

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

269 970

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 4/64

(21) PV 5017-85.L

(22) Přihlášeno 04 07 85

(30) Právo přednosti od 06 07 84 JP (140322)

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 19 02 91

(72) Autor vynálezu

AKIHIRO SATO, MASAMI TACHIBANA, ICHIHARA-
SHI, HIROSHI SHIMIZU, KIMITSUGUN, TOSHI-
HIRO UWAI, ICHIHARASHI, CHIBAKEN (JP)

(73) Majitel patentu

CHISSO CORPORATION, KITAKU
OSAKA (JP)

(54)

Způsob výroby pevné složky katalyzátoru
pro polymeraci α -olefinů

(57) Řešení se týká způsobu výroby pevné složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů o středním průměru částic 2 až 10 mikrometrů a kulovitým tvaru reakcí chloridu titaničitého, reakčního produktu organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a popřípadě akceptoru elektronů, při němž se uvede do reakce chlorid titaničitý s reakčním produktem (I) organohlinité sloučeniny A_1 s donorem elektronů B za energetického míchání, definovaného prostoro-
rovým výkonem $0,30 \text{ kW/m}^3$ a hodnotou poměru $(B/D)^{1,2} \times nB$ alespoň 0,15, kde B znamená šířku (m) narážek, D znamená průměr (m) reakční nádoby a nB znamená počet narážek, načež se takto získaný pevný produkt (II) uvede do reakce s donorem elektronů (B_2) a akceptorem elektronů E.

Vynález se týká způsobu výroby pevné složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů.

Způsobem podle vynálezu je možno získat práškový α -olefinový polymer s dobrou dispersibilitou přísad.

α -olefinové polymery jsou užívány k nejrůznějším účelům. Z uvedených polymerů je široce užíván zejména krystalický polypropylen ve formě folií vzhledem ke svým velmi dobrým mechanickým a optickým vlastnostem, vzhledem ke své malé toxicitě, vzhledem k tomu, že nemá žádný nepříjemný zápach a podobně. V případě, že polypropylenové folie mají některé nevhodné vlastnosti, například nedostatečnou pevnost nebo malou průhlednost, přidávají se k polypropylenu často práškované přísady, aby se tyto fyzikální vlastnosti povrchu polypropylenového filmu a jeho pevnost.

Střední průměr částic práškovaných přísad se pohybuje obvykle v blízkosti 20 mikrometrů až 0,005 mikrometrů, přičemž čím menší jsou částice, tím lepších výsledků se obvykle dosahuje. Tvar a rozměry částic určují, zda dispergovatelnost těchto práškovaných přísad v α -olefinových polymerech je dobrá.

Čím více se blíží tvar částic polymeru kulovitěmu tvaru a čím menší je rozmezí různých průměrů částic, tím horší je dispergovatelnost přísady. V případě, že dispergovatelnost práškovaných přísad ve směsi, tvořené polymerním práškem a práškovanou přísadou je špatná, je disperze heterogenní nebo dochází k částečnému shlukování částic přísady, čímž vznikají následující problémy při tváření folií z uvedeného materiálu.

- 1) Nepravidelnost malých výstupků a malých prohlubenin ve folii, která z tohoto důvodu nemá stejnoměrnou tloušťku,
- 2) zhoršený vzhled a zhoršená průhlednost folie, která je způsobena nestejnou disperzí svrchu uvedených přísad,
- 3) vznik "rybích očí", tj. lesklejších okrouhlých míst a
- 4) nedostatečná pevnost, která je způsobena nedostatečnou účinností přísad v některých místech takto vyrobené folie.

Svrchu uvedené problémy jsou technické problémy, k nimž dochází právě proto, že se podařilo dosáhnout z jiného pohledu zlepšeného tvaru a distribuce částic polymerního prášku.

Již dříve byly navrhovány způsoby výroby α -olefinových polymerů, jejichž částice měly malý střední průměr a poměrně malou distribuci velikosti částic, jak bylo uvedeno například v uveřejněné japonské přihlášce č. Sho 56-119,707/1981 a Sho 56-120,712/1981. Katalyzátory, které byly užity při uvedených polymeračních postupech, měly značně zlepšenou schopnost skladování a dobrou stálost za tepla při vysoké účinnosti katalyzátoru, výsledné polymery pak měly vysokou aypnou hmotnost a byly vysoce krystalické. Protože částice polymeru měly kulovitý tvar, byla zlepšena jak skladovatelnost výsledného produktu, tak jeho manipulace a způsob výroby tohoto produktu byl rovněž usnadněn.

Jak již bylo uvedeno, tvar částic tohoto polymeru při použití uvedených katalyzátorů přinesl s sebou nový problém zhoršené dispergovatelnosti práškových přísad, jak bylo rovněž uvedeno svrchu.

Ve svrchu uvedených zveřejněných patentových přihláškách se uvádí, že střední průměr částic výsledného polymerního prášku se pohybuje v rozmezí 200 až 500 mikrometrů, tvar částic je přibližně kulovitý a obsah jemných částic je nízký. Tím vzniká problém při nutnosti stejnoměrného rozptýlení přísad při běžném mísení do uvedeného polymeru.

