

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 29.06.2000

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 30.06.1999 14.09.1999

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1999/141665 1999/395924

(33) Země priority: US US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 11.09.2002
(Věstník č. 9/2002)

(86) PCT číslo: PCT/US00/18011

(87) PCT číslo zveřejnění: WO01/00692

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 4646

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 10/00

C 08 F 4/651

C 08 F 4/654

C 08 F 4/655

C 08 F 4/656

(71) Přihlašovatel:

UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS
TECHNOLOGY CORPORATION, Danbury, CT, US;

(72) Původce:

Job Robert Charles, Boundbrook, NJ, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy alkoxidových komplexů
hořčík/přechodný kov a polymerizační
katalyzátory připravené z těchto komplexů**

(57) Anotace:

Způsob halogenace prekurzoru za účelem přípravy polymerizačního prokatalyzátoru, při kterém se prekurzor alkoxidového komplexu obsahujícího hořčík a přechodný kov uvádí do kontaktu s halogenačním činidlem vybraným ze skupiny zahrnující alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 , SiX_4 , BX_3 a Br_2 , přičemž halogenid a X v každém jednotlivém případě znamenají halogen, a v případě, že se použije jako halogenizační činidlo alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 nebo SiX_4 a Br_2 , potom jsou tyto látky použity společně nebo v kombinaci ve víceetapovém halogenizačním postupu. Tento prokatalyzátor je potom možno převést na katalyzátor pro polymeraci olefinů kontaktováním tohoto prokatalyzátoru s kokatalyzátorem a případně s činidlem pro kontrolu selektivity, a tento potom použit k polymerování olefinů ve vysokém výtěžku a s požadovanými vlastnostmi.

Způsob přípravy alkoxidových komplexů hořčík/přechodný kov a polymerizační katalyzátory připravené z těchto komplexů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby katalyzátorů pro polymeraci olefinů na bázi hořčíku, přechodného kovu a olefinových polymerizačních prokatalyzátorů obsahujících halogen, a použití těchto látek jako katalytických komponent pro polymeraci olefinových monomerů. Tyto prokatalyzátory se připraví halogenací alkoxidového komplexu obsahujícího hořčík a přechodný kov, a případně uvedením do kontaktu tohoto halogenovaného produktu s elektronovým donorem. Tento prokatalyzátor je potom možno převést na katalyzátor pro polymeraci olefinů kontaktováním tohoto prokatalyzátoru s kokatalyzátorem a případně s činidlem pro kontrolu (regulaci) selektivity.

Dosavadní stav techniky

Polymery a kopolymery nižších alfa-olefinů, zejména ethylenu, propylenu a butylenu, jsou ve světě široce používané. Výroba těchto polymerních produktů je relativně laciná a tyto produkty vykazují řadu komerčně výhodných vlastností. Tyto polymery jsou nejčastěji využívány ve formě vysoce krystalických pevných látek. V průběhu polymeračního procesu je výhodné, aby polymerní částice (a tedy také částice katalyzátoru) vykazovaly vhodný tvar a vhodnou velikost, bez ohledu na skutečnost, je-li tento polymerační proces realizován v kapalně fázi, plynné fázi, v suspenzi nebo v jakémkoli jiném běžně používaném systému. Jako příklad může být uvedeno, že částice s vyšší hustotou

umožňují dosažení vyššího vyrobeného množství za hodinu, kulovité částice umožňují dosažení vyšší objemové hustoty polymeru, úzká distribuce velikosti částic umožňuje dosažení lepší fluidizace v plynné fázi. Příliš malé částice katalyzátoru a polymeru (běžně označované jako jemný podíl) jsou rovněž nežádoucí.

V případě provádění polymerace ethyleny je tento proces méně složitý nežli v případě provádění polymerace vyšších olefinů, neboť typ produktu není významně ovlivněn způsobem, jakým se molekuly ethyleny připojují v průběhu polymerace k narůstajícímu polymernímu řetězci. Polymerní produkt ethyleny obecně neexistuje ve stereoizomerních formách. Jednodušší katalyzátory potřebné pro ovlivnění této polymerace mohou být obvykle získány přímou chlorací katalyzátorového prekurzoru. Je-li důležité dosáhnout určitého tvaru částic katalyzátoru, a tedy také tvaru výsledné polymerní částice, musí být katalyzátorový prekurzor dostatečně robustní, aby vydržel v podmínkách tohoto chloračního kroku.

Pokud je ovšem polymerován propylen, potom přítomnost methylových skupin zavěšených na polymerním řetězci poskytuje možnost vzniku několika typů produktu, což závisí na sterické pravidelnosti se kterou se molekuly propyleny připojují k rostoucímu řetězci. Významná část, ne-li dokonce většina, komerčního polypropyleny vzniká stereoregulárním připojováním propylenových molekul podle schematu polymerace typu "hlava-pata". Forma polymeru zahrnující podstatný podíl nepravidelných adicí propylenových jednotek je označována jako ataktická a tato amorfni forma je méně žádoucí. Je-li ataktický polymer přítomen ve výrazném podílu, potom musí být tento ataktický polymer odstraněn s pomocí extrakčního

procesu, aby tak byl získán více vyžadovaný krystalický materiál.

Tyto polymery jsou obvykle vytvářeny s pomocí polymeračních katalyzátorů. Aktivita těchto katalyzátorů je významná v tom smyslu, že čím více polymeru je vytvořeno na hmotnostní jednotku katalyzátoru, tím je katalyzátor výhodnější. První typy katalyzátorů na bázi titanu, chromu nebo vanadu vykazovaly nízkou aktivitu a výsledný produkt obsahoval výrazný podíl katalyzátorových zbytků. Tyto zbytky musely být náročným způsobem odstraňovány, aby tak byly získány komerčně vyhovující charakteristiky.

Novější typy katalyzátorů z poslední doby na bázi titanu určené pro polymeraci olefinů jsou stereoregulační, přičemž vykazují dostatečnou aktivitu, aby bylo možné vyhnout se extrakčním procesům a odstraňování zbytkových látek. Tyto vysoce aktivní katalyzátory jsou zpravidla připravovány prostřednictvím chlorace prekurzoru obsahujícího hořčík v přítomnosti sloučeniny působící jako donor elektronů, přičemž tímto způsobem se vyrobí pevný prokatalyzátor, který obvykle obsahuje hořčíkovou, titanovou a halogenidovou složku a který dále obsahuje kokatalyzátor (obvykle organickou sloučeninu hliníku) a případně také činidlo pro regulaci selektivity (SCA) vhodné pro proces polymerace propylenu. Komplex obsahující hořčík je obvykle označován jako "prekurzor", pevná sloučenina obsahující titan je zpravidla označována jako "prokatalyzátor", organická sloučenina hliníku, bez ohledu na skutečnost existuje-li v komplexní nebo nekomplexní formě, je obvykle označována jako "kokatalyzátor" a externí donor elektronů představující třetí složku, bez ohledu na skutečnost je-li použit odděleně nebo částečně nebo zcela komplexován

s organickou sloučeninou hliníku, je označován jako "činidlo pro regulaci selektivity". V rámci tohoto textu budou uvedené termíny používány v souladu s výše vyznačenými významy. Pokud je důležité zajistit určitý tvar částice katalyzátoru a tedy také tvar výsledné polymerní částice, potom, jak již bylo uvedeno výše, musí být katalyzátorový prekurzor dostatečně robustní, aby vydržel v podmínkách vícestupňového chloračního procesu.

Z dosavadního stavu techniky v tomto oboru je známo mnoho chemických kombinací prokatalyzátorů, kokatalyzátorů a činidel pro kontrolu (regulaci) selektivity, které slouží pro výrobu aktivních katalyzátorů. V důsledku značných zkušeností jsou ovšem některé materiály předmětem většího zájmu než materiály jiné. Například až dosud bylo značné úsilí věnováno oblasti výzkumu prokatalyzátorů, které obvykle obsahují určité chemické kombinace hořčíku, chloridu titaničitého a interního donoru elektronů. Těmito interními donory elektronů jsou zpravidla sloučeniny obsahující kyslík, jako například tetrahydrofuran a aromatické estery, jako například ethylester kyseliny benzoové nebo ethylester kyseliny p-toluylové. Běžné kokatalyzátory podle dosavadního stavu techniky obsahují trialkylaluminiovou sloučeninu, jako je například triethylaluminium nebo triisobutylaluminium, která je často komplexně spojena s částí činidla pro regulaci (kontrolu) selektivity (neboli externího donoru elektronů), které je rovněž obvykle představováno aromatickým esterem nebo organosilanem. Přestože změny v kterékoli z těchto katalyzátorových složek budou ovlivňovat užité charakteristiky výsledného katalyzátoru, z hlediska možnosti modifikace katalyzátoru za účelem získání vyšší aktivity katalyzátoru se zdá být jako nejvhodnější složka označovaná jako prokatalyzátor.

Existující literatura obsahuje množství odkazů týkajících se různých známých postupů přípravy prokatalyzátorů. Například v patentu Spojených států amerických č. 4 330 649 (Kioka a kol.), jehož úplné znění je v tomto textu uvedeno jako odkazový materiál, se popisuje pevná katalyzátorová složka (prokatalyzátor), která je připravována zahříváním rozpustné sloučeniny hořčíku, jako například chloridu hořečnatého, s vyšším obsahem alkoholu v přítomnosti esteru takovým způsobem, aby tak byl vytvořen roztok. Tento roztok obsahuje "prekurzor" prokatalyzátoru, který je následně přidán k chloridu titaničitému a donoru elektronů (internímu), aby tak byl vytvořen prokatalyzátor. V celé řadě patentů Spojených států amerických, jejichž autorem je Robert C. Job (a Robert C. Job a kol.) se popisují různé mechanismy přípravy sloučenin obsahujících hořčík a sloučenin obsahujících titan, které jsou výhodně použitelné jako prekurzory pro výrobu prokatalyzátorů, které jsou posléze vhodné pro přípravu katalyzátorů pro polymeraci alfa-olefinů. Například je možno v tomto směru uvést patenty Spojených států amerických č. 5 034 361, 5 082 907, 5 151 399, 5 229 342, 5 106 806, 5 146 028, 5 066 737, 5 122 494, 5 124 298 a 5 077 357, jejichž úplné znění je v tomto textu uvedeno jako odkazový materiál, ve kterých se popisují různé prekurzory prokatalyzátoru. V patentu Spojených států amerických č. 5 034 361 se popisuje rozpouštění alkoxidu hořčíku v alkanolovém rozpouštědle, kde tento proces spočívá v interakci sloučeniny na bázi alkoxidu hořčíku a určitých kyselých materiálů. Tento alkoxid hořčíku může být poté použit buď přímo jako katalyzátorový prekurzor obsahující hořčík nebo může být přiveden do reakce s různými sloučeninami titanu, aby tak byly vytvořeny katalyzátorové prekurzory obsahující hořčík a titan.

