičemž ve výhodném provedení je to rozmezí od normálního tlaku 0,1 MPa do tlaku 15 MPa.

Při provádění polymerační reakce je možno použít rozpouštědlo, jako je například alifatický uhlovodík, alicyklický uhlovodík nebo aromatický uhlovodík nebo směsi těchto sloučenin, jako je například propan, butan, pentan, hexan, heptan, cyklohexan, ben-

zen, toluen nebo směsi těchto uvedených sloučenin.

Rovněž může být provedena při aplikaci produktu podle vynálezu bloková polymerace, přičemž se použije kapalných monomerů jako rozpouštědel.

V alternativním provedení může být polymerační reakce provedena v parní fázi, přičemž plynné monomery se uvedou do přímého kontaktu s katalyzátorem, aniž se použije rozpouštědla.

Molekulová hmotnost získaných polymerů podle vynálezu se mění v závislosti na provedení reakce, na druhu katalyzátoru a na podmínkách polymerace. Molekulová hmotnost může být kontrolována tak, že se do reakčního systému přidává například vodík, alkylhalogenid a dialkylzinek, v případech, kdy je to nezbytné.

Postup podle vynálezu bude v dalším textu ilustrován příklady provedení. Z hlediska srovnání postupu podle vynálezu s postupy podle dosavadního stavu techniky budou rovněž uvedeny srovnávací příklady, které samozřejmě nenáleží do rozsahu vynálezu.

Příklad 1

Podle tohoto postupu bylo 30 g chloridu titanitého, který byl získán redukcí chloridu titaničitého vodíkem při vysokých teplotách, vsazeno pod atmosférou dusíku do nádoby o obsahu asi 1 litr, přičemž do této nádoby bylo současně vloženo 100 ocelových koulí o průměru 12 mm a potom následovalo rozmělňování ve vibračním mlýně po dobu 30 hodin.

Potom byly do této nádoby přidány 0,3 ml diethylhliníkmonochloridu a následovalo současně rozmělňování po dobu 5 minut a na konec bylo přidáno 200 ml plynného propylenu v časovém intervalu 4 hodin, přičemž bylo prováděno kontinuální současné rozmělňování.

Takto získaný chlorid titanitý obsahoval jemné částečky (o průměru pod 5 μm) v množství 3,4 % hmotnostního. Obsah jemných částeček byl zjišťován následujícím způsobem:

Rozmělněný produkt chloridu titanitého byl vložen do svislé trubice, vyčištěné dusíkem, přičemž byl do této trubice přiváděn dusík, který postupoval od dolní části k horní části při rychlosti 0,7 cm/s po dobu 15 hodin. Jemné částice, které opouštěly trubici, byly sbírány a shromažďování v prachové komoře, která byla připojena k trubici. Obsah jemných částeček v rozmělňovaných produktech byl vyjádřen poměrem množství sebraného v prachové komoře k množství, které bylo celkově vsazeno.

Polymerace propylenu byla provedena za použití výše uvedeného chloridu titanitého, který měl kontrolovanou velikost částeček.

Do korozivzdorného ocelového autoklávu o vnitřním obsahu 2 l bylo pod atmosférou dusíku přivedeno 100 ml heptanu, 1,2 g výše uvedeného chloridu titanitého a 2,0 ml diethylhliníkmonochloridu.

Uvedený autokláv byl vyčištěn propylenem a potom byl do něho přiveden vodík, dokud parciální tlak nedosáhl 0,05 MPa. Autokláv byl potom zahřát, přičemž vnitřní obsah byl promícháván, a potom byla vnitřní teplota zvýšena na 70 °C, přičemž v provádění polymerace bylo při této teplotě pokračováno. Během provádění polymerace byl do autoklávu přiváděn propylen kontinuálním způsobem, přičemž byl jeho tlak udržován v autoklávu na 0,5 MPa. Polymerace byla prováděna po dobu 4 hodin, potom byl přívod propylenu přerušen, dále bylo přidáno 300 ml methanolu za účelem rozkladu katalyzátoru, přičemž tímto postupem bylo získáno 483 g polymeru.

Extrakční zbytek s vroucím n-heptanem (v dalším bude označován symbolem II):	82,3	%
Limitní viskozitní číslo (měřeno v tetralinu při teplotě 135 °C):	1,83	dl/g
Sypná hmotnost:	0,42	g/ml
Polymerační aktivita (rychlost tvorby polymeru na gram aktivovaného Ti katalyzátoru	101	g/g . kat/h

Získaný práškovitý polymer byl proset, přičemž bylo zjištěno množství jemného podílu o velikosti částeček menší než 74 μm (v dalším bude označován jako „jemný prášek"). Obsah jemného prášku byl 9,3 % hmotnostního.

Srovnávací příklad 1

Podle tohoto příkladu byl výchozí chlorid titanitý, který byl použit v příkladu 1, rozmělňován sám po dobu 34 hodin, přičemž obsah jemných částeček byl zjišťován stejným způsobem jako v příkladu 1. Obsah jemných částeček činil 18,3 % hmotnost.

Dále byla provedena polymerace stejným způsobem, jako je to uvedeno v příkladu 1, přičemž bylo použito chloridu titanitého, rozmělněného výše uvedeným způsobem.

II:	80,3	%
Limitní viskozitní číslo:	1,73	dl/g
Sypná hmotnost:	0,38	g/ml
Obsah jemného prášku:	28,7	%
Polymerační aktivita:	83	g/g . kat/h

Příklad 2

Podle tohoto příkladu byla připravena eutektická látka, která měla přibližné složení $TiCl_3 . 1/3\ AlCl_3$, přičemž tato příprava spočívala v redukci chloridu titaničitého hliníkovým práškem za přítomnosti chloridu titanitého. Tento materiál bude v dalším označován jako „Typ A $TiCl_3$". Potom bylo

stejným způsobem, jako je to uvedeno v příkladu 1, rozmělňováno 30 g Typu A $TiCl_3$ po dobu 30 hodin a potom byl tento materiál současně rozmělňován společně s 0,3 ml diethylhliníkmonochloridu a 100 ml plynného ethylenu.

Obsah jemných částeček v takto získaném současně rozmělňovaném produktu byl zjištěn stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž tento obsah činil 3,7 %.

Potom byla provedena polymerace stejným způsobem, jako je to uvedeno v příkladu 1, přičemž bylo použito 0,6 g chloridu titanitého o kontrolované velikosti částeček a 1,2 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$.

II:	91,1	%
Limitní viskozitní číslo	1,68	dl/g
Sypná hmotnost	0,43	dl/g
Obsah jemného prášku	7,8	%
Polymerační aktivita	265	g/g . kat/h

Srovnávací příklad 2

V tomto provedení byl rozmělňován Typ A $TiCl_3$, který byl použit rovněž v příkladu 2, samotný po dobu 34 hodin, přičemž obsah jemného prášku byl stanoven stejným způsobem jako v příkladu 1. Tento obsah činil 21,3 %.

Potom byla provedena polymerace stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž bylo použito tohoto výše uvedeného rozmělněného titanového katalyzátoru.

II:	88,9	%
Limitní viskozitní číslo	1,68	dl/g
Sypná hmotnost	0,41	g/ml
Obsah jemného prášku	23,4	%
Polymerační aktivita	232	g/g . kat/h

Příklad 3

Postup podle příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že v tomto příkladu bylo místo ethylenu použito plynného 1-butenu jemného prášku činil 4,3 %.