Jedním způsobem, kterým by bylo možno zlepšit dispergovatelnost práškových přísad v polymerních práscích, je způsob, který by začlenil poměrně velké množství jemných částic do matrice polymerního prášku. Aby bylo možno zlepšit dispergovatelnost, je však zapotřebí začlenit polymerní částice o velikosti 50 mikrometrů v množství 20 % hmotnosti nebo ve vyšším množství. V případě takového polymeru s velmi malými částicemi však vznikají velké nevýhody při zacházení s polymerem, protože polymer tohoto typu se v průběhu sušení spéká a mimoto způsobuje velkou prašnost.

Na druhé straně by bylo zapotřebí užít pevného katalyzátoru, který by zajistil produkci polymeru s takto jemnými částicemi, což by znamenalo snížit průměr částic i v tomto pevném katalyzátoru. Katalyzátor tohoto typu se však velmi obtížně vyrábí. Katalyzátor s tak jemnými částicemi se v průběhu výroby, zejména při promývání a sušení ztrácí, což má za následek snížení výtěžku nebo snížení výkonu zařízení. Dále vzhledem k tomu, že katalyzátor se skládá z velmi jemných částic, může dojít k abnormálnímu průběhu reakce v průběhu času, takže může vznikat jako vedlejší produkt při výrobě polymeru ještě určitý podíl ataktického polymeru, který může být poměrně vysoký.

V poslední době bylo vyvinuto velké úsilí za účelem nalezení pevného katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů, při jehož použití by bylo možno vyřešit různé svrchu uvedené problémy. Výsledkem těchto snah bylo zjištění, že v případě, že se chlorid titaničitý redukuje působením redukčního činidla, které obsahuje specifické organohlinité složky, vzniká pevný meziprodukt při dostatečně energickém míchání, načež po určitém dalším zpracování je možno získat pevný katalyzátor pro polymeraci α -olefinů s průměrnou velikostí částic 2 až 10 mikrometrů a s kulovitým tvarem. Použitím tohoto katalyzátoru je možno vyřešit různé svrchu uvedené problémy.

Předmětem vynálezu je způsob výroby pevné složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů o středním průměru částic 2 až 10 mikrometrů a kulovitým tvarem reakcí chloridu titaničitého, reakčního produktu organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a popřípadě akceptoru elektronů, vyznačující se tím, že se uvede do reakce chlorid titaničitý s reakčním produktem I organohlinité sloučeniny A_1 s donorem elektronů B za energického míchání, definovaného prostorovým výkonem $0,30 \text{ kW/m}^3$ a hodnotou poměru $(B/D)^{1,2} \times nB$ alespoň 0,15, kde B znamená šířku (m) narážek, D znamená průměr (m) reakční nádoby a nB znamená počet narážek, načež se takto získaný pevný produkt II uvede do reakce s donorem elektronů a akceptorem elektronů E.

Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu se užije reakční produkt I, získaný reakcí 1 mol organohlinité sloučeniny A_1 s 1 až 4 mol donoru elektronů B v rozpouštědle při teplotě -10 až $+50$ °C v době 30 sekund až 5 hodin.

V dalším výhodném provedení způsobu podle vynálezu se užije pevného produktu II, získaného reakcí chloridu titaničitého s reakčním produktem I, přičemž poměr atomů hliníku v reakčním produktu I k atomům titanu v chloridu titaničitém je 0,05 až 1,0 a reakce se provádí při teplotě 0 až 200 °C po dobu 5 minut až 8 hodin.

Při provádění způsobu podle vynálezu se nejprve chlorid titaničitý redukuje reakčním produktem I, který bude dále popsán za vzniku pevného produktu II. Reakční produkt I se získá reakcí organohlinité sloučeniny A_1 s donorem elektronů B_1 (detaily a příklady sloučenin A_1 a B_1 budou uvedeny dále) za následujících podmínek:

Svrchu uvedené dvě sloučeniny se uvedou do reakce v rozpouštědle D při teplotě -10 až +50 °C na 30 sekund až 5 hodin, poměr množství těchto látek je s výhodou 1 až 4 moly donoru elektronů a 0,5 až 2 litry rozpouštědla, vztaheno na 1 mol organohlinité sloučeniny. Reakce takto získaného reakčního produktu I s chloridem titaničtým se provádí při teplotě 0 až 200 °C, s výhodou 10 až 90 °C po dobu 5 minut až 8 hodin za energického míchání. Podíl reakčního produktu I k chloridu titaničitému je možno vyjádřit jako poměr atomu hliníku k počtu atomu titanu, který se pohybuje v rozmezí 0,05 až 1,0, s výhodou 0,06 až 0,2.

Reakce chloridu titaničitého s reakčním produktem I organohlinité sloučeniny A_1 s donorem elektronů B se provádí za energického míchání, definovaného hodnotou poměru $(B/D)^{1,2} \times nB$, kde B znamená šířku (m) narážek, D znamená průměr (m) reakční nádoby a nB znamená počet narážek, a prostorovým výkonem 0,30 kW/m³.

V případě, že prostorový výkon je nižší než 0,30 kW/m³ nebo v případě, že uvedený poměr je nižší než 0,15, je nemožné získat pevný katalyzátor se svrchu uvedeným středním průměrem částic a se svrchu uvedeným tvarem. Horní hranice hodnot prostorového výkonu a uvedeného poměru nejsou přesně ohraničeny, avšak i když se tyto hodnoty podstatně zvýší, není to již spojeno s velkým zlepšením a je to proto neohospodárné.