V patentech Spojených států amerických č. 5 082 907, 5 151 399, 5 229 342, 5 106 806, 5 146 028, 5 066 737, 5 124 298 a 5 077 357 se popisují různé katalyzátorové prekurzory obsahující hořčík a titan, z nichž některé jsou připravovány s pomocí výše zmíněného alkoxidu hořčíku, který je použit jako výchozí materiál. Tyto prekurzory nejsou aktivními polymeračními katalyzátory a neobsahují žádná účinná množství donorů elektronů. Tyto prekurzory jsou spíše použity jako výchozí materiály pro následnou konverzi do formy aktivního prokatalyzátoru. Prokatalyzátory obsahující hořčík a titan jsou vytvářeny chlorací prekurzoru obsahujícího hořčík a titan s halogenidem čtyřmocného titanu, a případně také s uhlovodíkem a případně s donorem elektronů. Výsledná pevná forma prokatalyzátoru je následně oddělena od reakční suspenze (filtrací, srážením, krystalizací a podobnými postupy). Tyto prokatalyzátory jsou poté převedeny na formu polymeračního katalyzátoru, kde tato přeměna je například provedena reakcí s organickou sloučeninou hliníku a s činidlem pro regulaci selektivity. V patentech Spojených států amerických č. 5,122,494 a 5,371,157, jejich celé popisy jsou zde uvedeny jako odkazové materiály, se popisuje postup zpracovávání těchto různých katalytických prekurzorů obsahujících hořčík a titan ethylaluminiumdichloridem (EADC) nebo diethylaluminiumchloridem (DEAC) jako chloračními činidly, přičemž tímto způsobem se získají prokatalyzátory jednostupňovou chlorací. Tyto prokatalyzátory se potom převedou na polymerizační katalyzátory reakcí například s organickou sloučeninou hliníku a činidlem na kontrolu selektivity.

Tyto známé polymerizační katalyzátory se obvykle

připraví tak, že se do kontaktu uvede pevný reakční produkt, tvořený v podstatě alkoxidem hořčíku, alkoxidem titanu a fenoxidem (přibližného složení $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OR})_8\text{X}_2$, kde X znamená skupinu OAr) s alkylaluminiumhalogenidem. I když se tento prekurzor relativně snadno připraví a je vhodný pro polymerizaci ethylenu, tyto látky se obvykle připraví ve formě prášků, které nejsou vhodné k použití pro proces prováděný v plynné fázi a dokonce i v procesu prováděném v suspenzi se tvoří škodlivý vysoký podíl jemných podílů. V patentu Spojených států amerických č. 5,124,298 se popisuje postup přípravy podobného alkoxidového prekurzoru, který se odlišuje od výše uvedeného tím, že výše uvedenou skupinou X je hlavně halogenid (místo fenoxidové skupiny), přičemž se tato látka získá výměnnou srážecí reakcí a výsledkem je granulovaný materiál s kontrolovanou (téměř kulovitou) morfologií.

Mnoho z běžně prováděných halogenačních postupů je příliš náročných v tom smyslu, že nepříznivě ovlivňují morfologii pevného prekurzorového materiálu, což se projeví v získání katalyzátorů o nekvalitní morfologii a tím se v konečné fázi ovlivní i negativně kvalita polymerního produktu. Kromě toho tyto prokatalyzátory nejsou obvykle specificky upravovány tak, aby byly schopné kontrolovat rychlost rozkladu katalyzátoru, kontrolovat distribuci molekulové hmotnosti polymeru nebo aby při jejich použití bylo možno produkovat polymery, které mají asymetrické distribuce molekulové hmotnosti. Kromě toho mnoho z těchto metod popsaných v publikacích podle dosavadního stavu techniky se týká komplexů obsahujících hořčík a titan a nijak nenabízejí flexibilitu pokud se týče přípravy prokatalyzátorů z přechodných kovů a jiných kovů než titan. Nakonec je třeba poznamenat, že běžné prokatalyzátory typu

Ziegler-Natta, popisované výše, se všechny uvádí do kontaktu s relativně nákladnými kokatalyzátory, jako je například triethylaluminium, a až dosud nebyly použity s takovými kokatalyzátory jako jsou například aluminoxany, které jsou obvykle používány s metallocenovými katalyzátory, za účelem získání katalyzátoru k polymerizaci polyolefinů.

Podstata vynálezu

V tomto oboru tedy existuje potřeba vyvinout postup přípravy prokatalyzátoru, který by neovlivňoval nepříznivým způsobem morfologii prekurzoru. V tomto oboru rovněž existuje potřeba vyvinout postup přípravy prokatalyzátoru, který by mohl být přeměněn do formy katalyzátoru pro polymeraci olefinů schopného vytvářet polymerní produkty s vysokým výtěžkem, nízkým obsahem jemného podílu, výhodnější průměrnou velikostí částic a zvýšenou objemovou hustotou. Dále zde rovněž existuje potřeba vytvořit způsob přípravy v zásadě kulovitěho prokatalyzátoru, který by měl kontrolovatelnou rychlost rozpadu katalyzátoru a způsob přípravy v podstatě kulovitěho prokatalyzátoru schopného produkovat polymerní částice s upravenými vlastnostmi, který by měl požadovanou distribuci molekulové hmotnosti (s úzkým rozdělením, širokým rozdělením, nestejně rozdělení, atd.). Kromě toho v tomto oboru existuje potřeba vyvinout postup halogenace prekurzorového komplexu na bázi hořčíku a přechodného kovu, který by měl potřebnou flexibilitu a aplikovatelnost na různé přechodné kovy, přičemž by jej bylo možno použít s kombinací s různými kokatalyzátory k polymerizování olefinů. Rovněž zde existuje potřeba vyvinout prekurzor a způsob výroby tohoto prekurzoru, který by neměl výše uvedené nevýhody dosavadního stavu techniky.

Vzhledem k výše uvedenému a ostatním aspektům je předmětem vynálezu postup přípravy prokatalyzátoru, který zahrnuje uvedení do kontaktu alkoxidového komplexu obsahujícího hořčík a přechodný kov s halogenačním činidlem vybraným ze skupiny zahrnující alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 , SiX_4 , BX_3 a Br_2 , kde halogenid, resp. X jsou každý halogen, ve výhodném provedení chlor nebo brom, a v případě, že se jako halogenačního činidla použije alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 , SiX_4 a Br_2 , potom se tyto látky použijí společně nebo v kombinaci ve vícestupňové halogenaci.

Podle dalšího aspektu náleží do rozsahu předmětného vynálezu prokatalyzátor připravený halogenací výše uvedeného alkoxidového komplexu obsahujícího hořčík a přechodný kov výše uvedeným halogenačním činidlem v přítomnosti případně elektronového donoru, přičemž tento prokatalyzátor, jestliže se převede na katalyzátor a použije se k polymerizaci přinejmenším jednoho olefinu, má kontrolovanou rychlost rozkladu a je možno při jeho použití vyrobit polymer, který má požadované upravené rozdělení molekulových hmotností.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží prokatalyzátor na polymerizaci olefinů o vysoké účinnosti (aktivitě), který se připraví výše uvedeným postupem, přičemž případně obsahuje elektronový donor a uhlovodík. Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží katalyzátor pro polymeraci olefinů o vysoké účinnosti, který obsahuje:

- (i) výše uvedený prokatalyzátor,
- (ii) organoaluminiový kokatalyzátor, a
- (iii) případně činidlo pro kontrolu selektivity.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup přípravy jak výše uvedených prokatalyzátorů tak

katalyzátorů. Kromě toho, do rozsahu předmětného vynálezu náleží postup polymerace olefinů (homopolymerů, kopolymerů, terpolymerů, atd.) uvedením do kontaktu olefinového monomeru (nebo monomerů) s výše popsaným katalyzátorem na polymeraci olefinů o vysoké účinnosti.

Tyto a další znaky předmětného vynálezu budou odborníkům pracujícím v daném oboru blíže vysvětleny v dalším podrobnějším popisu.

V popisu předmětného vynálezu termín "v případě, že se jako halogenační činidlo použije alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 , SiX_4 a Br_2 , potom jsou použity společně nebo v kombinaci ve vícestupňovém halogenačním procesu" znamená metodu, při které se nepoužije žádná z uvedených sloučenin s jediným postupem k halogenaci komplexu prokatalytického prekursoru. Tento termín rovněž zahrnuje metodu, při které je možno použít jeden nebo více halogenačních činidel v jednom halogenačním stupni a jiné činidlo nebo směs činidel (včetně stejné směsi) je možno použít při následné halogenaci. V následujícím jsou uvedeny reprezentativní příklady možných halogenačních zpracování:

1. dva následně prováděné procesy kontaktování za použití EADC,
2. proces kontaktování s EASC, po kterém následuje proces kontaktování s EADC,
3. proces kontaktování s $TiCl_4$, po kterém následují proces kontaktování s EADC,
4. proces kontaktování s BCl_3 ,
5. proces kontaktování s $SiCl_4$, pro kterém následují proces kontaktování s EADC,
6. proces kontaktování se směsným činidlem

TiCl₄/SiCl₄, po kterém následují proces kontaktování s EADC,

7. proces kontaktování s SiCl₄, po kterém následuje proces kontaktování se směsným činidlem EADC/BCl₃, a

8. proces kontaktování s Br₂, po kterém následují proces kontaktování s EADC.

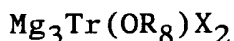
Z kontextu výše uvedeného termínu a z dalšího popisu předmětného vynálezu je pro každého odborníka pracujícího v daném oboru zřejmé, že je možno použít i jiné případné konfigurace.

Podle předmětného vynálezu je výhodné, jestliže se jako halogenačního činidla použije TiX₄ nebo SiX₄, přičemž tyto látky jsou použity ve vícestupňovém halogenačním procesu, ve kterém v jednom z halogenačních stupňů je použito odlišné halogenační činidlo. Například, jestliže se v jednom stupni použije TiCl₄ nebo směs TiCl₄ a SiCl₄, potom v jiném stupni tohoto vícestupňového halogenačního procesu se použije jiné odlišné halogenační činidlo (například proces kontaktování s TiCl₄, po kterém následují proces kontaktování s SiCl₄, nebo naopak, nebo proces kontaktování s TiCl₄, po kterém následuje proces kontaktování s EADC, DEAC a podobně). Pro každého odborníka pracujícího v daném oboru budou zřejmé výhody tohoto postupu, neboť proces je možno provést ve formě vícestupňového procesu, přinejmenším ve dvou halogenačních stupních (ve výhodném provedení ve dvou halogenačních stupních), ovšem je možno použít rovněž více než dvou těchto halogenačních stupňů.

Výrazy "prekurzor" a "prokatalyzátorový prekurzor" označují v rámci tohoto popisu pevný materiál, který nepředstavuje účinnou katalytickou složku a který obsahuje hořčík a přechodný kov, ale který neobsahuje donor

elektronů, přičemž tento materiál může být přeměněn do formy "prokatalyzátoru" (definován v dalším) tím, že je přiveden do kontaktu s halogenačním činidlem, jako například alkylaluminiumhalogenidem nebo halogenidem čtyřmocného titanu (ve výhodném provedení chloridem titaničitým TiCl_4) a případně také s donorem elektronů. Termín "prokatalyzátor" označuje v rámci tohoto popisu předmětného vynálezu pevný materiál, který představuje aktivní (účinnou) složku katalyzátoru a který může být konvertován do formy polymeračního katalyzátoru tím, že je přiveden do kontaktu s organickou sloučeninou hliníku (ve výhodném provedení s triethylalumiinem (TEAL) a aluminoxan), a případně také s externím donorem nebo s činidlem pro regulaci selektivity.

Podle předmětného vynálezu se uvažuje příprava olefinového polymerizačního katalyzátoru tak, že se do kontaktu uvede halogenační činidlo s prekurzorem komplexu alkoxidové sloučeniny obsahující hořčík a přechodný kov, připraveným například reakcí alkoxidu hořčíku, sloučeniny obsahující přechodný kov, jako je například tetraalkoxid titanu a fenolické sloučeniny nebo sloučeniny obsahující halogen. Tyto komplexní prekurzorové sloučeniny jsou popsány, kromě jiného v patentech Spojených států amerických č. 5,122,494, 5,124,298 a 5,371,157. Tyto komplexní alkoxidové prekurzory mají poněkud proměnlivou stechiometrii, ovšem předpokládá se, že mají následující obecný vzorec:



ve kterém:

Tr je přechodný kov vybraný ze skupiny zahrnující přechodné kovy s oxidačním stavem přinejmenším +3, přičemž

ve výhodném provedení je tento kov vybrán ze skupiny zahrnující titan, zirkonium, hafnium, chrom, železo a vanad,

R navzájem na sobě nezávisle znamenají každý alkylovou skupinu obsahující až 4 atomy uhlíku, včetně, a

X navzájem na sobě nezávisle znamenají halogen nebo jednovazný anion odvozený od fenolické sloučeniny.