Polypropylen, který byl získán postupem podle vynálezu, vykazoval následující hodnoty:

II:	90,8	%
Limitní viskozitní číslo	1,77	dl/g
Sypná hmotnost	0,42	g/ml
Obsah jemného prášku	8,3	%
Polymerační aktivita	235	g/g . kat/h

Příklad 4

Podle tohoto provedení bylo 29,4 g bezvodého chloridu hořečnatého a 0,6 g chloridu titaničitého rozmělňováno po dobu 20 hodin ve stejném vibračním mlýně jako v příkladu 1, přičemž potom bylo přidáno 0,3 ml triisobutylhliníku a na konec byl přiváděn plynný ethylen o průtokovém množství 50 ml/h během 4 hodin a neustále během celého procesu bylo prováděno současné rozmělňování. Tímto postupem byla získána titanová směs s kontrolovanou velikostí částic. Obsah jemných částeček činil 5,0 % hmotnostních.

Potom byla provedena polymerace ethylenu způsobem, který je uveden v příkladu 1, přičemž bylo použito katalyzátoru v podobě výše uvedené titanové směsi a triisobutylhliníku.

U takto získaného polymeru činil obsah jemného prášku 3,8 %.

Srovnávací příklad 3

Za účelem srovnání byl opakován postup podle příkladu 4, s tou výjimkou, že kontrolování velikostí částic za pomoci ethylenu nebylo provedeno. V rozmělněné titanové směsi činil obsah jemných částic 18,7 %. Ve výsledném polyethylenu činil obsah jemného prášku 15,3 %.

Srovnávací příklady 4 až 6

Podle těchto provedení byl opakován postup podle příkladu 2, přičemž bylo měněno množství přidávaného ethylenu při provádění současného rozmělňování. Vlastnosti takto získané titanové katalytické složky (současně rozmělňovaný produkt) jsou uvedeny v tabulce 1.

TABULKA 1

Pokus č.	Množství ethylenu, ml. *1	Současně rozmělňované produkty: obsah jemných částic, %	Současně rozmělňované produkty: sypná hmotnost g/ml	Poznámky
Srovnávací příklad 4A	1,25 (0,005)	19,8	1,0	
5A	3750	5,8	0,6	stmelené agregáty, nestejnoměrné velikosti a tvary částic
6A	7500 (30)	—	—	současně rozmělňované produkty ztuhly, nevytvořil se práškový katalyzátor
Příklad 2	100 (0,4)	3,7	1,1	

*1: závorky znamenají hmot. %, vztaženo na výchozí materiál

Při provádění postupu podle srovnávacího příkladu 6A ztuhly současně rozmělňované produkty na stěnách rozmělňovacího zařízení, takže nemohl být získán práškový katalyzátor.

Polymerace byla provedena tak, že bylo použito titanového katalyzátoru, který byl připraven podle srovnávacích příkladů 4A a 5A. Takto získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

TABULKA 2

Pokus č.	Polymerační aktivita g/g . kat/h	II %	Jemný prášek %	Sypná hmotnost g/ml	Poznámky
Srovnávací příklad 4B	255	88,9	22,3	0,41	
5B	175	90,5	7,3	0,28	Vytvořil se stmelený polymer

Při provádění postupu podle srovnávacího příkladu 5A byl obsah jemných částeček současně rozmělňovaného produktu zmenšen, ovšem vytvořily se stmelené agregované částice a jejich velikost a tvar byly nestejnorodé, takže sypná hmotnost byla snížena. Při provádění polymerace, při které bylo použito tohoto katalyzátoru, došlo k vytvoření stmelených polymerních částic, jak je to uvedeno ve srovnávacím příkladu 5B.

Na druhé straně je nutno uvést, že jestliže je množství přidaného ethylenu příliš malé, jak je to uvedeno v postupu podle srovnávacího příkladu 4A, potom obsah jemných částeček v současně rozmělňovaném produktu je větší, takže je zřejmé, že není možno uplatnit kontrolní účinek na velikost částic. Dále z toho vyplývá, že obsah jemného prášku ve výsledném polymeru je větší, jak je to ukázáno ve srovnávacím příkladu 4B.

Příklad 5

1. Příprava titanové složky

Při této přípravě byl použit vibrační mlýn, který byl opatřen rozmělňovací nádobou o obsahu 600 ml, do které bylo umístěno 80 ocelových koulí o průměru 12 mm.

Do výše uvedené nádoby bylo umístěno 30 g Typu A $TiCl_3$ pod dusíkovou atmosférou a následovalo rozmělňování, které bylo prováděno po dobu 40 hodin. Takto získané rozmělněné produkty byly označeny jako „Typ AA $TiCl_3$".

Potom byl přidán 1,0 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$ a rozmělňován po dobu 15 minut a nakonec bylo prováděno současné rozmělňování po dobu 3 hodin, přičemž byl do nádoby přiváděn plynný propylen v množství 200 ml.

Po oddělení současně rozmělňovaných produktů od ocelových koulí pod atmosférou dusíku bylo 30 g titanové složky, získané shora uvedeným postupem, přidáno k 150 ml n-heptanu a směs byla promíchávána při bodu varu heptanu po dobu 20 minut. Potom byl n-heptan odstraněn dekantováním. Tato dekantace byla provedena pětkrát, přičemž po takto provedeném dekantování bylo přidáno 150 ml heptanu, takže byla získána aktivovaná titanová složka ve formě suspenze.

2. Polymerace

Do korozivzdorného ocelového autoklávu o obsahu 2,0 l byl vsazen 1,0 l n-heptanu, 0,45 g výše uvedené aktivované titanové složky a 1,0 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$ pod atmosférou dusíku.

Po odčerpání dusíku z autoklávu za pomoci vakuového čerpadla byl dovnitř přiváděn vodík, dokud parciální tlak nedosáhl hodnoty 0,1 MPa, a potom byl přiváděn propylen, dokud tlak par nedosáhl 0,2 MPa. Autokláv byl potom zahříván po dobu 5 minut, teplota uvnitř byla zvýšena na 70 °C a při této teplotě bylo pokračováno v polymeraci. Během polymerace byl do autoklávu kontinuálně přiváděn propylen tak, aby vnitřní tlak byl udržován na hodnotě 0,5 MPa.

Po 3,5 hod. polymerace dosáhlo množství polymerovaného propylenu 500 g, přičemž byl přívod propylenu přerušen a do nádoby bylo přidáno 300 ml methanolu a obsah byl promícháván po dobu 30 minut za účelem rozkladu katalyzátoru.

Po ochlazení autoklávu byl obsah vyňat, promyt třikrát 200 ml vody při teplotě 60 °C, zfiltrován a sušen za sníženého tlaku. Tímto postupem bylo získáno 498 g bílého polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,63	dl/g
Sypná hmotnost	0,42	g/ml
Extrakční zbytek za použití vroucího n-heptanu (v dalším označován jako „prášek II")	96,0	%

Na druhé straně bylo získáno 22 g amorfního polypropylenu odpařením filtrátu.

Polymerační aktivita	330	g/g . kat/h
Poměr extrakčního zbytku polymeru za použití vroucího n-heptanu k celému množství polymeru (v dalším označován pouze jako „celek II")	91,9	%
Obsah jemného prášku	8,3	% hmot.
Obsah hrubého prášku o velikosti částic menší než 33 μm a větší než 147 μm	/1,0	% hmot.

Srovnávací příklady 7 až 9

Podle těchto provedení byla provedena polymerace stejným způsobem jako je tomu v příkladu 5 (2), přičemž bylo použito složky Typ AA $TiCl_3$, která byla připravena podle příkladu 5 (1) (srovnávací příklad 7), titanové katalytické složky připravené současným rozemíláním postupem podle příkladu 5 (1) bez přivádění propylenu (srovnávací příklad 8) a titanové katalytické složky, připravené způsobem podle příkladu 5 (1), s tou výjimkou, že v těchto provedeních nebylo prováděno zpracování promýváním za pomoci heptanu.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 3, společně s výsledky příkladu 5 pro účely srovnání.