Reakce chloridu titaničitého s reakčním produktem I dává vznik pevnému produktu II. Po ukončení reakce se produkt izoluje odfiltrováním nebo slitím při teplotě 50 °C nebo vyšší a pak se produkt opakovaně promývá rozpouštědlem při teplotě 30 °C nebo při vyšší teplotě. Výsledný pevný produkt II se pak uvede do reakce s donorem elektronů B_2 a akceptorem elektronů E. Při této reakci poskytuje použití rozpouštědla, například alifatického uhlovodíku velmi dobré výsledky. Podíl výchozích látek se s výhodou pohybuje v rozmezí 50 až 200 g složky B_2 , 20 až 500 g složky B a 100 až 1000 ml rozpouštědla na 100 g pevného produktu II, reakční teplota se pohybuje v rozmezí 50 až 100 °C a doba v rozmezí 5 minut až 5 hodin.

Po ukončení reakce se výsledný produkt oddělí filtrací nebo slitím a pak se opakovaně promyje rozpouštědlem, čímž se získá pevný katalyzátor, který se pak suší a tak se získá v pevné formě nebo se použije ve formě suspenze v rozpouštědle.

Takto získaný pevný katalyzátor sestává z chloridu titaničitého, který obsahuje titan a chlor jako účinné složky a je tvořen jemnými kulovitými částicemi se středním průměrem částí 2 až 10 mikrometrů, s velmi úzkým rozmezím distribuce velikosti částic, s difrakční čarou, která odpovídá vzdálenosti mezi mřížkami 0,48 až 0,51 nm při použití rentgenova záření, při čemž jeho specifický povrch je 100 m²/g, nebo vyšší.

Katalyzátor pro polymeraci α -olefinů obsahuje svrchu uvedenou pevnou složku a organohlinitou sloučeninu jako hlavní složku. Příkladem katalyzátorů mohou být následující katalyzátory 1 až 4.

- 1) Katalyzátor, získaný smísením pevné složky katalyzátoru s organohlinitou sloučeninou A_2 s následnou reakcí α -olefinů F_1 se svrchu uvedenou směsí k dosažení předběžné aktivace,
- 2) katalyzátor, získaný smísením pevné katalytické složky, organohlinité sloučeniny A_2 a donoru elektronů B_3 s následnou reakcí α -olefinů F_1 s uvedenou směsí k dosažení předběžné aktivace,
- 3) předem aktivovaný katalyzátor, který se získá přidáním donoru elektronů B_4 po provedení postupu podle odstavce 1) nebo 2) a
- 4) předem aktivovaný katalyzátor, který se získá přidáním reakčního produktu G donoru elektronů B_4 s organohlinitou sloučeninou A_3 po provedení odstavce 1) nebo 2).

Podíly materiálů, použité při svrchu uvedené předběžné aktivaci jsou 0,1 až 10 g organohlinité sloučeniny A_2 , 0 až 5 litrů rozpouštědla, 0,001 až 1,0 g donoru elektronů B_3 , 0,05 až 3000 g α -olefinů F_1 a 0,01 až 5,0 g donoru elektronů B_4 a 0,02 až 15 g reakčního produktu G, vztaheno vždy na 1 g pevného katalyzátoru. Pokud jde o podmínky výroby reakčního produktu G, uvádí se do reakce 0,01 až 5,0 g donoru elektronů B_4 s 0,01 až 10 g organohlinité sloučeniny A_3 v 10 až 10 000 g rozpouštědla při teplotě 0 až 100 °C po dobu 1 minuta až 20 hodin.

Reakci α -olefinu F_1 se směsí pevného katalyzátoru s organohlinitou sloučeninou je možno provádět také v alifatickém uhlovodíku, nebo je možné α -olefin uvést do reakce s uvedeným katalyzátorem v plynné fázi. Reakce α -olefinu F_1 se provádí při teplotě 0 až 100 °C, s výhodou 10 až 80 °C po dobu 1 minuta až 20 hodin. Příkladem α -olefinu F_1 , použitého pro předběžnou aktivaci může být ethylen, propylen, buten-1, hexen-1, hepten-1, 4-methylpenten-1, 2-methylpenten-1 a 3-methylbuten-1. Místo α -olefinu F_1 je také možno použít styren. Tyto α -olefiny nebo styren mohou být použity jednotlivě nebo v jakékoliv směsi, nebo může jít o α -olefiny, které budou polymerovány, mohou však být užity i sloučeniny odlišné. Katalyzátor je možno zbavit po předběžné aktivaci rozpouštědla, organohlinité sloučeniny a nezreagovaného α -olefinu filtrací nebo destilací za sníženého tlaku, čímž se získá suchý prášek, který je pak možno užít k polymeraci α -olefinů nebo je možno jej zředit rozpouštědlem, v tomto případě se však neprovádí svrchu uvedená filtrace ani destilace.

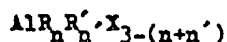
Takto získaný katalyzátor pro polymeraci α -olefinů je možno použít k polymeraci beze změny fáze v průběhu této polymerace, například pro polymeraci v suspenzi, polymeraci v pevném stavu nebo polymeraci α -olefinů v plynné fázi, jakož i pro polymeraci, při níž ke změně fáze dochází, jako je tomu například při polymeraci v pevné formě, následované polymeraci v plynné fázi nebo při polymeraci v suspenzi, následované polymerací v plynné fázi.