Výsledný katalyzátor použitý v přítomnosti nebo v nepřítomnosti činidla pro kontrolu selektivity se použije k polymerizaci nebo kopolymerizaci nižších α -olefinů, jako je například ethylen nebo propylen. Polyolefinový produkt se získá při relativně vysoké produktivitě katalyzátoru a s vynikajícími vlastnostmi. Kromě toho je třeba poznamenat, že halogenace prekurzoru může být provedena tak, aby byl tento prekurzor schopen požadovaným způsobem upravit rozdělení molekulové hmotnosti (široké, úzké, nestejně rozdělení). Každý odborník pracující v daném oboru bude schopen na základě informací uvedených v popisu předmětného vynálezu provést halogenaci tak, aby bylo dosaženo požadovaného předem určeného polyolefinového produktu.

Komplexní alkoxidovou sloučeninu obsahující hořčík a obsahující přechodný kov je možno vyrobit libovolným způsobem známým z dosavadního stavu techniky, například z patentů Spojených států amerických č. 5,122,494, 5,124,298 a 5,371,157, včetně modifikace, při které se substituují tetraalkoxid titanu vhodnou sloučeninou obsahující přechodný kov. Komplexní alkoxidovou sloučeninu obsahující hořčík a obsahující přechodný kov je možno ve výhodném provedení podle vynálezu vyrobit reakcí alkoxidu hořčíku, tetraalkoxidu titanu nebo zirkonia a případně halogenidu, ve výhodném provedení tetrahalogenidu titanu, a fenolické sloučeniny v přítomnosti inertního reakčního ředidla. Toto ředidlo je potom možno odstranit, přičemž se

získá komplexní alkoxidová sloučenina ve formě částicovité pevné látky. Tato částicovitá pevná látka může být potom zpracována halogenačním činidlem a tímto způsobem se připraví prokatalyzátor pro polymeraci olefinů podle předmětného vynálezu. Tento prokatalyzátor potom může být použit případně v přítomnosti činidla pro kontrolu selektivity k promotování polymerace nižších α -olefinů, přičemž se použije některá z polymerizačních metod, které jsou běžně známé.

Uvedené alkoxidové části alkoxidu hořčíku jsou stejné nebo jsou odlišné od alkoxidových částí tetraalkoxidu titanu nebo jiných alkoxidů obsahujících přechodný kov. Kromě toho je třeba poznamenat, že alkoxidové části jedné reakční složky ve formě alkoxidu kovu mohou být stejné nebo odlišné od alkoxidových částí druhé reakční složky ve formě alkoxidu kovu. Částečně z důvodu čistoty alkoxidového komplexu je výhodné, aby všechny alkoxidové části obou těchto alkoxidů kovů byly stejné. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou těmito alkoxidovými částmi methoxid nebo ethoxid (R znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu) a zejména výhodný je ethoxid. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou reakčními složkami, které představují alkoxid kovu, vhodnými pro výrobu komplexu kovové alkoxidové sloučeniny, ethoxid hořečnatý, tetraethoxid titanu a tetraethoxid zirkonia.

Fenolickou sloučeninou, která může být použita jako reakční složka pro výrobu komplexu alkoxidové sloučeniny, je ve výhodném provedení podle vynálezu vybrána ze skupiny zahrnující fenol a aktivovaný fenol. Termínem "aktivovaný fenol" se míní monohydroxylový fenol s jedním aromatickým kruhem, který má substituenty na aromatickém kruhu jiné než vodík, což slouží ke změně hodnoty pK_a této fenolické

sloučeniny. Tyto substituční skupiny neobsahují aktivní vodíkové atomy, přičemž je možno mezi tyto substituční skupiny zařadit halogeny, jako je například chlor nebo brom, alkylové skupiny a zejména alkylové skupiny obsahující až 4 atomy uhlíku včetně, a dialkylaminové skupiny, ve kterých každá alkylová část obsahuje až 4 atomy uhlíku včetně. Mezi vhodné substituční skupiny nepatří hydroxylové skupiny a aldehydové skupiny. Jako ilustrativní příklad těchto vhodných fenolických sloučenin je možno uvést fenol, p-kresol, o-kresol, 3-methoxyfenol, 2,6-di-t-butyl-4-methylfenol (BHT), 2,4-diethylfenol, p-chlorfenol, p-bromfenol, 2,4-dichlorfenol, p-dimethylaminofenol a m-diethylaminofenol.

Místo fenolické sloučeniny nebo navíc kromě této fenolické sloučeniny je možno k přípravě prekursoru alkoxidového komplexu použít frakcionační činidlo, které je schopné napomáhat při rozkladu polymerního alkoxidu hořčíku. Konkrétně je možno mezi tato frakcionační činidla zahrnout:

- (i) látky, které ve velkém přebytku vykazují schopnost rozpouštět alkoxidy hořčíku,
- (ii) velké anionty, a
- (iii) látky, které zabraňují polymeraci alkoxidů hořčíku.

Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou tato frakcionační činidla vybrána ze skupiny zahrnující HCHO , CO_2 , $\text{B}(\text{OEt})_3$, SO_2 , $\text{Al}(\text{OEt})_3$, $\text{CO}_3^{=}$, Br^- , $(\text{O}_2\text{COEt})^-$, $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ a $\text{P}(\text{OR})_3$. Ve výše uvedených sloučeninách představují symboly R a R' uhlovodíkové skupiny, ve výhodném provedení alkylové skupiny obsahující od jednoho do deseti uhlíkových atomů, přičemž ve výhodném provedení jsou skupiny R a R' stejné nebo rozdílné a představují methylové nebo ethylové skupiny. Pro daný účel mohou být rovněž použita další činidla, která

in-situ uvolňují velké anionty nebo vytvářejí velké anionty (tedy prekurzory frakcionačních činidel), jako například bromid hořečnatý MgBr_2 , karbonizovaný ethoxid hořčíku (ethyluhličitan hořčíku), uhličitan vápenatý a podobné látky.

Uvedení do kontaktu alkoxidu hořčíku, sloučeniny přechodného kovu, případně halogenidu a fenolické sloučeniny se ve výhodném provedení podle vynálezu provádí při zvýšené teplotě v inertním reakčním prostředí. Jako vhodné reakční prostředí se zvolí takové ředidlo, ve kterém jsou všechny reakční komponenty přinejmenším částečně rozpustné a které přitom nereaguje s těmito reakčními komponentami a nebo s komplexním alkoxidovým produktem. Mezi výhodná reakční ředidla patří uhlovodíky, jako je například isooktan, isopentan nebo n-heptan, nebo halogenuhlovodíky, jako je například methylenchlorid, chlorid uhličitý nebo chlorbenzen. Toto uvádění do kontaktu se ve výhodném provedení podle vynálezu provádí při reakční teplotě pohybující se v rozmezí od asi 50 °C do asi 90 °C. Toto kontaktování uvedených látek se obvykle provádí ve vhodném reaktoru, přičemž tento proces je možno usnadnit běžnými prostředky, jako je například protřepávání, míchání a zahřívání při teplotě varu pod zpětným chladičem. Fenolická sloučenina se ve výhodném provedení dodává v množství pohybujícím se v rozmezí od asi 0,1 molu do asi 4 molů na moly na mol sloučeniny obsahující přechodný kov (jako je například tetraalkoxid titanu), ale ve výhodném provedení je množství této sloučeniny pohybuje v rozmezí od asi 0,5 molu do asi 2 molů na mol přechodného kovu. Alkoxid hořčíku je možno dodávat v množství od asi 1,5 molu do asi 8 molů na mol sloučeniny obsahující přechodný kov (to znamená například tetraalkoxid titanu). Ve výhodném provedení se

množství tohoto alkoxidu hořčíku pohybuje v rozmezí od asi 3 molů do asi 6 molů na mol sloučeniny obsahující přechodný kov.

Produktem, který se získá po kontaktování alkoxidu hořčíku, sloučeniny obsahující přechodný kov, případně halogenidu a fenolické sloučeniny v inertním reakčním ředidle, představuje roztok komplexu alkoxidové sloučeniny v ředidle. K získání pevného komplexu alkoxidové sloučeniny se tento komplex alkoxidové sloučeniny oddělí od ředidla libovolnou vhodnou metodou, která je popsána v některém z výše popsaných patentů. Pevným produktem, který se získá z některé modifikace, je komplex alkoxidové sloučeniny vhodně využitelný jako katalytická prekurzorová složka.

Konverzi tohoto komplexu alkoxidové prekurzorové sloučeniny na prokatalyzátor pro polymerizaci olefinů je možno provést zpracováním tohoto komplexu alkoxidové prekurzorové sloučeniny s halogenačním činidlem, vybraným ze skupiny zahrnující alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 , SiX_4 , BX_3 a Br_2 , kde halogenidem a skupinou X je v každém jednotlivém případě halogen, ve výhodném provedení chlor nebo brom. Vhodné alkylaluminiumhalogenidy obsahují 1 až 2 alkylové skupiny, které nezávisle na sobě obsahují až 8 atomů uhlíku a 1 až 2 halogenidové části. Ve výhodném provedení se používají alkylaluminiumhalogenidy, které mají obecný vzorec:



ve kterém:

R každý jednotlivě navzájem na sobě nezávisle znamenají alkylovou skupinu obsahující až 8 atomů uhlíku, včetně,

Y znamená atom chloru nebo bromu, a
n je 1 nebo 2,

Jako ilustrativní příklad těchto alkylaluminiumhalogenidů je možno uvést ethylaluminiumdichlorid (EADC), diethylaluminiumchlorid (DEAC), diethylaluminiumbromid, propylaluminiumdibromid, dibutylaluminiumchlorid, EASC a methylaluminiumdibromid. Obecně je možno uvést, že výhodné jsou sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce, ve kterém n znamená 2, a stejně tak sloučeniny, ve kterých R znamená ethylovou skupinu. Zejména výhodným alkylaluminium-halogenidem je EADC.

Rovněž je možno použít jiná halogenační činidla, jako je například TiX_4 , SiX_4 , BX_3 a Br_2 , ve kterých X znamená libovolný halogen. Ve výhodném provedení X znamená atom chloru nebo bromu a nejvýhodněji X znamená atom chloru. Zejména výhodnými halogenačními činidly jsou $TiCl_4$ a $SiCl_4$.

Reakci pevného komplexu alkoxidového prekurzoru a halogenačního činidla je možno provést uvedením do kontaktu těchto reakčních složek ve vícestupňovém halogenačním procesu. V případě, že se použije BCl_3 jako halogenačního činidla, potom postačí jednorázové kontaktování, přičemž ovšem je výhodné použít vícestupňového nebo vícefázového halogenačního procesu. Termínem vícestupňový halogenační proces se míní proces, který zahrnuje kontaktování pevného komplexu alkoxidového prekurzoru více než jednou s přinejmenším jedním halogenačním činidlem. Například je možno uvést, že pevný komplex alkoxidového prekurzoru je možno uvést do kontaktu jednou s kombinací TiX_4 a SiX_4 , přičemž potom následuje další kontaktování s dalším halogenačním činidlem, které může být stejné nebo odlišné od prvního halogenačního

činidla (nebo činidel).