TABULKA 3

	Doba polymerace (h)	Výtěžek polypropylenového prášku (g)	Výtěžek amorfního polypropylenu (g)	Prášek II (%)	Celek II (%)	Polymerační aktivita g/g . kat/h
Příklad 5	3,50	498	22	96,0	91,9	330
Srovnávací příklad 7	5,20	476	39	95,2	88,0	218
Srovnávací příklad 8	4,05	482	28	96,0	90,7	280
Srovnávací příklad 9	4,35	476	34	95,8	89,5	260

Tabulka 3 — pokračování

Analýza polymerů

	Limitní viskozitní číslo (dl/g)	Sypná hmotnost (g/ml)	Obsah jemného prášku (hmot. %)	Obsah hrubého prášku, *2 (hmot. %)
Příklad 5	1,63	0,43	8,0	71,0
Srovnávací příklad 7	1,68	0,40	23,4	53,6
Srovnávací příklad 8	1,59	0,40	27,3	51,8
Srovnávací příklad 9	1,59	0,42	7,8	70,3

*2: prášek o velikosti částic menší než 33 μm a větší než 147 μm

Příklad 6

Podle tohoto příkladu byla směs skládající se z 30 g Typu A $TiCl_3$ a 6,9 g komplexní sloučeniny chloridu hlinitého a difenyléteru rozemílána po dobu 40 hodin stejným způsobem, jako je to uvedeno v postupu podle příkladu 5/1, přičemž bylo do této směsi přidáno 300 ml plynného propylenu a 1,0 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$, a následovalo současné rozmělňování po dobu 2 hodin.

Současně rozmělňované produkty byly podrobeny promývacímu zpracovávání za pomoci heptanu stejným způsobem, jako je tomu v příkladu 5 (1).

V dalším postupu byla provedena polymerace stejným způsobem, jako je tomu v postupu podle příkladu 5 (2), přičemž bylo použito titanové složky získané výše uvedeným postupem. Po provedené polymeraci, která trvala 2,10 hod., bylo získáno 505 g práškového polypropylenu (PP) a 15 g amorfního polypropylenu (PP).

Polymerační aktivita	550	g/g . kat/h
Limitní viskozitní číslo	1,67	dl/g
Sypná hmotnost	0,43	g/ml
Prášek II	97,0	%
Celek II	94,3	%
Obsah jemného prášku	7,3	%

Srovnávací příklad 10

Podle tohoto provedení byla příprava katalyzátoru a polymerace provedena stejným způsobem jako v příkladu 6, s tou výjimkou, že byla vynechána fáze současného rozmělňování v přítomnosti propylenu a $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Po provedení polymerace, která trvala 2,32 h, bylo získáno 484 g polypropylenu následujících charakteristik:

Limitní viskozitní číslo	1,58	dl/
Prášek II	96,3	%
Sypná hmotnost	0,40	g/ml
Celkové množství získaného amorfního polypropylenu	16	gramů
Polymerační aktivita	478	g/g kat./h
Celek II	93,2	%
Obsah jemného prášku	28,7	%

Ze srovnání mezi tímto příkladem a příkladem 6 je zřejmé, že postupem podle vynálezu se dosáhne extrémního snížení obsahu jemného prášku v polymeru a zlepší se polymerační aktivita a hodnota „celek II".

Příklady 7 — 78

Podle těchto příkladů byla provedena příprava katalyzátorů a polymerace stejným způsobem, jako je tomu v příkladu 6, s tou výjimkou, že místo komplexní sloučeniny difenyléteru a chloridu hlinitého bylo použito různých látek jako přídavných činidel v první fázi rozmělňování.

Postup podle příkladu 6 byl opakován s tou výjimkou, že bylo použito různých α-olefinů místo propylenu v druhé fázi rozmělňování a dále s tím rozdílem, že místo n-heptanu bylo při provádění zpracování promýváním použito různých organických rozpouštědel. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

V případě použití n-hexanu, n-heptanu, cyklohexanu, benzenu a toluenu jako rozpouštědel, bylo promývání provedeno při bodu varu těchto rozpouštědel a v případě použití monochlorbenzenu a xylenu bylo toto promývání provedeno při teplotě 100 °C (stejně tak i dále).

Tabulka 4 dále uvádí obsah jemného prášku u kontrolních polymerů, které byly připraveny polymerací za použití titanového katalyzátoru, přičemž byla vynechána výše uvedená fáze druhého rozmělňování.

TABULKA 4

Příklad č.	Katalyzátor 1. rozmělňování složka 1	složka 2	2. rozmělňování přídavná látka	množství (ml)	zpracování promýváním rozpouštědlo
7	komplex ethyléteru a $AlCl_3$ 1,6 g	—	ethylen	300	toluen
8	komplex dietylketonu a $AlCl_3$ 1,65 g	—	1-buten	300	toluen
9	komplex difenyléteru a $AlCl_3$ 2,3 g	—	propylen	300	monochlorbenzen
10	di-n-butyléter a $AlCl_3$ ve formě komplexní sloučeniny, 2,4 g	—	propylen	300	monochlorbenzen
11	difenylthioéter a $AlCl_3$ ve formě komplexní sloučeniny, 2,4 g	—	propylen	300	n-hexan
12	methylfenylthioéter a $AlCl_3$ ve formě komplexní sloučeniny, 1,9 g	—	propylen	300	n-hexan
13	komplex trifenylfosfinu a $AlCl_3$ 2,3 g	—	propylen	300	n-hexan
14	komplex trifenylfosforitanu a $AlCl_3$ 1,8 g	—	propylen	300	n-hexan
15	komplex trifenylfosfátu a $AlCl_3$ 2,5 g	—	propylen	300	n-hexan
16	komplex tris-N,N-dimethylfosforamidu a $AlCl_3$ 1,0 g	—	ethylen	300	benzen
17	komplex di(4-methyl)fenyléteru a $AlCl_3$ 4,5 g	—	ethylen	100	xylen