Příkladem α -olefinů, pro které je možno použít katalyzátor pro polymeraci α -olefinů podle vynálezu mohou být monoolefiny s lineárním řetězcem jako jsou ethylen, propylen, buten-1, hexen-1, okten-1 a podobně a monoolefiny s rozvětveným řetězcem, například 4-methylpenten-1, 2-methylpenten-1, 3-methylbuten-1 a podobně. Katalyzátor může být užit také pro polymeraci styrenu. Svrchu uvedené monomery je možno užit jak pro homopolymeraci, tak pro kopolymeraci, například pro binární kopolymeraci například ethylen a propylen, ethylen a buten-1, propylen a buten-1, a pod. a mimo to pro ternární kopolymeraci například směsi ethylen, propylen a buten-1.

Podmínky kopolymerace jsou stejné jako v případě, že je užit jiný katalyzátor pro polymeraci α -olefinů. Takto získaný α -olefinový polymer má tu vlastnost, že procento ataktického polymeru, přítomného jako vedlejší produkt je nízké, sypná hmotnost je vysoká a při smísení s práškovou přísadou je dispergovatelnost této přísady dobrá.

Práškové přísady mají obvykle střední průměr částic 20 až 0,005 mikrometrů a teplotu tání 250 °C nebo vyšší. Příkladem této přísady může být oxid křemičitý, mastek, kaolin, sericit a podobně, jde o známá činidla při výrobě filmů nebo folií z α -olefinů. Dále může jít o hydrotalcit a další přísady, které se užívají jako neutralizační činidla a o p.t.butylbenzoát hliníku, který se užívá jako nukleační činidlo.

Organohlinité sloučeniny, které se užívají při výrobě katalyzátoru je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

R a R' znamenají zbytek uhlovodíku, například alkyl, aryl, alkylaryl, cykloalkyl nebo alkoxy skupinu,

X znamená atom halogenu, a to fluoru, chloru, bromu nebo jodu a

n a n' znamenají číslo, které odpovídá vztahu

$$0 < n + n' \leq 3.$$

Konkrétní příklady organohlinitých sloučenin mohou být trialkylhlinité sloučeniny, například trimethylaluminium, triethylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-n-butylaluminium, tri-iso-butylaluminium, tri-n-hexylaluminium, tri-isohexylaluminium, tri-2-methylpentylaluminium, tri-n-oktylaluminium, tri-n-decylaluminium a podobně, dále dialkylaluminiummonohalogenidy, například diethylaluminiummonochlorid, di-n-propylaluminiummonochlorid, di-iso-butylaluminiummonochlorid, diethylaluminiummonofluorid, diethylaluminiummonobromid, diethylaluminiummonojodid a podobně, dále alkylaluminiumhydridy, například diethylaluminiumhydrid, dibutylaluminiumhydrid, dále alkylaluminiumseskvihalogenidy nebo dihalogenidy, jako methylaluminiumseskvichlorid, isobutylaluminiumdichlorid, a podobně. Mimoto je také možno užit alkoxyalkylhlinité sloučeniny, například monoethoxydiethylaluminium a diethoxymonoethylaluminium. Tyto organohlinité sloučeniny je možno užit také ve směsi dvou nebo většího počtu sloučenin. Organohlinité sloučeniny A_1 , které se mísí s reakčním produktem I, organohlinité sloučeniny A_2 , které se mísí s pevnou složkou katalyzátoru a organohlinité sloučeniny

A_3 , které se mísí s donorem elektronů B_4 mohou být stejné nebo různé.

Donory elektronů B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , které se užívají při provádění způsobu podle vynálezu jsou organické nebo anorganické sloučeniny, které obsahují alespoň jeden atom kyslíku, dusíku, síry a fosforu, jde tedy například o ethery, alkoholy, estery, aldehydy, alifatické kyseliny, ketony, nitrily, aminy, amidy, deriváty močoviny nebo thiomčoviny, isokyanáty, azosloučeniny, fosfony, fosfity, fosfinity, karbonylsulfidy, hydrogensulfidy, thioethery, thioalkoholy a podobně. Konkrétními příklady mohou být ethery, například diethylether, di-n-propylether, di-isopropylether, methyl-n-butylether, methyl-terc.butylether, ethyl-n-propylether, di-n-butylether, di-n-pentylether, di-2-methylbutylether, di-3-methylbutylether, methyl-n-amylether, methyl-isoamylether, ethyl-n-amylether, ethylneopentylether, di-n-hexylether, di-isohexylether, ethyl-n-hexylether, ethyl- α -methylhexylether, di-n-oktylether, di-isooktylether, di-n-dodecylether, difenylether, ethylenglykoldimethylether, diethylenglykoldimethylether, triethylenglykoldimethylether, tetraethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran a podobně, dále alkoholy, například methanol, ethanol, propanol, butanol, n-amylalkohol, isoamylalkohol, 2-methylbutanol, he-xanol, oktanol a podobně, fenoly, například fenol, kresol, xlenol, ethylfenol, naftol a podobně, estery, například methylmethakrylát, ethylacetát, butylaravenčan, amylacetát, vinylbutyrát, vinylacetát, ethylbenzoát, propylbenzoát, butylbenzoát, oktylbenzoát, 2-ethylhexylbenzoát, methyltoluylát, ethyltoluylát, 2-ethylhexyltoluylát, methylanisát, ethylanisát, propylanisát, ethylcinnamát, methylcinnamát, methylnaftalát, ethylnaftalát, propylnaftalát, butylnaftalát, 2-ethylhexylnaftalát, ethylfenylacetát a podobně, aldehydy, například acetaldehyd, benzaldehyd a podobně, alifatické kyseliny, například kyselina mravenčí, octová, propionová, mäselná, šťavelová, jantarová, akrylová, maleinová a podobně, aromatické kyseliny, například kyselina benzoová a podobně, ketony, například methylethylketon, methylisobutylketon, benzofenon a podobně, nitrily, například acetonitril, butyronitril a podobně, aminy, například methylamin, diethylamin, tributylamin, triethanolamin, β -(N,N-dimethylamino)ethanol, pyridin, chinolin, α -pikolin, 2,4,6-trimethylpyridin, N,N,N', N'-tetramethylhexaethylendiamin, anilin, dimethylanilin a podobně, amidy, například formamid, triamid kyseliny hexamethylfosforečné, triamid kyseliny N,N,N', N'-pentamethyl-N'- β -dimethylaminomethylfosforečnan, amid kyseliny oktamethylpyrofosforečné a podobně, deriváty močoviny, například N,N,N', N'-tetramethylmočoviny a podobně, isokyanátu, například fenylisokyanát, toluylisokyanát a podobně, azosloučeniny, například azobenzen, azotoluen a podobně, fosfiny, například ethylfosfin, triethylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-n-oktylfosfin, trifenylfosfin, trifenylfosfinoxid a podobně, fosfity, například dimethylfosfit, di-n-oktylfosfit, triethylfosfit, tri-n-butylfosfit, trifenylfosfit, fosfinity, například ethyldiethylfosfinit, ethyldibutylfosfinit, fenyl difenylfosfinit a podobně, thioethery, například diethylthioether, difenylthioether, methylfenylthioether, ethylensulfid, propylensulfid, a podobně a thioalkoholy, například ethylthioalkohol, n-propylthioalkohol, thiofenol a podobně. Tyto donory elektronů mohou být použity ve směsi.