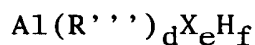
Vzhledem k tomu, že mnoho z výše uvedených halogenačních činidel uvedených výše, je kapalných je výhodnou metodou kontaktování mísení halogenačního činidla, halogenidu, a komplexu alkoxidového prekurzoru při zvýšené teplotě. Vhodná teplota, při které se provádí toto kontaktování, se pohybuje někde v rozmezí od asi 20 °C do asi 100 °C, ovšem ve výhodném provedení podle vynálezu se tato teplota pohybuje v rozmezí od přibližně 35 °C do asi 90 °C. K zajištění odpovídajícího kontaktu je možno použít takového ředidla, jako je například uhlovodík nebo halogenuhlovodík, ovšem při jiných modifikacích se během kontaktování nepoužívá žádného ředidla. Po uvedení do kontaktu halogenačního činidla a komplexu alkoxidového prekurzoru se výsledná pevná látka obvykle promyje lehkým uhlovodíkem, jako je například isooktan, za účelem odstranění nezreagovaných materiálů. Tato pevná látka potom může být použita jako katalyzátor pro polymeraci olefinů.

Uvedené halogenační činidlo je možno použít v jakémkoliv libovolném množství, které je dostatečné k halogenování prekurzoru alkoxidového komplexu. Ve výhodném provedení podle vynálezu je toto halogenační činidlo použito v množství pohybujícím se v rozmezí od asi 1 molu do asi 150 molů na mol přechodného kovu komplexu alkoxidového prekurzoru. Zejména výhodné je množství halogenačního činidla pohybující se někde v oblasti od asi 10 molů do asi 30 molů na mol přechodného kovu.

Vzhledem k tomu že prekurzor alkoxidového komplexu již obsahuje aktivní kovové části, není nezbytné, aby halogenačním činidlem byl halogenid přechodného kovu,

příčemž v případě, kdy tímto halogenačním činidlem je halogenid přechodného kovu, potom je možno použít této látky v mnohem menším množství. Ve výhodném provedení podle vynálezu se tento prekurzor uvede do kontaktu s halogenačním činidlem v takovém množství, že ekvivalenty dostupného halogenidu odpovídají asi dvojnásobku až čtyřnásobku součtového množství dvojnásobku ekvivalentů hořčíku plus čtyřnásobku ekvivalentů titanu, na základě elementární analýzy obsahů v prekurzoru.

Prokatalyzátor obsahující hořčík a přechodný kov slouží jako jedna složka katalyzátorových systémů Ziegler-Natta, přičemž v tomto případě je tento prokatalyzátor přiveden do kontaktu s kokatalyzátorem a případně také s činidlem pro regulaci selektivity. Kokatalyzátorová složka použitá v rámci katalyzátorových systémů Ziegler-Natta může být vybrána z jakýchkoli známých aktivátorů katalyzátorových systémů pro polymeraci olefinů využívajících halogenid přechodného kovu, přičemž ale ve výhodném provedení jsou pro tento účel použity organické sloučeniny hliníku. Jako ilustrativní příklad kokatalyzátorů na bázi organické sloučeniny hliníku je možno uvést trialkylaluminiové sloučeniny, alkylaluminiumalkoxidové sloučeniny, alkylaluminioxanové sloučeniny a alkylaluminiumhalogenidové sloučeniny, ve kterých každá alkylová skupina navzájem na sobě nezávisle obsahuje od dvou do šesti uhlíkových atomů včetně. Ve výhodném provedení jsou použity organoaluminiové kokatalyzátory, které neobsahují halogenidy, přičemž ve zvlášť výhodném provedení jsou použity trialkylaluminiové sloučeniny jako takové. Mezi vhodné organoaluminiové kokatalyzátory je možno zahrnout sloučeniny odpovídající obecnému vzorci



ve kterém:

X představuje fluor, chlor, brom, jód nebo skupinu OR'''' ,

R''' a R'''' představují nasycené uhlovodíkové zbytky obsahující od jednoho do čtrnácti uhlíkových atomů, přičemž tyto skupiny mohou být stejné nebo rozdílné a v případě potřeby mohou být substituovány jakýmkoliv substituentem, který je za reakčních podmínek použitých v průběhu polymeračního procesu inertní,

d představuje číslo nabývací hodnoty od 1 do 3,

e představuje číslo nabývací hodnoty od 0 do 2,

f představuje číslo nabývací hodnoty 0 nebo 1,

přičemž platí $d + e + f = 3$.

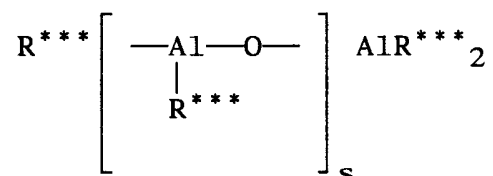
Tyto kokatalyzátory mohou být použity individuálně nebo ve vzájemné kombinaci, přičemž do skupiny těchto sloučenin je možno zahrnout takové sloučeniny, jako je například

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$,
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$
a $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$.

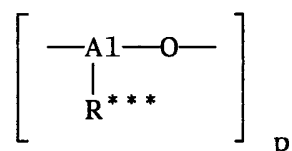
Ve výhodném provedení jsou organoaluminiové kokatalyzátory vybírány ze skupiny látek zahrnující triethylaluminium, triisopropylaluminium, triisobutylaluminium a diethylhexylaluminium. Ve zvlášť výhodném provedení se jako trialkylaluminiový kokatalyzátor použije triethylaluminium.

Uvedeným organoaluminiovým kokatalyzátorem může být rovněž aluminoxan, jako je například methylaluminoxan (MAO) nebo modifikovaný methylaluminoxan (MMAO), nebo alkylborová sloučenina. Postup přípravy aluminoxanů je z dosavadního

stavu techniky dostatečně dobře znám. Tyto aluminoxany mohou být ve formě oligomerních alkylaluminoxanů reprezentovaných obecným vzorcem :



nebo oligomerních cyklických alkylaluminoxanů obecného vzorce:



ve kterých:

s je 1 až 40, ve výhodném provedení 10 až 20,

p je 3 až 40, ve výhodném provedení 3 až 20, a

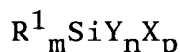
R^{***} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, ve výhodném provedení znamená methylovou skupinu nebo arylovou skupinu, jako je například substituovaná nebo nesubstituovaná fenylová skupina nebo naftylová skupina.

V případě MAO znamená R^{***} methylovou skupinu, přičemž v případě MMAO R^{***} znamená směs methylové skupiny a alkylových skupin obsahujících 2 až 12 atomů uhlíku, přičemž methylová skupina tvoří asi 20 až 80 procent hmotnostních R^{***} skupiny.

Organoaluminiový kokatalyzátor je použit během výroby katalyzátoru pro polymeraci olefinů ve výhodném provedení

v molárním poměru hliníku k titanu v prokatalyzátoru v rozmezí od asi 1 : 1 do asi 150 : 1, ale mnohem výhodnější je molární poměr v rozmezí od asi 10 : 1 do asi 100 : 1.

Poslední složkou katalyzátorových systémů typu Ziegler-Natta je případně použité činidlo pro regulaci selektivity (SCA) neboli externí donor elektronů. Činidla pro regulaci selektivity (SCA) jsou běžně používána ve spojení s prokatalyzátory na bázi titanu a organoaluminiovými kokatalyzátory. Jako ilustrativní příklad vhodných činidel pro regulaci selektivity je možno uvést elektronové donory používané pro přípravu prokatalyzátorů, jak bylo popsáno výše v tomto textu, stejně jako organosilanové sloučeniny včetně alkylalkoxysilanů a arylalkoxysilanů. Zvláště vhodné sloučeniny na bázi křemíku v provedení podle vynálezu obsahují přinejmenším jedno spojení křemík-kyslík-uhlík. Mezi vhodné sloučeniny na bázi křemíku je možno zahrnout látky odpovídající obecnému vzorci



ve kterém:

R^1 představuje uhlovodíkový zbytek obsahující od čtyř do dvaceti uhlíkových atomů,

Y představuje skupinu $-OR^2$ nebo $-OCOR^2$,

kde R^2 představuje uhlovodíkový zbytek obsahující od jednoho do dvaceti uhlíkových atomů,

X představuje vodík nebo halogen,

m představuje celé číslo, jehož hodnota se pohybuje v rozmezí od 0 do 3,

n představuje celé číslo, jehož hodnota se pohybuje v rozmezí od 1 do 4,

p představuje celé číslo, jehož hodnota se pohybuje

v rozmezí od 0 do 1 a ve výhodném provedení je rovna 1,

přičemž platí vztah $m + n + p = 4$.

Zbytek R^1 by měl být zvolen tak, aby v alkylové skupině existoval přinejmenším jeden ne-primární uhlík, přičemž ve výhodném provedení je tento ne-primární uhlík navázán přímo na atom křemíku. Jako příklad zbytku R^1 je možno uvést cyklopentylovou skupinu, t-butylovou skupinu, isopropylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu. Jako příklad zbytku R^2 je možno uvést ethylovou skupinu, butylovou skupinu, isopropylovou skupinu, fenylovou skupinu, benzylovou skupinu a t-butylovou skupinu. Jako příklad skupiny X je možno uvést chlor a vodík.

Každý ze zbytků R^1 a R^2 může být stejný nebo odlišný a v případě potřeby může být substituován s pomocí jakéhokoli substituentu, který je inertní za reakčních podmínek použitých v rámci polymeračního procesu. Zbytek R^2 ve výhodném provedení obsahuje od jednoho do deseti uhlíkových atomů pokud je alifatický, přičemž ale tento zbytek může být stericky bráněný nebo cykloalifatický, nebo obsahuje tento zbytek od šesti do deseti uhlíkových atomů pokud je aromatický. V provedení podle vynálezu mohou rovněž být použity sloučeniny křemíku, v nichž jsou dva nebo více křemíkových atomů vzájemně spojeny atomem kyslíku, tedy siloxany nebo polysiloxany, za předpokladu, že je rovněž přítomno požadované spojení křemík-kyslík-uhlík. Ve výhodném provedení se jako činidel pro regulaci selektivity používají alkylalkoxysilany, jako například ethyltriethoxysilan, diisobutyldimethoxysilan, cyklohexylmethyldimethoxysilan, propyltrimethoxysilan, dicyklohexyldimethoxysilan a dicyklopentyldimethoxysilan. Podle jednoho z provedení podle vynálezu tvoří činidlo pro regulaci selektivity část donoru elektronů přidaného v průběhu přípravy

prokatalyzátoru. V alternativním provedení je činidlo pro regulaci selektivity přivedeno v průběhu kontaktování prokatalyzátoru a kokatalyzátoru. Podle dalšího alternativního provedení je činidlo pro regulaci selektivity přivedeno v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,1 molu do přibližně 100 molů na jeden mol titanu v prokatalyzátoru. Ve výhodném provedení se množství činidla pro regulaci selektivity pohybují v rozmezí od přibližně 0,5 molu do přibližně 25 molů na jeden mol titanu v prokatalyzátoru.

Katalyzátor pro polymeraci olefinů je možno vyrobit jakýmkoliv běžně známým způsobem, při kterém se do kontaktu uvádí prokatalyzátor, kokatalyzátor a činidlo pro regulaci selektivity. Způsob přivedení do kontaktu není z hlediska provedení vynálezu kritický. Složky katalyzátoru mohou navíc být předběžně uvedeny do kontaktu před provedením samotné polymerace, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor, nebo mohou být tyto složky přivedeny do kontaktu s monomerm olefinu, aby tak byl vytvořen předpolymerovaný katalyzátor. Podle jednoho z provedení se složky katalyzátoru jednoduše smíchají ve vhodném reaktoru a takto vytvořený předem připravený katalyzátor se přivede do polymeračního reaktoru v okamžiku, kdy je žádoucí iniciovat polymerační proces. V alternativní modifikaci tohoto postupu se složky katalyzátoru přivedou do polymeračního reaktoru, kde je katalyzátor vytvořen způsobem *in-situ*.