Příklad č.	Katalyzátor 1. rozmělňování složka 1	složka 2	2. rozmělňování přídavná látka	množství (ml)	zpracování promýváním rozpouštědlo
18	tetramethylen-sulfid a $AlCl_3$ ve formě komplexní sloučeniny 1,0 g	—	1-buten	300	xylen
19	reakční produkt thiofenolu a $AlCl_3$ (1:1), 1,0 g	—	1-buten	300	cyklohexan
20	reakční produkt p-methylfenolu a $AlCl_3$ (1:1), 1,0 g	—	ethylen	100	toluen
21	komplex fenyldifenylfosfornanu a $AlCl_3$ 1,0 g	—	ethylen	100	toluen
22	komplex difenylfenylfosfornanu a $AlCl_3$ 1,0 g	—	ethylen	100	toluen
23	difenyléter 3,2 g	$AlCl_3$ 1,6 g	propylen	200	toluen
24	difenyléter 1,6 g	$AlCl_3$ 1,6 g	propylen	200	toluen
25	difenyléter 1,34 g	AlI_3 1,84 g	ethylen	300	heptan
26	difenylketon 1,1 g	$AlCl_3$ 1,4 g	ethylen	300	heptan
27	acetylaceton 1,1 g	$AlCl_3$ 1,4 g	ethylen	300	toluen
28	methylacetát 0,33 g	$AlCl_3$ 1,0 g	propylen	300	toluen
29	diethylthioéter 0,33 g	$AlCl_3$ 0,58 g	propylen	300	toluen
30	ditolylthioéter 0,56 g	$AlCl_3$ 0,35 g	propylen	300	toluen
31	methylfenylthioéter 0,56 g	$AlCl_3$ 0,60 g	propylen	300	toluen
32	trifenylfosfin 1,0 g	$AlCl_3$ 0,56 g	propylen	300	toluen
33	dimethylfosfinobromid 0,7 g	$AlBr_3$ 1,33 g	propylen	300	toluen
34	methylfosfonodichlorid 0,4 g	AlI_3 1,39 g	propylen	300	toluen
35	ethyldifenylfosfonan 0,6 g	$AlCl_3$ 0,35 g	propylen	300	toluen
36	trifenylfosforitan	$AlCl_3$ 0,26 g	propylen	300	toluen
37	difenylfosforitan 0,4 g	$AlBr_3$ 0,42 g	propylen	300	toluen
38	fenyldichlorfosforitan 0,3 g	AlI_3 0,63 g	propylen	300	toluen
39	trisdiethylaminofosfin 0,4 g	$AlCl_3$ 0,33 g	propylen	300	toluen
40	trifenylfosfát 1,0 g	$AlCl_3$ 0,41 g	propylen	300	toluen
41	difenylfosforchlorid 0,4 g	$AlCl_3$ 0,2 g	propylen	300	toluen
42	fenylfosfordichlorid 0,4 g	$AlCl_3$ 0,25 g	propylen	300	toluen
43	trifenylfosfinoxid 0,4 g	$AlCl_3$ 0,25 g	propylen	300	toluen
44	trifenylfosfinsulfid 0,4 g	$AlCl_3$ 0,19 g	propylen	300	toluen
45	di(2-chlorfenyl)-éter 1,43 g	$AlCl_3$ 0,10 g	propylen	300	toluen
46	ethylenglykoldifenyléter 0,96 g	$AlCl_3$ 0,5 g	propylen	300	toluen
47	methylbenzoát 0,61 g	$AlCl_3$ 0,6 g	propylen	300	toluen
48	tetramethylen-sulfid 0,40 g	$AlCl_3$ 0,6 g	propylen	300	toluen
49	thiofenol 0,49 g	$AlCl_3$ 0,6 g	1-buten	300	toluen
50	triethylamin 0,5 g	$AlCl_3$ 0,25 g	1-buten	300	toluen
51	fenylisokyanát 0,5 g	$AlCl_3$ 0,25 g	1-buten	300	toluen

Příklad č.	Katalyzátor 1. rozmělňování složka 1	složka 2	2. rozmělňování přídavná látka	množství (ml)	zpracování promýváním rozpouštědlo
52	azobenzen 1,0 g	$AlCl_3$ 0,5 g	propylen	300	toluen
53	triethylchlorsilan 1,0 g	$AlCl_3$ 0,5 g	propylen	300	toluen
54	dimethylpolysiloxan 1,0 g	$AlCl_3$ 0,5 g	propylen	300	toluen
55	benzonitril 0,5 g	$AlCl_3$ 1,0 g	propylen	300	toluen
56	oktamethylcyklotetrasiloxan 0,5 g	$AlCl_3$ 1,0 g	propylen	300	toluen
57	difenyléter 1,8 g	—	propylen	300	heptan
58	diethyléter 0,44 g	—	propylen	300	heptan
59	diethylketon 0,39 g	—	propylen	300	heptan
60	di(2-chlorfenyl)-éter 1,08 g	—	propylen	300	heptan
61	difenylthioéter 0,83 g	—	propylen	300	heptan
62	diallylthioéter 0,43 g	—	propylen	300	toluen
63	thiofenol 0,49 g	—	propylen	300	toluen
64	dipropylthioéter 0,50 g	—	propylen	300	toluen
65	tri-p-tolylfosforitan 0,50 g	—	propylen	300	toluen
66	tri-n-butylfosfin 0,55 g	—	propylen	300	toluen
67	fenylisokyanát 0,5 g	—	propylen	300	toluen
68	dimethylpolysiloxan 1,0 g	—	propylen	300	toluen
69	seskvichlorid ethylhliníku 2,0 g	—	propylen	300	toluen
70	dichlorid ethylhliníku 1,5 g	—	propylen	300	chlorbenzen
71	chlorid titaničitý 1,5 g	—	propylen	300	chlorbenzen
72	chlorid křemičitý 1,5 g	—	propylen	300	chlorbenzen
73	komplex difenyléteru a $AlCl_3$ 2,3 g	komplex methylfenylthioéteru a $AlCl_3$ 1,9 g	ethylen	300	toluen
74	komplex difenyléteru a $AlCl_3$ 3,5 g	komplex trifenylfosfátu a $AlCl_3$ 2,5 g	ethylen	300	toluen
75	komplex difenyléteru a $AlCl_3$ 3,5 g	komplex tris-N,N-dimethylfosforamidu a $AlCl_3$ 2,1 g	ethylen	300	toluen
76	difenyléter a $AlCl_3$ ve formě komplexu 3,5 g	n-dodecylthioalkohol 0,9 g	ethylen	300	toluen
77	dimethylpolysiloxan 1,5 g	komplex methylfenylthioetheru a $AlCl_3$ 1,9 g	ethylen	300	toluen
78	dimethylpolysiloxan 1,5 g	komplex trifenylfosfátu a $AlCl_3$ 2,5 g	ethylen	300	toluen

TABULKA 4 (pokračování)

Příklad č.	Doba (h)	Aktivita (g/g . kat/h)	Polymerace Limitní viskozitní číslo (dl/g)	Celek II (%)	Obsah jemného prášku (%)	Kontrolní polymer Obsah jemného prášku (%)
7	2,55	453	1,63	93,3	6,3	27,8
8	2,27	513	1,63	91,0	4,8	20,3
9	2,15	530	1,57	93,5	8,8	28,8
10	2,28	508	1,77	93,7	8,8	23,8
11	2,63	435	1,65	95,8	7,7	23,3
12	2,60	438	1,66	96,0	7,0	24,5
13	2,40	481	1,60	94,7	7,3	27,3
14	2,45	470	1,65	94,6	5,7	22,4
15	2,50	447	1,63	94,5	5,6	22,4
16	2,66	438	1,63	94,5	7,1	23,8
17	2,35	502	1,67	93,7	9,3	24,3
18	2,70	432	1,67	95,6	8,7	22,0
19	2,60	412	1,60	95,8	7,0	24,8
20	2,63	422	1,60	95,4	8,3	27,0
21	2,63	430	1,51	95,3	9,1	21,8
22	2,50	453	1,67	95,5	7,3	22,3
23	2,27	513	1,65	94,0	7,8	22,8
24	2,23	488	1,60	93,9	8,0	27,3
25	2,32	499	1,77	93,9	7,3	27,3
26	2,30	485	1,62	91,9	3,8	26,6
27	2,47	459	1,51	93,0	7,7	28,3
28	2,52	445	1,60	93,8	7,0	27,0
29	2,50	448	1,53	95,4	8,0	23,9
30	2,63	413	1,70	96,0	9,3	27,7
31	2,68	439	1,65	96,0	9,0	23,8
32	2,37	468	1,60	94,8	7,0	27,0
33	2,47	453	1,61	95,0	8,0	27,7
34	2,55	446	1,77	94,6	9,1	23,8
35	2,75	425	1,65	94,7	8,8	28,3
36	2,50	453	1,60	94,9	7,7	27,0
37	2,65	435	1,53	94,5	7,3	27,0
38	2,48	457	1,63	95,0	8,8	27,9
39	2,65	420	1,65	94,6	7,8	29,3
40	2,40	465	1,55	95,1	7,0	20,3
41	2,66	444	1,63	94,6	7,3	21,1
42	2,64	430	1,63	94,4	9,1	21,3
43	2,57	450	1,65	94,1	8,0	27,7
44	2,63	423	1,57	95,7	8,0	23,0
45	2,36	470	1,65	93,9	5,7	20,3
46	2,50	450	1,57	93,9	7,7	22,0
47	2,42	466	1,63	93,4	7,8	23,0
48	2,66	435	1,71	95,9	7,4	24,0
49	2,57	433	1,68	95,9	8,0	27,1
50	2,75	420	1,67	93,8	9,3	20,3
51	2,58	430	1,59	94,0	10,0	20,8
52	2,57	450	1,60	93,9	7,0	20,3
53	2,22	500	1,53	92,0	7,0	17,8
54	2,20	520	1,60	91,8	5,0	15,8
55	2,36	480	1,65	93,8	5,0	19,00
56	2,45	470	1,71	92,8	7,3	20,3
57	2,74	420	1,71	94,0	8,9	26,8
58	2,73	425	1,68	93,9	7,3	26,8
59	2,54	428	1,65	92,2	5,3	19,8
60	2,66	432	1,66	93,2	5,7	21,0
61	3,00	385	1,61	95,4	7,5	21,0
62	2,87	395	1,65	95,2	7,7	22,0
63	2,77	400	1,69	95,5	9,3	23,8