Donory elektronů B_1 k získání reakčního produktu I, donory B_2 k reakci s pevným produktem II, donory B_3 k použití pro předběžnou aktivaci a donory B_4 k získání reakčního produktu G mohou být stejné nebo různé.

Akceptorem elektronů E mohou být halogenidy prvků ze skupiny III až VI periodického systému. Konkrétními příklady mohou být bezvodý chlorid hlinitý, chlorid křemičitý, chlorid cínatý, chlorid cínčitý, chlorid titaničitý, chlorid zirkoničitý, chlo-

rid fosforitý, chlorid fosforečný, chlorid vanadičitý, chlorid antimonitý a podobně. Tyto chloridy je možno užít ve saši. Nejvýhodnější chloridem je chlorid titaničitý.

Při provádění reakce je možno užít následující rozpouštědlo:

Jako alifatické uhlovodíky je možno užít například n-pentan, n-hexan, n-heptan, n-oktan, isooktan a podobně. Mimoto místo alifatických uhlovodíků nebo spolu s nimi je možno užít také halogenované uhlovodíky, například tetrachlormethan, chloroform, dichlorethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen a podobně. Z aromatických sloučenin je možno užít aromatické uhlovodíky, například benzen, toluen, xylen, naftalen a deriváty těchto sloučenin, například alkylsubstituované deriváty jako mesitylen, duren, ethylbenzen, isopropylbenzen, 2-ethylnaftalen, 1-fenylnaftalen, dále halogenované sloučeniny, například monochlorbenzen, chlortoluen, chlorstyren, chlorethylbenzen, dichlorbenzen, brombenzen a podobně.

Prvním účinkem vynálezu je skutečnost, že je poprvé možno získat α -olefinový polymer s částicemi kulovitého tvaru při úzkém rozdělení velikostí částic, přičemž je současně možno v tomto polymeru dobře dispergovat práškované přísady ve formě jemných částic o průměru 20 až 0,005 mikrometrů při jejich současné stabilizaci bez vzniku obvyklých problémů, například stráty nebo rozprášení velmi jemných částic. Je tedy zřejmé, že i v případě kulovitých částic s úzkým rozmezím distribuce velikosti těchto částic je možno získat dobrou disperzi práškových přísad, které jsou přidávány v podobném nebo větším množství jako až dosud v případě α -olefinových polymerů, produkováných při použití dosud známých katalyzátorů typu chloridu titaničitého (AA) nebo jejich modifikovaného typu získaného při současném mletí. Tak je možno získat produkt, který má vyšší odolnost proti blokování a je pevnější a má lepší průhlednost při použití pro výrobu folií a podobných výrobků.

Druhým účinkem vynálezu je skutečnost, že je poprvé možno získat pevný katalyzátor s kulovitými částicemi při středním průměru 2 až 10 mikrometrů bez snížení výtěžků.