Katalyzátor pro polymeraci olefinů může být použit v reakčních systémech realizovaných v suspenzi, v kapalně fázi, v plynné fázi a v systému s kapalným monomerm, které jsou známé v oblasti polymerace olefinů. Ve výhodném provedení se polymerace provádí v polymeračním reaktoru s fluidním ložem, ovšem při kontinuálním kontaktování

alfa-olefinu obsahujícího od dvou do osmi uhlíkových atomů se složkami katalyzátorového systému, tedy s pevnou prokatalyzátorovou složkou, kokatalyzátorem a případně také s činidly pro regulaci selektivity (SCA). V souladu s provedením podle vynálezu mohou být určité podíly katalyzátorových složek kontinuálně přiváděny do reaktoru v katalyticky účinných množstvích spolu s alfa-olefinem, přičemž je rovněž polymerní produkt v průběhu kontinuálního procesu kontinuálně odváděn. Reaktory s fluidním ložem vhodné pro kontinuální polymeraci alfa-olefinů jsou dostatečně popsány v dokumentech podle dosavadního stavu techniky, přičemž jsou v této oblasti techniky dostatečně dobře známé. Reaktory s fluidním ložem vhodné pro tento účel jsou například popsány v patentech Spojených států amerických č. 4 302 565, 4 302 566 a 4 303 771, jejich popis je zde uveden jako odkazové materiály. Každý odborník pracující v dané oblasti techniky je schopen s pomocí informací uvedených v tomto textu realizovat polymerační reakci ve fluidním loži.

Ve výhodném provedení jsou někdy tyto fluidní systémy provozovány s použitím recyklovaného proudu nezreagovaného monomeru z reaktoru s fluidním ložem. V této souvislosti je výhodné provést kondenzaci přinejmenším části recyklovaného proudu. V alternativním provedení může být tato kondenzace případně také vyvolána s pomocí kapalného rozpouštědla. Tento způsob je v dané oblasti techniky znám jako provádění postupu v "kondenzačním uspořádání". Provozování reaktoru s fluidním ložem v kondenzačním uspořádání je v dané oblasti techniky obecně známé, přičemž je například popsáno patentech Spojených států amerických č. 4 543 399 a 4 588 790, jejichž úplné znění je v tomto textu uvedeno jako odkazové materiály. Podle předmětného vynálezu bylo

zjištěno, že použití kondenzačního uspořádání vede ke snížení množství rozpuštěného xylenu v isotaktickém polypropyleny a ke zlepšení užitečných charakteristik katalyzátoru při použití katalyzátoru podle tohoto vynálezu.

Tato katalyzátorová kompozice může být použita pro polymeraci olefinů prováděnou v libovolném systému, přičemž tento proces je možno realizovat v suspenzi, v roztoku, v polotuhé fázi nebo v plynné fázi, přičemž je možno využít známých zařízení a známých reakčních podmínek, a toto použití není omezeno na žádný specifický typ reakčního systému. Obecně je možno uvést, že teplota polymerace olefinů se pohybuje v rozmezí od přibližně 0 °C do přibližně 200 °C při tlaku odpovídajícímu atmosférickému tlaku, při podtlaku nebo přetlaku. Polymerační procesy prováděné v suspenzi nebo v roztoku mohou využívat tlaky nižší než atmosférické nebo tlaky vyšší než atmosférické a teploty pohybující se v rozmezí od přibližně 40 °C do přibližně 110 °C. Vhodný reakční systém pro polymeraci v kapalně fázi je popsán v patentu Spojených států amerických č. 3 324 095. Reakční systém pro kapalnou fázi obecně zahrnuje reakční nádobu, do které jsou přivedeny olefinový monomer a katalyzátorová kompozice a která obsahuje kapalně reakční médium pro rozpuštění nebo suspendování polyolefinu. Toto kapalně reakční médium může být tvořeno kapalným monomery nebo inertním kapalným uhlovodíkem, který je za použitých polymeračních podmínek nereaktivní. Ačkoli tento inertní kapalně uhlovodík nemusí působit jako rozpouštědlo pro katalyzátorovou kompozici nebo pro polymer získaný daným procesem, tento uhlovodík obvykle působí jako rozpouštědlo pro monomery použité v průběhu polymerace. Jako příklady inertních kapalných uhlovodíků vhodných pro tento účel, je možno uvést isopentan, hexan, cyklohexan, heptan, benzen,

toluen a podobné další látky. Reaktivní kontakt mezi olefinovým monomerem a katalyzátorovou kompozicí by měl být udržován s pomocí konstantního míchání nebo třepání. Reakční médium obsahující olefinový polymerní produkt a nezreagovaný olefinový monomer je kontinuálně odtahováno z reaktoru. Olefinový polymerní produkt je oddělen a nezreagovaný olefinový monomer a kapalně reakční médium jsou vráceny zpět do reaktoru.

Ve výhodném provedení je použita polymerace v plynné fázi při přetlaku pohybujícím se v rozmezí od 1 psi (6,895 kPa) do 1000 psi (6895 kPa), ve výhodném provedení v rozmezí od 50 psi (344,7 kPa) do 400 psi (2758 kPa), ve zvláště výhodném provedení v rozmezí od 100 psi (689,5 kPa) do 300 psi (2068,5 kPa), a při teplotě pohybující se v rozmezí od 30 °C do 130 °C, ve výhodném provedení v rozmezí od 65 °C do 110 °C. Zvláště vhodné pro daný účel jsou promíchávané reakční systémy nebo reakční systémy s fluidním ložem k provádění polymerací v plynné fázi. Obvyklý proces probíhající v plynné fázi s fluidním ložem je obecně realizován kontinuálním prováděním proudu obsahujícího jeden nebo více olefinových monomerů reaktorem opatřeným fluidním ložem za reakčních podmínek a v přítomnosti katalyzátorové kompozice při rychlosti, která je dostatečná pro udržení lože pevných částic v suspendovaném stavu. Proud obsahující nezreagovaný monomer je kontinuálně odtahován z reaktoru, stlačován, ochlazován a případně také zcela nebo částečně kondenzován a poté vrácen zpět do reaktoru, přičemž tento postup je například popsán v patentech Spojených států amerických č. 4 528 790 a 5 462 999. Vytvořený produkt je odváděn z reaktoru a použitý monomer je přidáván do recyklovaného proudu. V závislosti na požadavcích týkajících se teplotní kontroly

systemu mohou být v tomto plynném proudu přítomné jakékoli plynné látky, které jsou inertní vůči použité katalyzátorové kompozici, a rovněž také reakční komponenty. Dále může být použit prostředek usnadňující fluidizaci, jako například saze, oxid křemičitý, jíly nebo mastek, jak je popsáno v patentu Spojených států amerických č. 4 994 534.

Polymerační proces může být realizován v jediném reaktoru nebo ve dvou nebo více reaktorech zapojených v sérii, přičemž tento proces je uskutečněn v zásadě při absenci katalytických jedů. Organokovové sloučeniny mohou být použity jako čistící (zachycovací) prostředky pro zachycování katalytických jedů, aby tak byla zvýšena aktivita katalyzátoru. Jako příklady těchto čistících činidel je možno uvést alkylkovové sloučeniny, ve výhodném provedení aluminiumalkylové sloučeniny, ve zvlášť výhodném provedení triisobutylaluminium.

Konkrétní provedení postupu a použité podmínky polymerace jsou obvykle používanými parametry v nejširším smyslu, ovšem proces polymerace olefinů vycházející v tomto případě z využití polymeračního katalyzátoru vytvořeného z pevného prekurzoru poskytuje polyolefinový produkt vykazující relativně vysokou objemovou hustotu, přičemž tento produkt je získán v množstvích, která odpovídají relativně vysoké produktivitě katalyzátoru pro polymeraci olefinů. Polymerní produkty vytvořené postupem podle vynálezu navíc vykazují sníženou úroveň obsahu jemného podílu.

Při provádění postupu podle vynálezu mohou být rovněž použity běžně používané přísady, za předpokladu, že tyto přísady nebudou negativně ovlivňovat činnost katalyzátorové

kompozice při vytváření požadovaného polyolefinu.

Pokud je v rámci procesu podle vynálezu jako činidlo pro přenos řetězce použit vodík, potom je toto činidlo použito v množstvích pohybujících se v rozmezí od přibližně 0,001 molu do přibližně 10 molů vodíku na jeden mol celkového přivedeného monomeru. V závislosti na požadavcích z hlediska teplotní kontroly systému mohou být v plynném proudu rovněž přítomny jakékoli plynné látky, které jsou inertní vůči použité katalyzátorové kompozici, a dále rovněž také reakční komponenty.

Polymeračním produktem podle tohoto vynálezu může být jakýkoli produkt, jako například homopolymer, kopolymer, terpolymer a podobné další látky. Obvykle je tímto polymeračním produktem homopolymer, jako například polyethylen nebo polypropylen, zejména polypropylen. V alternativním provedení je možno katalyzátor a proces podle vynálezu rovněž výhodně využít pro výrobu kopolymerů, včetně kopolymerů ethylenu a propylenu, jako například EPR a polypropylenových impaktních kopolymerů (s vysokou rázovou houževnatostí), přičemž při tomto postupu je do polymeračního procesu prováděno dodávání dvou nebo více olefinových monomerů. Každý odborník pracující v dané oblasti techniky bude schopen s pomocí návodu uvedeného v tomto textu schopen realizovat vhodný způsob polymerace homopolymerů, kopolymerů, terpolymerů, atd., za použití reakčních podmínek používaných k provádění procesů v kapalně fázi, suspenzi nebo plynné fázi.

Do skupiny ethylenových polymerů podle vynálezu je možno zahrnout ethylenové homopolymery a interpolymery ethylenu a lineárních nebo rozvětvených vyšších

alfa-olefinů obsahujících od tří do přibližně dvaceti uhlíkových atomů, při hodnotách hustoty pohybujících se v rozmezí od přibližně 0,90 do přibližně 0,95 a při hodnotách indexu toku taveniny pohybujících se v rozmezí od přibližně 0,1 do 200. Mezi vhodné vyšší alfa-olefiny je možno zařadit například propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-okten a 3,5,5-trimethyl-1-hexen. Cyklické olefiny, jako například vinylcyklohexan nebo norbornen mohou být rovněž polymerovány s ethylenem. Jako komonomery mohou být rovněž uvedeny aromatické sloučeniny obsahující nenasycenou vinylovou skupinu, jako například styren a substituované styreny. Podle zejména výhodného provedení jsou těmito ethylenovými polymery ethylen a jeden nebo více z výše popsanych komonomerů, jejichž množství se pohybuje v rozmezí od přibližně 1% do přibližně 40% hmotnostních.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude v dalším blíže popsán s pomocí příkladů provedení ilustrujících zvláště výhodná provedení podle vynálezu. Pro každého odborníka pracujícího v dané oblasti techniky je zřejmé, že uvedené příklady jsou pouze ilustrativní, přičemž nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu, ale slouží spíše pro podrobnější popis těchto výhodných provedení.

Symbol MI představuje index toku taveniny (který případně také může být označen jako I_2), který je vyjádřen v gramech za deset minut, přičemž tato veličina byla stanovována v souladu s normou ASTM D-1238, podmínka E, při teplotě 190 °C.

Symbol FI představuje index toku taveniny (který případně také může být označen jako I_{21}), který byl stanoven v souladu s normou ASTM D-1238, podmínka F, kde tato veličina je měřena při desetinásobku hmotnosti použité při stanovení indexu toku taveniny I_2 .

Symbol MFR představuje poměr indexů toku taveniny, který vyjadřuje poměr indexu I_{21} vůči indexu I_2 . Hodnota tohoto poměru souvisí s distribucí molekulových hmotností v polymeru.

Hodnota produktivity je vyjádřena v kg polymeru/gram prokatalyzátoru/hodinu/100 psi (6,895 kPa) ethylenu.