Příklad č.	Doba (h)	Aktivita (g/g . kat/h)	Polymerace Limitní viskozitní číslo (dl/g)	Celek II (%)	Obsah jemného prášku (%)	Kontrolní polymer Obsah jemného prášku (%)
64	2,87	373	1,60	95,1	8,3	22,0
65	2,62	432	1,55	94,8	8,3	18,9
66	2,60	430	1,77	94,7	8,2	23,7
67	2,84	402	1,65	93,8	9,8	21,3
68	2,43	458	1,65	91,3	5,8	18,3
69	2,55	453	1,67	93,0	5,0	18,3
70	2,46	463	1,65	93,0	7,0	20,3
71	2,55	453	1,63	93,3	9,8	28,3
72	2,46	460	1,60	92,3	10,3	27,3
73	2,45	470	1,63	95,5	4,9	18,7
74	2,22	499	1,63	95,0	6,0	18,8
75	2,40	480	1,55	95,1	7,3	20,3
76	2,32	478	1,73	95,8	7,7	19,8
77	2,31	490	1,65	95,3	6,8	19,7
78	2,43	485	1,65	94,7	5,8	20,3

Příklad 79

1. Příprava titanové složky

Současně rozmělňovaný produkt získaný současným rozmělňováním Typu AA $TiCl_3$ společně s $Al(C_2H_5)_2Cl$ a propylenu postupem podle příkladu 5 (1) byl podroben modifikačnímu zpracování, při kterém byl použit jako modifikátor dibutyléter následujícím způsobem:

K 25 g výše uvedeného současně rozmělňovaného produktu bylo přidáno 150 ml n-heptanu a 10 g di-n-butyléteru a takto získaná směs byla míchána při teplotě bodu varu heptanu po dobu 20 minut a potom byla kapalina nad usazeninou odstraněna dekantováním. Potom bylo provedeno zpracování promýváním, které bylo provedeno přidáním 150 ml n-heptanu, mícháním po dobu 20 minut a oddělením n-heptanu dekantováním. Toto promývací zpracovávání bylo provedeno pětkrát, přičemž potom bylo přidáno k takto vzniklé směsi 150 ml n-heptanu za účelem získání aktivované titanové složky ve formě suspenze.

2. Polymerace

V tomto případě byla polymerace propylenu provedena stejným způsobem jako v příkladu 5 (2), přičemž bylo použito 0,35 g výše uvedeného titanového katalyzátoru.

Po provedené polymeraci, která trvala 2,33 hodiny, bylo získáno 480 g práškovitého polypropylenu a 25 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,65	dl/g
Sypná hmotnost	0,43	g/ml
Prášek II	96,0	%
Obsah jemného prášku	9,3	%
Polymerační aktivita	619	g/g . kat/h
Celek II	91,2	%

Srovnávací příklad 11

V postupu podle tohoto příkladu bylo za účelem srovnání s titanovým katalyzátorem podle příkladu 79 (1) vynecháno současné rozmělňování v přítomnosti $Al(C_2H_5)_2Cl$ a propylenu, přičemž výchozí Typ AA $TiCl_3$ byl přímo podroben modifikačnímu zpracování di-n-butyléterem.

Dále byla provedena polymerace, která proběhla za stejných podmínek jako v příkladu 79 (2), přičemž bylo použito modifikovaného $TiCl_3$.

Polymerační aktivita	460	g/g . kat/h
Celek II	90,0	%
Obsah jemného prášku	45,0	%
Sypná hmotnost	0,30	g/ml

V provedení podle tohoto příkladu byla vzhledem k extrémně zvýšenému obsahu jemného prášku ve výsledném polypropylenu a vzhledem ke snížené sypné hmotnosti značně snížena polymerační rychlost, přičemž koncentrace polymeru dosáhla hodnoty 350 g/l heptanu.

Příklady 80 až 103

Podle těchto příkladů byla příprava katalyzátoru a polymerace provedena stejným způsobem jako v příkladu 79, s tou výjimkou, že místo propylenu a $Al(C_2H_5)_2Cl$ bylo zde použito různých olefinů a organohlinitých sloučenin, které jsou uvedeny v tabulce 5, při provádění současného rozmělňování a rovněž bylo použito různých modifikátorů místo di-n-butyléteru při provádění modifikačního zpracovávání. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 dále uvádí obsah jemného prášku a sypnou hmotu kontrolních polymerů, které byly získány polymerací za použití titanových katalyzátorů, přičemž bylo vyne-

cháno současné rozmělňování v přítomnosti organohlinitých sloučenin a olefinů.

V tabulce 5 činilo množství použitých olefinů 200 ml v případě příkladů 80 až 97 a 100 ml v případě příkladů 98 až 103. Množství organohlinité sloučeniny činilo v případě příkladu 80 0,5 g a v případě příkladů 81 až 103 činilo toto množství 1,0 g.

TABULKA 5

Příklad č.	Katalyzátor: Současné rozmělňování olefiny	organohlinité sloučeniny	Modifikační zpracování: modifikátory	množství (g)
80	ethylen	$Al(C_2H_5)_3$	di-n-butyléter	20
81	ethylen	$Al(iso\text{-}butyl)_2Cl$	di-n-butyléter	20
82	ethylen	monobromid diethylhliníku	di-n-butyléter	20
83	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	di-isoamyléter	20
84	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	difenyléter	20
85	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	difenylketon	5
86	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	ethylester kyseliny benzoové	5
87	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	methylfenylthioéter	3
88	1-buten	$Al(C_2H_5)_2Cl$	tetramethylensulfid	3
89	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	thiofenol	2
90	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	thiofenylfosfin	5
91	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	methylethylfosfinochlorid	5
92	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	trifenylfosforitan	3
93	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	trifenylfosfát	3
94	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	tri-n-butylfosfinoxid	5
95	1-buten	$Al(C_2H_5)_2Cl$	trifenylfosfin	5
96	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	triethylamin	5
97	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	fenylisokyanát	5
98	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	benzonitril	5
99	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	dimethylpolysiloxan	5
100	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	tetramethylsilan	5
101	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	seskvichlorid ethylhliníku	5
102	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	chlorid titaničitý	5
103	propylen	$Al(C_2H_5)_2Cl$	chlorid křemičitý	5