Třetím účinkem vynálezu je skutečnost, že je možno získat katalyzátor se stejnou účinností jakou mají katalyzátory dříve známé, to znamená, že pevná složka katalyzátoru má tak vysokou stálost při skladování, že i v případě, že se nechá stát při teplotě 30 °C po dobu 4 měsíce, nedojde ke znatelnému snížení polymerační účinnosti, takže není zapotřebí katalyzátor skladovat při teplotě 0 °C. I v případě, že byla pevná složka smísena s organohlinitou sloučeninou na hotový katalyzátor a tento katalyzátor byl skladován při teplotě 30 °C nebo vyšší, nedojde ani ke snížení polymerační účinnosti ani ke změně tvaru částic polymeru, a to ani v tom případě, že se polymerace provádí při poměrně vysoké teplotě 70 °C nebo vyšší. I v tomto případě je možno zabránit nabobtnání částic polymeru rozpouštědly a zvýšení množství vedlejších produktů, například ataktického polypropylenu.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

1) Výroba pevné složky katalyzátoru

Čtyři narážky s šířkou 15 mm do strany a délkou 130 mm (poměr 0,20) a míchadlo se upevní do reakční nádoby o objemu 5 litrů o vnitřním průměru 180 mm, výšce ??? mm při poloeliptickém dnu. Roztok 0,83 mol diethyleluminiummonochloridu (DEAC) v roztoku v 1,17 l n-hexanu se smísí s 1,99 mol diisoamyletheru v průběhu 5 minut, načež se složky nechají reagovat 1 hodinu při teplotě 35 °C, čímž se získá reakční kapalina I při molárním poměru diisoamyletheru k DEAC 2,40. Reaktor se promyje plyným dusíkem a do reaktoru se uloží 7,47 mol chloridu titaničitého, materiál se zahřeje na 38 °C, a pak se po kapkách přidá svrchu uvedená reakční kapalina I za míchání při 450 otáčkách za minutu při teplotě 38 °C po dobu 1 hodiny. Po ukončení přidávání veškerého množství reakční kapaliny I se změří prostorový výkon KW/m^3 , kterého je zapotřebí k míchání; byla naměřena hodnota 0,75. Směs se udržuje hodinu na teplotě 38 °C za tohoto energického míchání, pak se teplota zvýší na 78 °C, na této teplotě se reakční směs ponechá další hodinu, načež se nechá usadit při téže teplotě, supernatant se odstraní, dvakrát se přidají 3 litry n-hexanu a supernatant se slije, načež se 284 g výsledné pevné látky II uvede do suspenze ve 300 ml n-hexanu, přidá se 493 g chloridu titaničitého a 274 g diisoamyletheru, směs se nechá 1 hodinu reagovat při teplotě 35 °C, načež se materiál 5x promyje vždy 3 litry n-hexanu, a pak se suší za sníženého tlaku, čímž se získá 301 g pevné složky katalyzátoru.

2. Měření vlastností pevné složky katalyzátoru

2-1 Měření středního průměru částic a distribuce této velikosti

Distribuce rozměru částic výsledné pevné složky katalyzátoru se měří zařízením Micron Photosizer (Seishin Kogyo Co.), čímž je možno prokázat, že střední průměr částic je 5,5 mikrometrů. 98 % hmotnostních částic má průměr v rozmezí 3 až 8 mikrometrů, což znamená úzké rozmezí distribuce velikosti částic.

2-2 Měření specifického povrchu

Specifický povrch byl měřen metodou MET při použití zařízení typu Accusorb 2100 (Micromeritics Co.), čímž byla získána hodnota specifického povrchu $138\text{m}^2/\text{g}$.

2-3 Difrakce rentgenového záření

Pevná složka katalyzátoru byla podrobena difrakci rentgenova záření při 40 KV a 20 mA při použití goniometru (Rigaku Denki Co., Ltd.) práškovou metodou - linie Cu K ($\lambda = \frac{0,154\text{nm}}{1,54\text{\AA}}$) při použití niklového filtru, čímž se získá difrakční čára, která odpovídá vzdálenosti mezi mřížkami 0,485 nm.

3) Výroba katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů

Do reaktoru z nerezové oceli o objemu 1 litr, opatřeného lopatkami a propláchnutého plyným dusíkem se přidá 500 ml n-hexanu, 6,6 g diethylaluminiummonochloridu, 0,0022 g diethylen glykoldimethyletheru a pak 3,0 g pevné složky katalyzátoru se středním průměrem 5,5 mikrometrů a pak se přivádí 18,0 g propylenu 6 hodin při teplotě

20 °C k provedení reakce. Pak se reakce nechá probíhat ještě 3 hodiny za stálého míchání, načež se nezreagovaný propylen vypudí, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor. Množství polypropylenu, které zreaguje, a vztažené na 1 g pevného katalyzátoru bylo 5,4 g.

Referenční příklad 1

Do reaktoru z nerezové oceli o objemu 50 litrů, opatřeného lopatkami a promytého plynným dusíkem se uloží 23 litrů n-hexanu a 69 ml svrchu uvedené suspenze předem aktivovaného katalyzátoru, přičemž obsah svrchu uvedené pevné složky katalyzátoru je 0,41 g a obsah předem aktivovaného katalyzátoru je 3,56 g, načež se reaktor uzavře, přivede se 7 l vodíku a pak se při teplotě 75 °C, tlaku 0,98 MPa po dobu 5 hodin polymeruje propylen a takto získaný materiál se usuší (4,8 kg). Vzniklý polypropylen měl průměrnou velikost částic 192 mikrometrů a 89,9 % hmotnostních tohoto materiálu mělo velikost částic v rozmezí 150 až 250 mikrometrů.