V následujících příkladech byla produktivita určena z množství zbytkového kovu zbývajícího v polymeru, přičemž vypočtená množství kovů byla stanoveno metodou icp. Rozklad katalyzátoru byl určen monitorováním spotřeby ethylenu v litrech/minutu. Objemová hustota polymeru byla stanovena vážením 100 mililitrového odměrného válce, přičemž reakce byly prováděny pod atmosférou dusíku.

P ř í k l a d 1

Halogenace prováděná kontaktováním nejprve s $TiCl_4$ a potom s EADC.

Postup přípravy prekurzoru

Při tomto postupu byl nejdříve $Mg(OEt)_2$ (6,12 gramu, 53,5 mmol) a 2,8 gramu $Mg(OEt)(O_2COEt)$ (17,5 mmol) suspendováno ve 100 gramech chlorbenzenu (90 mililitrů) v osmiuncové nádobě. Poté bylo provedeno přidání $Ti(OEt)_4$ (3,76 gramu, 95%, 15,7 mmol), načež následovalo přidání 5,2

gramu ethanolu. Do této promíchávané suspenze byl potom přidán TiCl_4 (2,0 gramy, 10,5 mmol). Tato láhev byla umístěna do olejové lázně o teplotě 100 °C a míchání pokračovalo při rychlosti 440 otáček za minutu. Po uplynutí 20 minut vykazoval reakční systém charakter průhledné suspenze, která svým vzhledem byla blízká čiré vodě, s několika málo zbývajícími granulemi ethoxidu hořčíku. Po 70 minutách byla teplota olejové lázně zvýšena na 110 °C, uzávěr láhve byl odstraněn a její obsah byl vystaven opatrnému působení proudu dusíku po dobu jedné hodiny (aby tak byl odstraněn jakýkoli přebytek ethanolu). Lehce zakalená směs byla přemístěna do rukávového boxu a za horka zfiltrována. Pevné produkty byly promyty jednou chlorbenzenem, dvakrát hexanem a poté vysušeny pod proudícím dusíkem. Dosažený výtěžek činil 6,0 gramů bílého práškovitého produktu skládajícího se z granulí jejichž velikost se pohybovala v rozmezí od 15 μm do 20 μm , s několika málo viditelnými kulovitými částicemi.

Příprava polymeračního prokatalyzátoru (halogenace):

Přibližně 2,11 gramu prekurzoru získaného výše specifikovaným způsobem bylo suspendováno do 30 mililitrů hexanu. K této suspenzi byly přidány 4,4 mililitru 4,54 M chloridu titaničitého v toluenu, aby tak byla vytvořena žlutá suspenze. Po třicetiminutovém míchání při pokojové teplotě byla tato suspenze zfiltrována. Tuhý produkt byl dvakrát promyt hexanem a potom byl tento podíl opětně suspendován do 30 mililitrů. V průběhu přibližně jedné minuty bylo přidáno 18,5 mililitru 25% ethylaluminiumdichloridu v toluenu. Zde došlo ke vzniku hrudek, které ovšem vymizely po přidání 25 mililitrů toluenu. Po 20 minutách (při příležitostném promíchání) byla

hnědá suspenze zfiltrována a pevné produkty byly dvakrát opláchnuty hexanem a poté vysušeny pod proudem dusíku. Vysušením bylo získáno přibližně 1,38 gramu žluto-hnědého práškovitého prokatalyzátoru ($Ti = 2,63\%$). Polymerační vzorek byl získán suspendováním 0,1005 gramu tohoto prokatalyzátoru do 20 mililitrů minerálního oleje značky Kaydol (0,60% pevné fáze).

Polymerace v suspenzi:

Do jednolitrového reaktoru z nerezové oceli obsahujícího 500 mililitrů hexanu a 15 mililitrů 1-hexenu bylo přidáno 1024 standardních krychlových centimetrů vodíku (parciální tlak 33 psi (227,5 kPa)). Poté bylo s pomocí injekční stříkačky provedeno přidání triethylaluminia (0,25 mmolu ve formě 1,56 M roztoku v heptanu). Prokatalyzátor připravený výše specifikovaným způsobem a suspendovaný v oleji Kaydol (1,3 mililitru 0,60% suspenze) byl nastříkovan z 50-ti mililitrové bombičky s pomocí natlakovaného ethylenu a přibližně 20 mililitrů hexanu. Po polymeraci prováděné po dobu 30 minut při teplotě 85 °C, kdy byl podle potřeby přidáván ethylen, aby byl udržen celkový tlak 156 psi (1075,6 kPa), byla reakce ukončena nástřikem 2 mililitrů isopropanolu. Rychlost úbytku katalyzátoru činila 47% za 20 minut. Získaný polymer byl před charakterizací ponechán přes noc k vysušení na vzduchu. Při této polymeraci v suspenzi bylo získáno přibližně 203 gramu polymeru vykazujícího objemovou hustotu 0,27 g/cm³ a index toku taveniny I₂ 8,9 dg/minutu. Produktivita v tomto případě činila 50,9 kilogramu PE/gram katalyzátoru/hodinu/100 psi (6,895 kPa).

P ř í k l a d 2

Halogenace prováděná kontaktováním nejdříve s EADC a potom s dalším podílem EADC

Postup přípravy prekurzoru:

Podle tohoto postupu byl použit ethoxid hořčíku nasycený oxidem uhličitým (karbonovaný) (0,6 gramu, 3,8 mmol), 7,55 gramu $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (66 mmol), 1,74 gramu chloridu železitého FeCl_3 (10,5 mmol) a 1,95 gramu $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ EtOH}$ (5,2 mmol), přičemž tyto látky byly promíchány v osmiuncové nádobě, do které bylo přidáno 100 gramů chlorbenzenu (90 mililitrů). Tato směs byla potom promíchávána po dobu jedné minuty, načež bylo přidáno 4,11 gramu $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (95%, 17,1 mmol). Tato nádoba byla potom umístěna do olejové lázně o teplotě 100 °C a směs byla promíchávána při rychlosti 440 otáček za minutu. Po uplynutí 27 minut (na olejové lázni o teplotě 96 °C) bylo rozpuštěno několik granulí, přičemž ve hnědé kapalině byl patrný určitý podíl sraženiny. Po 3 hodinách a 47 minutách (na olejové lázni o teplotě 97 °C) byly stále přítomny granule ve velmi husté suspenzi. Po 5 hodinách a 41 minutách byla tato suspenze tak hustá, že rychlost míchání musela být zvýšena na 550 otáček za minutu, přičemž po tomto časovém intervalu bylo započato opatrné přivádění proudu dusíku. Po 6 hodinách a 39 minutách byla rychlost mísení opět zvýšena na 660 otáček za minutu, přičemž během intervalu 15 minut bylo přidáno 40 mililitrů heptanu. Potom byl zastaven přívod tepla a získaná suspenze byla ponechána promíchávat po dobu přes noc. Tato směs byla potom zfiltrována v rukávovém boxu. Podíl pevných látek byl potom promyt jednou chlorbenzenem a potom dvakrát hexanem a potom byl tento produkt usušen odsáváním, přičemž tímto způsobem bylo získáno 11,8 gramu béžového prášku.

*Postup přípravy polymerizačního prokatalyzátoru
(halogenace):*

Pevný prekurzor získaný shora popsaným způsobem (v množství 2,12 gramu) byl suspendován v 15 mililitrech hexanu, přičemž do této suspenze bylo během intervalu 3 minut přidáno 11 mililitrů 25% EADC v toluenu. Původně červenohnědá suspenze potom změnila zabarvení na šedavě hnědé. Po promíchání této směsi, které trvalo 20 minut, byla tato suspenze zfiltrována. Pevné látky byly potom promyty dvakrát hexanem a tento podíl byl potom usušen pod proudem dusíku, přičemž tímto způsobem bylo připraveno 2,15 gramu šedého prášku. Tento prášek byl potom suspendován v 15 mililitrech hexanu, načež bylo během intervalu 2 minut přidáno 11 mililitrů 25% EADC v toluenu. Původně šedě zbarvená suspenze změnila barvu na hnědou. Po 20 minutách míchání byla tato směs zfiltrována. Získaný podíl pevných látek byl potom promyt čtyřikrát hexanem a potom byl tento podíl usušen pod proudem dusíku, přičemž tímto způsobem bylo připraveno 1,57 gramu červenohnědého prášku. Analýzou byly zjištěny následující podíly: 3,50% Ti, 3,09% Fe, 12,7% Mg, 4,64% Al. Polymerizační vzorek byl připraven suspendováním 0,100 gramu katalyzátoru ve 20 mililitrech oleje Kaydol (0,60% pevných látek).

Polymerace v suspenzi

A.

Do jednolitrového korozivzdorného ocelového reaktoru (SS), obsahujícího 500 mililitrů hexanu a 15 mililitrů 1-hexenu, bylo přidáno 341 standardních krychlových centimetrů vodíku (parciální tlak 13 psi, 89,6 kPa). Potom

bylo s pomocí injekční stříkačky provedeno přidání triethylaluminia (0,25 mmolu 1,56 M roztoku v heptanu). Polymerizační prokatalyzátor (0,4 mililitru 0,60% suspenze) připravený shora uvedeným způsobem byl potom nastříknut z padesátimililitrové tlakové bombičky za použití tlaku ethylenu a asi 20 mililitrů hexanu. Po provedení polymerizace, která byla prováděna po dobu 30 minut při teplotě 85 °C, kdy byl podle potřeby přidáván ethylen, aby byl udržen celkový tlak 160 psi (1103,2 kPa), byla reakce ukončena nastříknutím 2 mililitrů isopropanolu. Rychlost úbytku katalyzátoru činila 67% za 20 minut. Získaný polymer byl před charakterizací ponechán přes noc k vysušení na vzduchu. Polymerací bylo získáno přibližně 181 gramů polymeru vykazujícího objemovou hustotu 0,25 g/cm³ a index toku taveniny I₂ 0,204 dg/minutu a index toku taveniny I₂₁ 6,88 dg/minutu (poměr indexů toku taveniny MFR = 34). Hustota polymeru byla 0,9459 g/cm³. Metodou vylučovací chromatografie byl zjištěn poměr Mw/Mn = 7,8.

B. Polymerace s dienovým komonomerem.

Polymerační postup byl prováděn stejným způsobem jako v části A viz výše, s tím rozdílem, že množství katalyzátorové suspenze bylo zvýšeno na 0,7 mililitru a do reaktoru bylo přidáno 5,0 mililitrů 5-vinyl-2-norbornenu. Při této polymeraci bylo vyrobeno asi 181 gramů polymeru o objemové hustotě 0,22 gramu/cm³ s hodnotou I₅ 0,165 dg/minutu a indexem toku taveniny I₂₁ 6,88 dg/minutu (I₂₁/I₅ = 24, což odpovídá MFR > 100). Metodou vylučovací chromatografie byl zjištěn poměr Mw/Mn = 10,9.

P ř í k l a d 3

Halogenace prováděná kontaktováním nejdříve s DEAC a potom

s EADC.