Tabulka 5 — pokračování

Příklad č.	Polymerace: Doba (h)	Aktivita (g/g . kat/ /h)	Limitní viskozitní (dl/g)	Celek II (%)	Obsah jemného prášku (%)	Sypná hmotnost (g/ml)	Kontrolní polymery: Obsah jemného prášku (%)	Sypná hmotnost (g/ml)
80	2,35	623	1,65	92,0	7,0	0,43	40,3	0,31
81	2,52	589	1,65	91,8	8,0	0,43	45,2	0,33
82	2,44	600	1,72	91,9	7,1	0,42	44,3	0,31
83	2,52	583	1,58	92,2	9,3	0,43	47,2	0,30
84	2,81	523	1,66	93,0	6,8	0,41	30,8	0,33
85	2,49	603	1,68	91,0	9,2	0,40	31,8	0,32
86	2,50	589	1,70	93,3	6,9	0,43	30,3	0,33
87	2,86	520	1,65	94,2	8,5	0,42	33,3	0,31
88	2,91	513	1,63	93,9	7,0	0,41	35,0	0,34
89	2,86	520	1,60	94,3	7,0	0,42	30,8	0,32
90	2,65	553	1,65	93,5	7,0	0,42	33,0	0,33
91	2,60	563	1,61	93,0	8,7	0,42	35,0	0,33
92	2,64	558	1,70	93,7	7,3	0,41	35,0	0,32
93	2,65	566	1,55	93,7	8,3	0,43	34,0	0,31
94	2,70	540	1,53	93,8	7,5	0,43	33,5	0,34
95	2,59	563	1,70	93,6	8,3	0,44	33,0	0,33
96	2,78	523	1,58	93,5	7,0	0,43	35,8	0,33
97	2,85	513	1,71	93,8	6,0	0,42	37,3	0,32
98	2,81	520	1,65	93,7	7,7	0,42	32,3	0,34
99	2,33	638	1,77	92,3	8,3	0,41	34,8	0,34
100	2,43	613	1,68	93,3	9,1	0,42	30,3	0,33
101	2,77	538	1,66	94,0	7,8	0,42	28,3	0,39
102	2,86	530	1,65	94,3	6,6	0,43	48,3	0,30
103	2,55	560	1,60	92,8	9,3	0,43	42,5	0,30

Příklad 104

Podle provedení v tomto příkladu bylo 50 ml chloridu titaničitého přidáno k aktivované titanové suspenzi, která byla získána postupem podle příkladu 79 (1) a směs byla míchána při teplotě 70 °C po dobu 20 minut a potom byla kapalina nad usazeninou odstraněna filtrací. Potom bylo prováděno zpracování promýváním za pomoci 150 ml n-heptanu, které bylo opakováno pětkrát, přičemž byla získána nová aktivovaná titanová suspenze.

Dále byla provedena polymerace stejným způsobem jako v příkladu 5 (2), přičemž bylo použito 0,35 g výše uvedené aktivované titanové složky.

Polymerace byla prováděna po dobu 1,98 hodiny, přičemž bylo získáno 508 g práškového polypropylenu a 12 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,60	dl/g
Sypná hmotnost	0,43	g/ml
Prášek II	98,0	%
Obsah jemného prášku	9,8	%
Polymerační aktivita	755	g/g . kat/h
Celek II	95,8	%

Srovnávací příklad 12

V tomto příkladu byl za účelem srovnání s katalyzátorem připraveným podle příkladu 104 zpracován katalyzátor získaný podle srovnávacího příkladu 11 účinkem chloridu titaničitého stejným způsobem, jak je to uvedeno v příkladu 104.

Po provedené polymeraci, která byla prováděna po dobu 2,33 h, bylo získáno 408 g práškovitého polypropylenu a 17 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,60	dl/g
Sypná hmotnost	0,30	g/ml
Obsah jemného prášku	50,8	%
Polymerační aktivita	521	g/g . kat/h
Celek II	93,0	%

Ze srovnání s příkladem 104 je zřejmé, že v případě, že se vynechá současné rozmělňování v přítomnosti organohlinité sloučeniny a olefinu podle vynálezu, potom se získá katalyzátor, který má významné nevýhody v tom, že získaný polymer vykazuje značně zvýšený obsah jemného prášku a sníženou sypnou hmotnost.

Příklady 105 až 111

Podle těchto příkladů byly katalytické složky připravené postupem podle příkladů 80, 86, 87, 90, 96, 99 a 101 podrobeny dalšímu zpracovávání za pomoci chloridu titaničitého, jako v příkladu 104, za účelem získání aktivované titanové suspenze.

V dalším postupu byla provedena polymerace stejným způsobem, jako je to uvedeno v příkladu 5, přičemž bylo použito 0,35 g výše uvedené titanové složky. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 dále uvádí obsah jemného prášku a sypnou hmotnost kontrolních polymerů, získaných polymerací za použití titanových katalyzátorů, které byly připraveny postupem, při kterém bylo vynecháno současné rozmělňování v přítomnosti $Al(C_2H_5)_2Cl$ a propylenu.

TABULKA 6

Příklad č.	Katalytická složka z příkladu	Doba (h)	Polymerace: Výtěžek práškového polypropylenu (g)	Výtěžek amorfního polypropylenu (g)	Aktivita (g/g . kat/h)	Prášek II (%)	Celek II (%)
105	80	1,94	508	10	776	98,0	96,1
106	86	2,09	510	12	713	97,6	95,7
107	87	1,98	500	11	738	97,7	95,6
108	90	1,96	520	9	765	98,0	96,3
109	96	1,84	503	12	799	97,5	95,2
110	99	1,82	488	10	783	97,9	95,9
111	101	1,95	513	10	765	97,6	95,7

Tabulka 6 — pokračování

Příklad č.	Katalytická složka z příkladu	Polymerace: Limitní viskozitní číslo (dl/g)	Polymerace: Obsah jemného prášku (%)	Polymerace: Sypná hmotnost (g/ml)	Kontrolní polymery*: Obsah jemného prášku (%)	Kontrolní polymery*: Sypná hmotnost (g/ml)
105	80	1,60	9,3	0,42	45,2	0,30
106	86	1,71	7,0	0,43	50,1	0,29
107	87	1,61	9,1	0,42	47,7	0,30
108	90	1,65	7,6	0,42	42,3	0,31
109	96	1,63	8,7	0,43	48,3	0,30
110	99	1,68	7,3	0,41	45,0	0,32
111	101	1,59	9,0	0,43	40,8	0,32

* V tomto případě bylo současné rozmělňování v přítomnosti organohlinité sloučeniny a olefinu vynecháno při přípravě katalytické složky.

Příklad 112

1. Příprava titanové složky

Podle tohoto provedení byla směs, skládající se ze 40 g Typu AA $TiCl_3$, 150 ml n-heptanu a 10 ml di-n-butyléteru, míchané při teplotě bodu varu heptanu po dobu 20 minut a potom byl n-heptan odstraněn dekantováním.

Získaný materiál byl podroben zpracovávání promýváním za použití 150 ml n-heptanu, přičemž potom následovalo promíchávání a dekantování, což bylo prováděno pětkrát. Potom byl zbytek sušen a zahříván na teplotu 50 °C za sníženého tlaku 666 Pa po dobu 20 minut.

V dalším postupu bylo 30 g takto získaného produktu vsazeno do vibračního mlýna a společně rozemíláno s 1,0 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$ po dobu 15 minut a potom bylo přidáno 200 ml plynného ethylenu a bylo prováděno současné rozemílání po dobu 3 hodin.