4,0 kg tohoto polypropylenu se smísí s oxidem křemičitým se středním průměrem částic 3,5 mikrometrů v množství 16 g (Syloid 244, Fuji Davison Co.) a oxid křemičitým o středním průměru částic 0,05 mikrometrů, v množství 4 g (Aerosil 200, Japan Aerosil Co.), dále se přidají 4 g stearanu vápenatého a 1,0 g 2,6-di-terc.butyl-p-kresolu a směs se zpracovává 3 minuty míchacím zařízením Henschel o objemu 20 l, načež se směs granuluje v granulacním zařízení s průměrem 40 mm a pak se vyrobí polypropylenový film o tloušťce 30 mikrometrů. Při pozorování pouhým okem byl oxid křemičitý dobře dispergován, průhlednost filmu byla dobrá, zakalení filmu v procentech podle ASTM-D-1003 bylo pouze 1,9 %.

P ř í k l a d 2

Byl opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo užito 8 narážek se šířkou do strany 13 mm a délkou 100 mm, přičemž prostorový výkon, užitý k míchání byl 0,88 KW/m³, čímž byla získána pevná složka katalyzátoru se středním průměrem částic 4,2 mikrometrů. Specifický povrch této složky byl 145 m²/g a při difrakci rentgenovým zářením bylo možno prokázat difrakční čáru, odpovídající vzdálenosti mezi vrázkami 0,495 nm.

2,0 g této pevné složky se uvede do suspenze v 1000 ml n-hexanu a pak se přidává 13,0 g diethylaluminiummonochloridu, načež se přivádí 4,2 g propylenu 2 hodiny při teplotě 30 °C a pak se přidá 0,3 g p-methyltoluylátu, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor.

Při použití 250 ml takto předem aktivované suspenze katalyzátoru (obsah pevné složky katalyzátoru byl 0,5 g, obsah předem aktivovaného katalyzátoru 4,88 g), byl produkován polypropylen stejným způsobem jako v referenčním příkladu 1. Byla pozorována zejména dispergovatelnost práškového oxidu křemičitého v takto získaném polypropylenu. Nebylo možno pozorovat nesterjnomernost rozdělení oxidu křemičitého, průhlednost byla velmi dobrá, zakalení pouze 1,8 %.

P ř í k l a d 3

Byl opakován způsob podle příkladu 1 s tím rozdílem, že byly užity čtyři nardě-
žky se šířkou do strany 13 mm a délkou 120 mm (poměr 0,17) a byl užit prostorový vý-
kon $0,55 \text{ KW/m}^3$ při míchání, bylo užito 1,7 mol diisoamyletheru k přípravě reakčního
produktu I, molární poměr diisoamyletheru k DEAC byl 2,05, bylo užito 6,2 mol chlo-
ridu titaničitého a reakce této látky s reakčním produktem I byla prováděna 2 hodiny
při teplotě 14°C za vzniku 284 g pevné složky katalyzátoru s kulovitými částicemi se
středním průměrem 7,0 mikrometrů, s úzkým rozdělením rozměru částic a s difrakční ča-
rou, která odpovídá vzdálenosti mezi mřížkami 0,487 nm.

K 5,0 g této složky katalyzátoru se přidá 7,0 g diethylaluminiummonochloridu,
0,06 g tetraethylenglykoldimethyletheru a 152 g n-heptanu a 150 g propylenu se pak
nechá reagovat 8 hodin při teplotě 38°C , načež se přidá 0,2 g methyl-t-anisátu za
vzniku předem aktivovaného katalyzátoru.

Pak se opakuje způsob, uvedený v referenčním příkladu 1 s tím rozdílem, že se u-
žije 9,86 g suspenze s obsahem předem aktivovaného katalyzátoru s obsahem pevné ka-
talytické složky 0,30 g, propylen se polymeruje při teplotě 68°C a 7,9 MPa 4 hodiny
za vzniku 2,4 kg propylenu, k němuž se pak přidá 9,6 g práškového oxidu křemičitého
(Syloid 404, Fuji Davidson CO.) se středním průměrem částic 10 mikrometrů, 2,4 g ste-
aranu vápenatého a 1,2 g 2,6-di-terc.butyl-p-kresolu v Henschelově míchacím zařízení,
načež materiál se zpracuje na film. Práškový oxid křemičitý je dobře dispergován,
odolnost proti blokování byla velmi dobrá, zakalení bylo pouze na 2,0 %.

P ř í k l a d 4

Opakuje se způsob podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se užije 0,55 mol triethy-
laluminia, 1,5 mol n-butyletheru a 0,6 l n-heptanu, reakce se provádí 4 hodiny při
teplotě 45°C za vzniku reakčního produktu I (molární poměr n-butyletheru k triethy-
laluminium je 2,8), tento produkt se pak uvede do reakce s 6,6 mol chloridu titaniči-
tého na 1/2 hodiny při teplotě 44°C , směs se míchá při použití prostorového výkonu
 $0,95 \text{ KW/m}^3$, pak se reakční směs udržuje ještě 2 hodiny při této teplotě, pak se te-
plota zvýší na 68°C a směs se nechá reagovat ještě 2 hodiny za vzniku 292 g pevného
produktu II, k němuž se pak přidá 193 g n-butyletheru a 344 g chloridu titaničitého,
směs se nechá reagovat ještě 2 hodiny při teplotě 75°C , čímž se získá 299 g pevné
složky katalyzátoru s kulovitými částicemi se středním průměrem 8,0 mikrometrů.

K jednomu gramu této pevné složky se přidá 0,57 g di-n-propylaluminiummonochlo-
ridu a 67 ml n-pentanu, načež se přivádí 1 hodinu 4,0 g propylenu při teplotě 18°C
a pak se přidá 1,5 g dimethylaluminiummonochloridu a 0,01 g diethylenglykoldimethy-
letheru, čímž se získá předem aktivovaný katalyzátor.