Postup přípravy prekurzoru:

Podle tohoto postupu byl $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (8,6 gramu, 75 mmol) suspendován ve 100 gramech dekahydronaftalenu (112 mililitru) v osmiuncové nádobě společně s 0,27 gramu triethylboritanu (1,87 mmol). Po promíchání, které probíhalo po dobu asi jedné minuty, bylo přidáno 4,11 gramu $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (95%, 17,1 mmol) a 1,97 gramu TiCl_4 (10,4 mmol). Tato nádoba byla potom umístěna do olejové lázně o teplotě 100 až 110 °C načež byla tato směs promíchávána po dobu 30 minut a potom byla přidána směs obsahující 4,0 mililitry EtOH (3,14 gramu, 68,2 mmol) a 2,0 mililitry BuOH (1,61 gramu, 21,3 mmol). Původní podíl pevných látek se nejdříve shlukl, ale potom se tento podíl, s tím jak se začaly granule rozpouštět, rychle dispergoval a vznikla homogenní suspenze. Tato suspenze byla potom promíchávána po dobu další jedné hodiny rychlostí 540 otáček za minutu, dokud nebylo pozorováno, že se všechny granulovaný materiál nerozpustil a dokud neměla získaná suspenze vzhled zakaleného roztoku. Uzávěr nádoby byl potom odstraněn, přičemž byl zaveden opatrným způsobem proud dusíku a tento proud byl udržován po dobu jedné hodiny (přitom se odstranilo 6 až 8% rozpouštědla). Takto získaná suspenze byla potom zfiltrována za tepla, načež byl podíl pevných látek promyt dvakrát hexanem a potom byl tento podíl usušen pod proudem dusíku, přičemž tímto způsobem bylo získáno 8,05 gramu bílého prášku sestávajícího z kulovitých částic o stejnoměrné velikosti.

Postup přípravy polymerizačního prokatalyzátoru (halogenace):

Podle tohoto postupu bylo 2,25 gramu prokatalytického prekurzoru obsahujícího hořčík a titan, připraveného shora popsáným způsobem, suspendováno ve 20 mililitrech hexanu. K této suspenzi bylo přidáno 9 mililitrů 25% roztoku diethylaluminiumchloridu (DEAC) v toluenu během intervalu 3 minut až tato suspenze změnila zabarvení na šedé. Po promíchání, které trvalo po dobu 30 minut, byla tato suspenze zfiltrována. Podíl pevných látek byl potom promyt dvakrát hexanem a usušen pod proudem dusíku, přičemž tímto způsobem byl získán prášek. Tento prášek byl potom suspendován ve 20 mililitrech hexanu a potom byl přidán během intervalu 2 minut 25% roztok ethylaluminiumdichloridu (EADC) v toluenu. Zabarvení této suspenze se potom změnilo na hnědé. Po 10 minutách, během kterých byla tato směs občas promíchána, byla tato směs zfiltrována. Podíl pevných látek byl potom promyt dvakrát hexanem a potom byl usušen pod proudem dusíku, přičemž tímto způsobem bylo připraveno 1,90 gramu prokatalyzátoru ve formě hnědého prášku. Polymerizační vzorek byl připraven suspendováním 0,1076 gramu tohoto prokatalyzátoru ve 20 mililitrech oleje Kaydol (0,62% pevných látek).

Polymerizace v suspenzi

Do jednolitrového korozivzdorného ocelového reaktoru obsahujícího 500 mililitrů hexanu a 15 mililitrů 1-hexenu, bylo přidáno 676 standardních krychlových centimetrů vodíku (parciální tlak 21 psi, 144,8 kPa). Potom bylo s pomocí injekční stříkačky provedeno přidání triethylaluminia (0,25 mmolu 1,56 M roztoku v heptanu). Prokatalyzátor (1,8 mililitru 0,62% suspenze prokatalyzátoru v oleji Kaydol) připravený shora uvedeným způsobem byl potom nastříknut z padesátimililitrové tlakové bombičky za použití tlaku

ethyleny a asi 20 mililitrů hexanu. Po provedení polymerizace, která byla prováděna po dobu 30 minut při teplotě 85 °C, kdy byl podle potřeby přidáván ethylen, aby byl udržen celkový tlak 156 psi (1075,6 kPa), byla reakce ukončena nastříknutím 2 mililitrů isopropanolu. Rychlost úbytku katalyzátoru činila 41% za 20 minut. Získaný polymer byl před charakterizací ponechán přes noc k vysušení na vzduchu. Polymerací byly získány přibližně 203 gramy polymeru vykazujícího objemovou hustotu 0,25 g/cm³, index toku taveniny I₂ 1,69 dg/minutu a index toku taveniny I₂₁ 62,4 dg/minutu (poměr indexů toku taveniny MFR = 37).

P ř í k l a d 4

Halogenace prováděná nejdříve kontaktováním s Br₂ a potom s EADC.

Postup přípravy prekurzoru:

Podle tohoto postupu bylo použito přibližně 8,15 gramu Mg(OEt)₂ (71,2 mmolu) a 0,6 gramu ethyluhličitanu hořčíku (3,8 mmol), přičemž tyto látky byly společně smíseny se 100 gramy chlorbenzenu (90 mililitrů) v osmiuncové nádobě, načež bylo přidáno 4,11 gramu Ti(OEt)₄ (95%, 1 mmol). Po promíchání této suspenze, které bylo prováděno krátce po dobu jedné minuty, bylo přidáno, 1,97 gramu chloridu titaničitého TiCl₄ (10,4 mmol). Tato osmiuncová nádoba byla potom umístěna do olejové lázně o teplotě 100 °C, načež byla rychle přidána směs obsahující 4,0 mililitry EtOH (3,14 gramu, 68 mmol) a 1,5 mililitru BuOH (1,21 gramu, 16 mmol). Takto získaná směs byla potom promíchávána po dobu 90 minut rychlostí 440 otáček za minutu, kdy bylo pozorováno, že veškerý podíl ethoxidu hořčíku byl rozpuštěn. Uzávěr nádoby byl potom odstraněn a získaná směs byla potom promíchávána

po dobu asi 90 minut za opatrného přívodu proudu dusíku za účelem odstranění EtOH (objem klesl o asi 7%). Výsledná suspenze byla potom převedena do rukávového boxu a za tepla byla zfiltrována. Takto získaný podíl pevných látek byl potom promyt jednou chlorbenzenem a potom dvakrát hexanem, načež byl vysušen odsáváním a tímto způsobem bylo získáno asi 10,15 gramu bílého produktu ve formě stejnoměrných opakních kuličkovitých aglomerovaných útvarů o průměru asi 35 μm .

Postup přípravy polymerizačního prokatalyzátoru (halogenace):

Podle tohoto postupu bylo 2,022 gramu prekurzoru, připraveného shora popsaným způsobem, suspendováno ve 25 mililitrech hexanu, přičemž k této suspenzi byl potom přidán roztok obsahující 0,61 gramu bromu v 10 mililitrech hexanu a tímto způsobem byla získána tmavě červená suspenze, která se po promíchání, trvajícím po dobu několika minut, změnila na bezbarvou. K této suspenzi byl potom přidán toluen (15 mililitrů) za účelem rozrušení lepkavých hrudek, které se mezitím vytvořily. Po promíchání této směsi, které bylo prováděno po dobu 25 minut při teplotě místnosti, byla tato suspenze zfiltrována. Podíl pevných látek byl potom promyt dvakrát hexanem a potom byl tento podíl suspendován znovu ve 20 mililitrech hexanu. Potom bylo během intervalu asi jedné minuty přidáno 19 mililitrů 25% EADC v toluenu. Po 15 minutách (kdy bylo prováděno občasné promíchání směsi) se změnilo zabarvení této suspenze na tmavě hnědé. Takto získaná směs byla zfiltrována, přičemž podíl pevných látek byl promyt dvakrát hexanem a potom byl tento podíl usušen pod proudem dusíku. Tímto způsobem bylo získáno 1,442 gramu čokoládově hnědého prášku. Polymerizační vzorek byl

připraven suspendováním 0,111 gramu katalyzátoru ve 20 mililitrech oleje Kaydol (0,60% pevných látek).

Polymerizace

Do jednolitrového korozivzdorného ocelového reaktoru obsahujícího 500 mililitrů hexanu a 15 mililitrů 1-hexenu, bylo přidáno 664 standardních krychlových centimetrů vodíku (parciální tlak 25,6 psi, 176,5 kPa). Potom bylo s pomocí injekční stříkačky provedeno přidání triethylaluminia (0,25 mmolu 1,56 M roztoku v heptanu). Polymerizační prokatalyzátor (1,2 mililitru 0,60% suspenze) připravený shora uvedeným způsobem byl potom nastříknut z padesátimililitrové tlakové bombičky za použití tlaku ethylenu a asi 20 mililitrů hexanu. Po provedení polymerizace, která byla prováděna po dobu 30 minut při teplotě 85 °C, kdy byl podle potřeby přidáván ethylen, aby byl udržen celkový tlak 157 psi (1082,5 kPa), byla reakce ukončena nastříknutím 2 mililitrů isopropanolu. Rychlost úbytku katalyzátoru činila 0,0% za 20 minut. Získaný polymer byl před charakterizací ponechán přes noc k vysušení na vzduchu. Tímto způsobem bylo získáno 96,5 gramu polymeru vykazujícího objemovou hustotu 0,26 g/cm³, index toku taveniny I₂ 2,99 dg/minutu a index toku taveniny I₂₁ 111,7 dg/minutu (poměr indexů toku taveniny MFR = 37).

P ř í k l a d 5

Halogenace prováděná kontaktováním nejdříve s TiCl₄ a potom s DEAC a nakonec opět s TiCl₄.

Postup přípravy prekurzoru

Ve zbývajících příkladech byl použit alkoxidový

prekurzor obsahující hořčík a titan. Tato látka byla připravena stejným způsobem jako je uvedeno v provedení II v patentu Spojených států amerických č. 5,124,298 v provozu dostatečné kapacity k získáno 300 liber (136 kilogramů) granulovaného materiálu. Analýzou získaného prekurzoru byly získány následující výsledky (průměr ze dvou pokusů): 12,3% hořčíku Mg, 7,55% titanu Ti, 60,3% OEt⁻, 0,93% o-kresolu (Cl = 11,5% z rovnováhy nábojů).

Postup přípravy polymerizačního prokatalyzátoru (halogenace):

Prekurzor připravený shora uvedeným postupem (5,00 gramů, 7,7 mmol Ti) byl podle tohoto postupu promícháván s roztokem obsahujícím TiCl₄ (16,9 gramu, 89 mmol) ve 152 gramech chlorbenzenu. Po 30 minutách byla tato směs zfiltrována a podíl pevných látek byl promyt chlorbenzenem. Tento podíl pevných látek byl potom promícháván s roztokem obsahujícím 42,97 gramu 25% DEAC v toluenu (89 mmol) v 77,54 gramech toluenu. Po 30 minutách byla takto získaná směs zfiltrována a získaný podíl pevných látek byl potom promyt nejdříve toluenem a potom chlorbenzenem. Takto získaná tmavě hnědá sraženina byla potom promíchána v roztoku obsahujícím 16,9 gramu TiCl₄ (89 mmol) ve 152,1 gramech chlorbenzenu. Po 30 minutách byla takto získaná směs zfiltrována a podíl pevných látek byl promyt dvakrát isooktanem, načež byl tento podíl usušen pod proudem dusíku. Výsledkem tohoto postupu bylo 7,68 gramu tmavě hnědého prášku. Analýzou tohoto produktu bylo zjištěno 15,17% titanu Ti, 7,59% hořčíku Mg, 3,1% hliníku Al, 63,45% chloru Cl.

P ř í k l a d 6

Halogenace prováděná nejdříve kontaktováním s horkým

$\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$ a potom s EADC.

*Postup přípravy polymerizačního prokatalyzátoru
(halogenace):*

Podle tohoto provedení byl použit ocelový korozivzdorný reaktor/filtrační nádoba o objemu 10 galonů (37,85 litru), do kterého bylo přidáno 1490 gramu prekurzoru připraveného postupem podle příkladu 5, viz výše, společně se 6,0 kilogramy hexanu. Potom byl přidán roztok obsahující 2235 gramů SiCl_4 a 1117 gramů TiCl_4 v 6 kilogramech toluenu takovou rychlostí aby byla udržena reakční teplota v rozmezí od 25 do 30 °C (15 až 20 minut). Takto získaná suspenze byla potom zahřáta na teplotu 60 °C a potom byla promíchávána po dobu 30 minut a nakonec byla zfiltrována za pomoci zabudované vnitřní filtrační desky. Podíl pevných látek byl promyt opětným suspendováním ve směsi hexanu a toluenu v poměru 50/50, přičemž tento pevný podíl byl potom oddělen filtrací. Podobným způsobem byl tento podíl pevných látek potom promyt dvakrát hexanem a usušen pod proudem dusíku.