K takto získanému současně rozmělňovanému produktu bylo přidáno 150 ml n-heptanu a 20 ml di-n-butyléteru a směs byla promíchávána při teplotě bodu varu n-heptanu po dobu 20 minut a nakonec byla kapalina nad usazeninou odstraněna. Po tomto postupu bylo provedeno zpracovávání promýváním, přičemž bylo použito 150 ml n-heptanu, a toto promývání bylo opakováno třikrát.

K takto vzniklé směsi bylo přidáno 150 ml n-heptanu a 150 ml chloridu titaničitého a takto vzniklá směs byla promíchávána po dobu 20 minut. Zpracování promýváním za použití n-heptanu bylo potom znovu prováděno s takto připravenou směsí třikrát. Nakonec bylo přidáno 150 ml n-heptanu, čímž byla získána aktivovaná titanová suspenze.

2. Polymerace

Podle tohoto provedení byla provedena polymerace stejným způsobem, jako tomu bylo v případě postupu podle příkladu 5 (1), přičemž bylo použito 0,25 g výše uvedené aktivované titanové složky. Po provedené polymeraci, která trvala 2,0 hodiny, bylo získáno 513 g práškového polypropylenu a 5 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,58	dl/g
Sypná hmotnost	0,43	g/ml
Prášek II	98,0	%
Obsah jemného prášku	8,9	%
Polymerační aktivita	1036	g/g . kat/h
Celek II	97,0	%

Srovnávací příklad 13

Podle tohoto příkladu bylo provedeno dvojí zpracovávání za pomoci di-n-butyléteru a zpracovávání účinkem chloridu titaničitého, podle postupu uvedeného v příkladu 112 (1), s tím rozdílem, že v tomto případě bylo vynecháno současné rozmělňování v přítomnosti organohlinité sloučeniny a olefinu, přičemž potom byla provedena polymerace stejným postupem jako v příkladu 112 (2).

Po provedené polymeraci, která probíhala po dobu 2,5 h, bylo získáno 357 g práškového polypropylenu a 10 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,55	dl/
Sypná hmotnost	0,29	g/ml
Prášek II	97,0	%
Obsah jemného prášku	52,3	%
Polymerační aktivita	587	g/g . kat/h
Celek II	94,4	%

Z výše uvedeného je zřejmé, že pouhým opakováním modifikačního zpracovávání není možno připravit katalyzátory o vysoké kvalitě.

Srovnávací příklad 14

Podle tohoto příkladu byla provedena příprava katalyzátoru a polymerace stejným způsobem jako v příkladu 112, s tím rozdílem, že rozmělňování bylo provedeno bez

přidávání $Al(C_2H_5)_2Cl$ a ethylenu při přípravě katalyzátoru.

Po provedené polymeraci, která probíhala po dobu 2,5 h, bylo získáno 407 g práškovitého polypropylenu a 10 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,61	dl/g
Sypná hmotnost	0,30	g/ml
Prášek II	97,3	%
Obsah jemného prášku	48,7	%
Polymerační aktivita	667	g/g . kat/h
Celek II	95,0	%

Z výše uvedeného je zcela zřejmé, že specifické současné rozmělňování titanové složky podle vynálezu se jeví jako velmi účinný způsob úpravy této složky, což vyplývá ze srovnání mezi postupy podle příkladu 112 a výše uvedeného srovnávacího příkladu, při kterém byl získán polymer se zvětšeným obsahem jemného prášku a se sníženou sypnou hmotností, stejně jako se sníženou polymerační aktivitou a hodnotou celek II.

Příklad 113

1. Příprava titanové složky

Podle tohoto provedení bylo 40 g Typu AA $TiCl_3$ 3,7 g difenyléteru a 3,2 g $AlCl_3$ vsazeno do vibračního mlýna, potom byla tato vsázka rozmělňována po dobu 40 hodin a nakonec podrobena zpracování promýváním za pomoci n-heptanu stejným způsobem jako v příkladu 6. Potom bylo k takto připravenému materiálu přidáno 150 ml n-heptanu a 20 ml diisoamyléteru a směs byla promíchávána při teplotě 70 °C po dobu 20 minut. Výsledný materiál byl podroben dalšímu promývání, které bylo provedeno třikrát, za pomoci 150 ml n-heptanu a potom byl produkt sušen při teplotě 50 °C za sníženého tlaku 133 Pa.

Takto připravený produkt byl v množství 30 g současně rozmělňován s 1,0 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$ po dobu 15 minut a potom bylo do nádoby zavedeno 300 ml plynného propylenu během jedné hodiny, přičemž bylo prováděno kontinuální rozmělňování. Současné rozmělňování bylo prováděno po dobu dalších dvou hodin.

K 25 g takto připraveného současně rozmělňovaného produktu bylo přidáno 150 ml n-heptanu a 20 ml diisoamyléteru a takto připravená směs byla promíchávána po dobu 20 minut při teplotě 70 °C a potom byla kapalina nad usazeninou odstraněna dekantováním. Potom bylo prováděno zpracování promýváním, které bylo provedeno celkem třikrát za pomoci 150 ml n-heptanu, přičemž toto promývání probíhalo při teplotě bodu varu použitého n-heptanu.

K takto připravenému produktu bylo potom přidáno 150 ml n-heptanu a 50 ml chloridu titaničitého, směs byla promíchávána po dobu 20 minut při teplotě 70 °C a nakonec promyta pětkrát za pomoci n-heptanu, přičemž toto promývání probíhalo při bodu varu použitého n-heptanu. Takto byla připravena aktivovaná titanová složka ve formě suspenze.

2. Polymerace

Polymerace byla provedena stejným způsobem, jako tomu bylo v příkladu 5 (2), přičemž zde bylo použito 0,20 g aktivované titanové složky. Po provedené polymeraci, která byla prováděna během 2,0 hodin, bylo získáno 523 g práškového polypropylenu a 4 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,57	dl/g
Prášek II	98,1	%
Sypná hmotnost	0,43	g/ml
Obsah jemného prášku	7,3	%
Polymerační aktivita	1320	g/g . kat/h
Celek II	97,4	%

Srovnávací příklad 15

Podle tohoto příkladu probíhala příprava katalyzátoru a polymerace stejným způsobem, jako to bylo prováděno v příkladu 113, s tím rozdílem, že zde probíhala fáze druhého rozmělňování při přípravě katalyzátoru bez přídavku $Al(C_2H_5)_2Cl$ a propylenu.

Po provedené polymeraci, která probíhala po dobu 2,3 h, bylo získáno 358 g práškovitého polypropylenu a 7 g amorfního polypropylenu.

Limitní viskozitní číslo	1,57	dl//g
Sypná hmotnost	0,30	g/ml
Prášek II	97,3	%
Obsah jemného prášku	48,7	%
Polymerační aktivita	793	g/g . kat/h
Celek II	95,4	%

Příklady 114 až 120

Podle těchto provedení byla provedena blokové polymerace propylenu následujícím způsobem, přičemž bylo použito jako katalytických složek katalyzátorů připravených podle příkladů 6, 11, 77, 87, 104, 112 a 113.

Do korozivzdorného ocelového autoklávu o vnitřním objemu 6 litrů byla vsazena suspenze, skládající se z uvedeného množství aktivované titanové složky ve 30 ml heptanu a 0,8 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$, přičemž vše probíhalo pod atmosférou dusíku.

Po odčerpání dusíku z autoklávu za pomoci vakuového čerpadla byly do autoklávu přivedeny 2 N l vodíku a 2,5 kg propylenu. Autokláv byl zahřát, přičemž vnitřní teplota dosáhla po 15 minutách 60 °C, a při této teplotě byla provedena polymerace.

Po 5 hodinách byl autokláv ochlazen, obsah byl vyňat a sušen při teplotě 60 °C za

sníženého tlaku, čímž byl získán výsledný polypropylen.