Opakuje se referenční příklad 1 s tím rozdílem, že se propylen polymeruje 3 ho-
diny při teplotě 70°C při použití 3,54 g předem aktivovaného katalyzátoru, získané-
ho svrchu, s obsahem pevné složky katalyzátoru 0,5 g, čímž se získá polypropylen způ-
sobem podle referenčního příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo oxidu křemičitého

přidá 16 g p-terc.butylbenzoátu hliníku se středním průměrem částic 2,5 mikronů, aby bylo možno pozorovat dispergovatelnost této přísady. Přísada byla velmi dobře dispergována.

Srovnávací příklad 1

Byl opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že reakce reakčního produktu I s chloridem titaničitým bylo prováděno s prostorovým výkonem míchání $0,25 \text{ KW/m}^3$, za vzniku pevné složky katalyzátoru se středním průměrem 18 mikrometrů. Při použití této pevné složky katalyzátoru byl získán předem aktivovaný katalyzátor stejným způsobem jako v příkladu 1 a pomocí tohoto katalyzátoru byl získán polypropylen stejným způsobem jako v referenčním příkladu 1 a byla pozorována dispergovatelnost práškového oxidu křemičitého. Bylo možno pozorovat, že materiál je dispergován nerovnoměrně, a přestože jeho odolnost proti blokování byla dobrá, zákal byl větší, tj. 3,8 %.

Srovnávací příklad 2

Byl opakován způsob podle příkladu 3 s tím rozdílem, že reakce reakčního produktu I s chloridem titaničitým byla prováděna při použití prostorového výkonu k míchání $0,28 \text{ KW/m}^3$, čímž byla získána pevná složka katalyzátoru, jejíž střední průměr částic byl 13 mikrometrů a při použití této složky byl připraven předem aktivovaný katalyzátor stejným způsobem jako v příkladu 1, načež byl produkován polypropylen a byla pozorována dispergovatelnost práškového oxidu křemičitého v polypropylenovém filmu, který byl získán stejným způsobem jako v referenčním příkladu 1. Bylo možno pozorovat nerovnoměrné rozdělení tohoto materiálu, film měl také větší zákal (3,2 %).

Výsledky, získané v jednotlivých příkladech a srovnávacích příkladech jsou shrnuty v následující tabulce 1.

T a b u l k a 1

číslo příkladu	Pevná složka katalyzátoru								Výsledky výroby polypropylenu		
	střední průměr částic (μm)	specifický povrch (m^2/g)	difrakce rentgenova záření $\times 10^{10}$ (m)						střední průměr částic (μm)	isotak- tický index	sypná měrná hmotnost (g/cm^3)
1	5,5	138	4,85	2,71	2,15	1,77	1,70	1,48	192	99,8	0,48
			m	s	w	m	w	ww			
			široký								
2	4,2	145	4,95	2,71	2,14	2,00	1,78	1,49	165	99,0	0,46
			s	s	w	m	m	w			
3	7,0	125	4,87	2,71	2,16	1,77	1,72	1,48	198	99,2	0,49
			s	s	w	m	m	w			
4	8,0	118	4,98	2,71	2,15	1,77	1,71	1,49	199	99,5	0,49
			s	s	w	m	m	w			

Tabulka 1 - pokračování

číslo srovná- vacího příkladu	Pevná složka katalyzátoru								Výsledky výroby polypropylenu		
	střední průměr částic (μm)	specifický povrch (m^2/g)	difrakce rentgenova záření $\times 10^{10}$ (m)						střední průměr částic (μm)	isotak- tický index	sypná měrná hmotnost (g/cm^3)
1	18,0	132	4,85	2,71	2,15	1,77	1,70	1,49	370	99,5	0,51
			s	s	w	m	w	ww			
2	13,0	129	4,86	2,71	2,15	1,77	1,70	1,48	292	99,4	0,51
			s	s	w	m	w	ww			

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby pevné složky katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů o středním průměru částic 2 až 10 mikrometrů a kulovitým tvaru reakcí chloridu titaničitého, reakčního produktu organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a popřípadě akceptoru elektronů, vyznačující se tím, že se uvede do reakce chlorid titaničitý s reakčním produktem (I) organohlinité sloučeniny A_1 s donorem elektronů B za energického míchání, definovaného prostorovým výkonem $0,30 \text{ kW/m}^3$ a hodnotou poměru $(B/D)^{1,2} \times nB$ alespoň 0,15, kde B znamená šířku (m) narážek, D znamená průměr (m) reakční nádoby a nB znamená počet narážek, načež se takto získaný pevný produkt (II) uvede do reakce s donorem elektronů (B_2) a akceptorem elektronů E.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se užije reakční produkt I, získaný reakcí 1 mol organohlinité sloučeniny A_1 s 1 až 4 mol donoru elektronů v rozpouštědle při teplotě -10 až $+50$ °C v době 30 sekund až 5 hodin.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se užije pevného produktu II, získaného reakcí chloridu titaničitého s reakčním produktem I, přičemž poměr atomů hliníku v reakčním produktu I k atomům titanu v chloridu titaničitém je 0,05 až 1,0 a reakce se provádí při teplotě 0 až 200 °C po dobu 5 minut až 8 hodin.