Podíl pevných látek byl potom opětně suspendován do 5 kilogramů isopentanu, načež byl přidán roztok obsahující 1531 gramů EADC v 4,16 kilogramu toluenu plus 2,89 kilogramu hexanu a rychlost přidávání byla taková, aby byla teplota udržena v rozmezí od 25 do 30 °C (časový interval 15 až 20 minut). Po promíchání, které bylo prováděno po dobu 30 minut při teplotě 25 °C byla tato suspenze zfiltrována. Podíl pevných látek byl promyt jednou směsí hexanu a toluenu v poměru 50/50 a potom dvakrát hexanem, načež byl tento podíl sušen po dobu přes noc proudem dusíku. Výtěžek tohoto postupu byl 767 gramů světle hnědého prášku. Analýzou tohoto produktu byly zjištěny následující hodnoty: 13,0% hořčíku

Mg, 1,96% titanu Ti, 5,53% hliníku Al, 61,7% chloru Cl.

Polymerizace

Do jednolitrového korozivzdorného ocelového reaktoru obsahujícího 500 mililitrů hexanu a 15 mililitrů 1-hexenu bylo přidáno 334 standardních krychlových centimetrů vodíku (parciální tlak 15,5 psi, 106,9 kPa). Potom bylo s pomocí injekční stříkačky provedeno přidání triethylaluminia (0,312 mmolu 1,56 M roztoku v heptanu). Polymerizační prokatalyzátor (1,0 mililitr 0,60% suspenze) připravený shora uvedeným způsobem byl potom nastříknut z padesátimililitrové tlakové bombičky za použití tlaku ethylenu a asi 20 mililitrů hexanu. Po provedení polymerizace, která byla prováděna po dobu 30 minut při teplotě 85 °C, kdy byl podle potřeby přidáván ethylen, aby byl udržen celkový tlak 156 psi (1075,6 kPa), byla reakce ukončena nastříknutím 2 mililitrů isopropanolu. Rychlost úbytku katalyzátoru činila 11,5% za 20 minut. Získaný polymer byl před charakterizací ponechán přes noc k vysušení na vzduchu. Tímto způsobem bylo získáno 142,8 gramu polymeru vykazujícího objemovou hustotu 0,285 g/cm³, index toku taveniny I₂ 0,246 dg/minutu a index toku taveniny I₂₁ 9,65 dg/minutu (poměr indexů toku taveniny MFR = 39).

P ř í k l a d 7

Halogenace provedená kontaktováním nejdříve s SiCl₄/TiCl₄ a potom EADC/BCl₃.

Postup přípravy polymerizačního prokatalyzátoru (halogenace):

Podle tohoto provedení byl použit ocelový

korozivzdorný reaktor/filtrační nádoba o objemu 10 galonů (37,85 litru), do kterého bylo přidáno 1892 gramů prekursoru připraveného postupem podle příkladu 5, viz výše, společně se 3,5 kilogramy hexanu. Potom byl přidán roztok obsahující 3,9 kilogramů SiCl_4 a 713 gramů TiCl_4 v 6,6 kilogramu toluenu takovou rychlostí aby byla udržena reakční teplota v rozmezí od 25 do 30 °C (15 až 20 minut). Takto získaná suspenze byla potom promíchávána po dobu 30 minut a potom byla zfiltrována za pomoci zabudované vnitřní filtrační desky. Podíl pevných látek byl promyt opětným suspendováním v 15 kilogramech směsi hexanu a toluenu v poměru 50/50, přičemž tento pevný podíl byl potom oddělen filtrací. Podobným způsobem byl tento podíl pevných látek potom promyt dvakrát hexanem a usušen pod proudem dusíku. Tímto způsobem bylo získáno 2472 gramů žlutého prášku. Analýzou takto získaného produktu byly zjištěny následující hodnoty: 10,7% hořčíku Mg, 9,82% titanu Ti, 36,2% chloru Cl.

Do uvedeného ocelového korozivzdorného reaktoru/filtrační nádoby o objemu 10 galonů (37,85 litru) bylo potom opětně vloženo 1302 gramů uvedeného žlutého prášku společně s 5 kilogramy hexanu. Potom bylo přidáno 7291 gramů 25% roztoku obsahujícího EADC v toluenu, přičemž rychlost přidávání byla taková, aby byla udržena teplota v rozmezí od 25 do 30 °C (15 minut). Potom bylo přidáno ve formě jednorázového přídatku 1175 gramů 1 M roztoku BCl_3 v heptanu. Po promíchání této směsi, které bylo prováděno po dobu 30 minut při teplotě 25 °C, byla získaná suspenze zfiltrována. Podíl pevných látek byl potom promyt jednou směsí hexanu a toluenu v poměru 50/50 a potom dvakrát hexanem, načež byl tento podíl sušen po dobu přes noc pod proudem dusíku. Výtěžek prokatalyzátoru byl asi 1068 gramů tmavě hnědého prášku, který byl potom analyzován a zjištěny

byly následující hodnoty: 10,7% hořčíku Mg, 9,62% titanu Ti, 2,38% hliníku Al, 56,7% chloru Cl. Polymerizační vzorek byl připraven suspendováním 0,100 gramu prášku ve 20 mililitrech minerálního oleje Kaydol.

Polymerizace

Do jednolitrového korozivzdorného ocelového reaktoru obsahujícího 500 mililitrů hexanu a 15 mililitrů 1-hexenu bylo přidáno 340 standardních krychlových centimetrů vodíku (parciální tlak 12,8 psi, 88,2 kPa). Potom bylo s pomocí injekční stříkačky provedeno přidání triethylaluminia (0,312 mmolu 1,56 M roztoku v heptanu). Polymerizační prokatalyzátor (1,0 mililitr 0,60% suspenze) připravený shora uvedeným způsobem byl potom nastříknut z padesátimililitrové tlakové bombičky za použití tlaku ethylenu a asi 20 mililitrů hexanu. Po provedení polymerizace, která byla prováděna po dobu 30 minut při teplotě 85 °C, kdy byl podle potřeby přidáván ethylen, aby byl udržen celkový tlak 155 psi (1068,7 kPa), byla reakce ukončena nastříknutím 2 mililitrů isopropanolu. Rychlost úbytku katalyzátoru činila 6,3% za 20 minut. Získaný polymer byl před charakterizací ponechán přes noc k vysušení na vzduchu. Tímto způsobem bylo získáno 149,6 gramu polymeru vykazujícího objemovou hustotu 0,30 g/cm³, index toku taveniny I₂ 0,196 dg/minutu a index toku taveniny I₂₁ 8,96 dg/minutu (poměr indexů toku taveniny MFR = 46).

Ze shora uvedeného popisu a příkladů je zřejmé, že prekurzory obsahující hořčík a přechodný kov je možno halogenovat mnoha různými metodami, přičemž se připraví vysoce aktivní (účinné) polymerizační prokatalyzátory. Kromě toho je třeba uvést, že úpravou podmínek a parametrů

jednotlivé halogenace je možno vyrobit prokatalyzátory, které jsou specificky přizpůsobené požadovaným vlastnostem a určené k výrobě:

(a) katalyzátoru, který má proměnlivé rychlosti rozkladu, a

(b) polymeru, který má požadovanou upravenou distribuci molekulové hmotnosti.

Z výše uvedeného popisu a praktického návodu může být každý odborník pracující v daném oboru schopen upravit polymerizační prokatalyzátory tak, aby bylo s jejich použitím možno vyrobit různé katalyzátory o proměnlivé rychlosti rozkladu a polymery, které mají různé rozdělení molekulových hmotností.

Výše uvedené příklady provedení podle vynálezu rovněž poskytují polymerizační prokatalyzátory, které si zachovávají vynikající morfologii prekurzoru, aby tak bylo možno vyrobit polymer, který má mnohem menší podíl jemných složek, a rovněž tak vysokou objemovou hustotu a nižší podíl látek rozpustných v xylenu. Kromě toho je halogenační postup podle předmětného vynálezu účinný při přípravě polymerizačních prokatalyzátorů, pomocí kterých je možno polymerizovat ethylen a propylen ve vysokém výtěžku.

I když byl předmětný vynález podrobně popsán s důrazem na zvláště výhodná provedení, každému odborníkovi pracujícímu v dané oblasti techniky bude zřejmé, že v rámci vynálezu je možné realizovat různé modifikace bez odchýlení se od principu a rozsahu vynálezu. Plná znění všech dokumentů uvedených v tomto textu byla zmíněna jako odkazové materiály.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby prokatalyzátoru pro polymerizaci olefinů, **vyznačující se tím, že zahrnuje:**

přípravu prekurzoru obsahujícího komplex hořčíku, přechodného kovu a alkoxidu,

kontaktování tohoto prekurzoru alkoxidového komplexu obsahujícího hořčík a přechodný kov s halogenačním činidlem vybraným ze skupiny zahrnující alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 , SiX_4 , BX_3 a Br_2 , za vzniku pevného prokatalyzátoru, přičemž halogenid a X v každém jednotlivém případě znamenají halogen, a v případě, že se jako halogenačního činidla použije alkylaluminiumhalogenid, TiX_4 , SiX_4 a Br_2 , potom se tyto látky použijí společně nebo v kombinaci ve vícestupňové halogenaci, a

oddělení pevného prokatalyzátoru z této suspenze.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že se provádí s podmínkou, že jestliže se použije jako halogenačního činidla TiX_4 nebo SiX_4 , potom jsou tyto látky použity ve vícestupňovém halogenačním postupu, kde v jednom z halogenačních stupňů se použije odlišné halogenační činidlo.**

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že halogenační činidlo je vybráno ze skupiny zahrnující ethylaluminiumdichlorid (EADC), diethylaluminiumchlorid (DEAC), diethylaluminiumbromid, propylaluminiumdibromid, dibutylaluminiumchlorid, methylaluminiumdibromid, $TiCl_4$, $SiCl_4$, BCl_3 a Br_2 .**

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že**

přechodný kov je vybrán ze skupiny zahrnující titan, zirkonium, hafnium, chrom, železo a vanad.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že přechodným kovem je titan.

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že kontaktování prekursoru alkoxidového komplexu obsahujícího hořčík a přechodný kov s halogenačním činidlem se provádí postupem vybraným ze souboru zahrnujícího:

(a) dva následně prováděné procesy kontaktování za použití EADC,

(b) proces kontaktování s EASC, po kterém následuje proces kontaktování s EADC,

(c) proces kontaktování s TiCl_4 , po kterém následuje proces kontaktování s EADC,

(d) proces kontaktování s BCl_3 ,

(e) proces kontaktování s SiCl_4 , pro kterém následuje proces kontaktování s EADC,

(f) proces kontaktování se směsným činidlem $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$, po kterém následuje proces kontaktování s EADC,

(g) proces kontaktování s SiCl_4 , po kterém následuje proces kontaktování se směsným činidlem EADC/ BCl_3 , a

(h) proces kontaktování s Br_2 , po kterém následuje proces kontaktování s EADC.

7. Polymerizační prokatalyzátor připravený postupem podle metody nárokované v nároku 1.

8. Způsob polymerizace olefinu vyznačující se tím, že zahrnuje kontaktování přinejmenším jednoho olefinu v přítomnosti polymerizačního prokatalyzátoru podle nároku 7, organické sloučeniny hliníku a případně činidla pro



kontrolování selektivity.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že se olefin zvolí ze skupiny zahrnující ethylen, propylen a butylen.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všeťčka