Celkové výsledky tohoto provedení jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 dále uvádí obsah jemného prášku a sypnou hmotnost kontrolních polymerů získaných polymerací, při kterých bylo použito titanových katalyzátorů, při jejichž přípravě bylo vynecháno současné rozmělňování v přítomnosti organohlinité sloučeniny a olefinů.

TABULKA 7

Příklad č.	Katalyzátor Příklad č.	Množství mg	Výsledky polymerace Výtěžek (g)	Aktivita (g/g . kat/h)	Výtěžek (g/g kat)	Celek II (%)	Limitní viskozitní číslo (dl/g)
114	6	130	998	1536	7 677	94,3	1,65
115	11	160	953	1191	5 956	96,2	1,66
116	77	130	1023	1574	7 869	94,3	1,60
117	87	130	980	1508	7 539	94,3	1,63
118	104	100	970	1940	9 700	96,0	1,60
119	112	80	990	2475	12 375	96,3	1,57
120	113	60	973	3243	16 220	96,5	1,58

Tabulka 7 — pokračování

Příklad číslo	Katalyzátor Příklad č.	Množství (mg)	Výsledky polymerace Sypná hmotnost (g/ml)	Obsah jemného prášku (%)	Kontrolní polymery Sypná hmotnost (g/ml)	Obsah jemného prášku (%)
114	6	130	0,45	1,3	0,33	12,3
115	11	160	0,44	1,0	0,32	10,8
116	77	130	0,43	1,5	0,34	12,3
117	87	130	0,45	1,5	0,33	15,3
118	104	100	0,44	1,0	0,35	28,3
119	112	80	0,43	0,8	0,32	27,0
120	113	60	0,43	0,5	0,32	27,3

Příklad 121

1. Příprava titanové složky

Podle tohoto příkladu bylo do nádoby s kulatým dnem o vnitřním obsahu 1,0 litr, která byla opatřena míchadlem, vsazeno 200 milimolů chloridu titaničitého a 100 ml n-hexanu, přičemž nádoba byla chlazena na teplotu 0 °C a potom bylo po kapkách přidáno 220 milimolů $Al(C_2H_5)_2Cl$ a 200 ml n-hexanu během dvou hodin a takto připravená směs byla promíchávána při teplotě místnosti po dobu 3 hodin. Kapalina nad usazeninou byla odstraněna dekantováním a takto získaný materiál byl třikrát promyt 300 ml n-hexanu při teplotě místnosti a nakonec následovalo sušení za sníženého tlaku 133 Pa.

Takto získaná směs chloridu titanitého v množství 30 g byla vsazena do vibračního mlýna a rozmělňována po dobu 20 hodin a více. Potom byl k této směsi přidán 1,0 ml $Al(C_2H_5)_3$, směs byla rozmělňována po dobu 15 minut a nakonec bylo přidáno 200 ml plynného ethylenu a následovalo současné rozmělňování, které bylo prováděno po dobu 3 hodin.

K takto získanému současně rozmělňovanému produktu v množství 25 g bylo přidáno 150 ml n-heptanu a 20 ml di-izo-butyléteru a tato směs byla promíchávána po dobu 20 minut. Kapalina nad usazeninou byla oddělena dekantováním a výsledný materiál byl pětkrát promýván za pomoci 150 mililitrů n-hexanu, přičemž toto promývání probíhalo při teplotě bodu varu tohoto rozpouštědla. Tímto postupem byla získána suspenze aktivované titanové složky.

2. Polymerace

Do autoklávu o vnitřním objemu 2 l bylo vsazeno: 1,0 l heptanu, 0,10 g aktivované titanové složky připravené shora uvedeným postupem a 0,5 ml $Al(C_2H_5)_2Cl$, přičemž vše probíhalo pod atmosférou dusíku. Po odčerpání dusíku z uvedeného autoklávu za pomoci vakuového čerpadla byl do uvedeného autoklávu přiváděn vodík, dokud parciální tlak nedosáhl 0,2 MPa, přičemž potom byl do autoklávu přiváděn ethylen, dokud tlak par nedosáhl hodnoty 0,4 MPa.

Potom byl autokláv zahříván a po 20 minutách se vnitřní teplota zvýšila na 90 °C, přičemž polymerace byla provedena při této teplotě. Během provádění polymerace byl do autoklávu přiváděn ethylen kontinuál-

ním způsobem, přičemž vnitřní tlak byl udržován na hodnotě 0,95 MPa.

Po proběhnuté polymeraci, která byla prováděna po dobu 2,5 hodiny, byl přívod ethylenu přerušen, nezreagovaný plyn byl odveden a do autoklávu bylo přidáno 300 ml methanolu za míchání, přičemž toto přidávání probíhalo po dobu 30 minut, za účelem rozkladu katalyzátoru.

Obsah autoklávu byl vyňat, promyt třikrát za pomoci 200 ml vody, zfiltrován a sušen za sníženého tlaku při teplotě 60 °C. Tímto postupem bylo získáno 520 g bílého práškovitého polyethylenu.

Limitní viskozitní číslo	2,23 dl/g
sypná hmotnost	0,43 g/ml
obsah jemného prášku	5,3 %
polymerační aktivita	2080 g/g. kat/h

Příklad 122

Podle tohoto příkladu byla provedena kopolymerace ethylenu s propylenem, přičemž bylo použito katalyzátoru připraveného podle postupu v příkladu 113 (1). Tato kopolymerace probíhala stejným způsobem, jako tomu bylo při provádění polymerace v postupu podle příkladu 113 (2), s tím rozdílem, že místo propylenu byla do autoklávu přiváděna plynná směs ethylenu s propylenem, která obsahovala 1,0 mol. % ethylenu.

Získaný práškovitý polypropylen vykazoval následující charakteristiky:

sypná hmotnost	0,42 g/ml
obsah jemného prášku	6,0 %

z čehož je zřejmé, že postup podle vynálezu je rovněž účinný při provádění kopolymerace.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy titanové složky katalyzátorů Zieglerova typu pro polymeraci ethylenu a/nebo α-olefinů rozmělňováním výchozí titanové složky, s výhodou chloridu titanitého, který je popřípadě podroben modifikaci uvedením do styku s modifikátory, vybranými ze skupiny zahrnující

a) organickou sloučeninu obsahující kyslík, síru, fosfor, dusík nebo křemík,

b) kombinaci uvedené organické sloučeniny uvedené ad a) s halogenidem hliníku,

c) organohlinitou sloučeninu a

d) Lewisovu kyselinu,

přičemž současné rozmělňování se provádí v přítomnosti organohlinité sloučeniny obecného vzorce:

$$AlR_mX_{3-m}$$

ve kterém znamená

R alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu,

X je vodík nebo halogen, a

m je číslo od 1 do 3,

a popřípadě v přítomnosti shora uvedeného modifikátoru, načež se na získanou současně rozmělňovanou titanovou složku popřípadě působí směsí inertního organického rozpouštědla nebo směsmi inertních organických rozpouštědel s výše uvedeným modifikátorem, vyznačující se tím, že se současné rozmělňování provádí v přítomnosti ethylenu nebo α-olefinů, jejichž množství nepřevyšuje 10 % hmotnostních, vztaženo na výchozí titanovou složku.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že uvedenou výchozí titanovou složkou je chlorid titanitý nebo jeho směsi, které se podrobí předběžnému rozmělňování před samotným uvedeným současným rozmělňováním.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že množství ethylenu nebo α-olefinů, které se přidává k současnému rozmělňování, se pohybuje v rozmezí od 0,01 do 10 % hmotnostních, vztaženo na výchozí titanovou složku.

Severografia, n. p., závod 7, Most