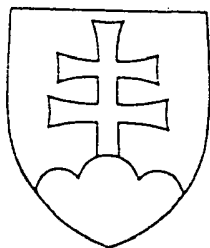


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 431-93

(13) A3

5(51) C 08 F 4/642, 10/06

(22) 04.05.93

(32) 04.05.92

(31) 09200413

(33) BE

(40) 08.12.93

(71) SOLVAY (Société Anonyme), Bruxelles, BE

(72) COSTA Jean Louis Dr., Grimbergen, BE; COLLETTE
Hervé Dr., Namur, BE; PAMART Sabine, Mons, BE;
BETTONVILLE Serge Dr., Ougree, BE;

(54) Katalitický systém pre stereošpecifickú polymerá-
ciu α -olefínov, spôsob polymerácie a získané poly-
méry

(57) Katalický systém pre polymeráciu α -olefínov, obsa-
hujúci pevnú zložku na báze komplexného chloridu
titanitého v kryštalickej forme δ , organohlinítú
zlúčeninu, kyslíkatú organickú zlúčeninu pričom
organohlinitá zlúčenina je nehalogénovaná.

Katalytický systém pre stereošpecifickú polymeráciu α -olefinov, spôsob polymerácie a získané polyméry

Oblasť techniky

Vynález sa týka katalytického systému, vhodného pre stereošpecifickú polymeráciu α -olefinov, a príslušného polymeračného postupu.

Doterajší stav techniky

Je známe polymerovať α -olefiny pomocou katalytického systému, obsahujúceho pevnú zložku na báze chloridu titanitého a kokatalyzátor, zvolený z organických zlúčenín kovov skupín Ia, IIa a IIIa periodickej sústavy (verzia, publikované v Handbook of Chemistry and Physics, 50.vyd.).

Tie z uvedených katalytických systémov, ktoré obsahujú pevnú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ a halogenid dialkylalumínia, najmä dietylalumíniumchlorid, vykazujú maximálnu aktivitu a stereošpecifitu [K.Y.Choi a W.H.Ray, Rev. Macromol. Chem. Phys., C 25 (1), str.69-71 (1985) a P.C. Barbé, G.Cecchin, L. Noristi, Advances Polym.Sc., 81, str. 19 (1987)]. V praxi tieto systémy obsahujú veľký prebytok diaalkylalumínium - halogenidu voči zlúčenine titanu [viď napríklad patent BE-A-780758 a patentovú prihlášku EP-A-261727 (SOLVAY)].

Použitie takýchto katalytických systémov však viacmenej predstavuje určité nevýhody. Prakticky získané polyméry obsahujú relatívne veľké množstvo chlórovaných zbytkov, pochádzajúcich hlavne z kokatalyzátora, ktoré, pokiaľ sa neodstránia, dodávajú polyméru korozívny charakter a menia jeho stabilitu.

Tento nedostatok by bolo možné odstrániť použitím nehalogénovaných kokatalyzátorov, ktoré však vedie k získaniu živíc, obsahujúcich veľký podiel amorfneho polyméru.

Bolo navrhnuté odstrániť túto nevýhodu prídavkom tretej katalytickej zložky, ktorou je všeobecne donor elektrónov a výhodne aminozlúčenina alebo organofosforečná zlúčenina [patent GB-A-1486194 (Imperial Chemical Industries)]. Zlepšenie stereošpecificity, ktoré sa tak dosiahne, je však nedostatočné a dochádza k nemu na úkor produktivity katalyzátora.

Teraz bolo zistené, že kombinácia určitých pevných katalytických zložiek na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme s nehalogénovaným organohlinitým kokatalyzátorom a s určitou treťou zložkou vedie ku katalytickým systémom s nízkym obsahom halogénu, ktoré nemajú nevýhody skôr popísaných systémov.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je katalytický systém pre polymeráciu α -olefínov, obsahujúci aspoň

- a) pevnú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ ,
 - b) organohlinitú zlúčeninu,
 - c) kyslíkatú organickú zlúčeninu kremíka,
- pričom organohlinitá zlúčenina nie je halogénovaná.

V zmysle vynálezu sa kyslíkatou organickou zlúčeninou kremíka [zlúčenina (c)] rozumejú zlúčeniny kremíka, ktorých molekula obsahuje aspoň jednu hydrokarbyloxyskupinu, kde "hydrokarbyl" znamená zbytok uhľovodíka.

Zlúčeniny (c) sa najčastejšie volia zo zlúčenín, zodpovedajúcich všeobecnému vzorcu I



kde

- R' znamená atóm vodíka alebo uhľovodíkový zbytok obsahujúci 1 až 20 atómov uhlíka, zvolený napríklad z alkylových,

cykloalkylových, alkenylových, arylových, alkylarylových a arylalkylových zbytkov, ktoré môžu ďalej niesť substituenty, ako je aminoskupina. S výhodou sa R' volí z alkylových, arylových a cykloalkylových zbytkov, obsahujúcich s výhodou 1 až 18 atómov uhlíka;

- R'' znamená uhľovodíkový zbytok, obsahujúci 1 až 12 atómov uhlíka, rovnaký alebo rôzny od R' , zvolený napríklad z alkylových, cykloalkylových, alkenylových, arylových, alkylarylových a arylalkylových zbytkov, ktoré môžu ďalej niesť substituenty, ako je alkoxyskupina. S výhodou sa R'' volí z alkylových a arylových zbytkov, obsahujúcich 1 až 8 atómov uhlíka;

- n je celé číslo, pričom $0 \leq n \leq 3$.

V zlúčeninách (c) môže n zbytkov R' a $(4-n)$ zbytkov R'' znamenať každý jednotlivo nezávisle na ostatných rovnaké alebo rôzne organické zbytky. Okrem toho môžu katalytické systémy podľa vynálezu obsahovať jednu alebo niekoľko zlúčenín (c).

Príklady organických zlúčenín kremíka (c), použiteľných v katalytických systémoch podľa vynálezu, sú tetra-, tri- a di-metoxysilany a tetra-, tri- a di-etoxysilany, poprípade substituované alkylovými, cykloalkylovými alebo arylovými zbytkami, rovnakými alebo rôznymi, zvolenými napríklad zo zbytkov zahrňujúcich metyl, etyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, terc.butyl, n-amyl, izoamyl, cyklopentyl, n-hexyl, cyklohexyl, fenyl.

Ako zlúčeniny, použiteľné prednostne v katalytických systémoch podľa vynálezu, je možné uviesť zlúčeniny, zodpovedajúce vzorcu I, ktoré obsahujú jeden alebo dva substituenty (OR''), kde zbytky R'' , rovnaké alebo rôzne, sú volené z uhľovodíkových zbytkov, obsahujúcich 1 až 3 atómy uhlíka, a aspoň jeden substituent R' volený z alkylových a cykloalkylových zbytkov, obsahujúcich aspoň jeden sekundárny alebo terciárny atóm uhlíka. Najlepšie výsledky ako zlúčeniny (c) poskytujú dimetoxy- a dietoxysilany, substituované aspoň jedným

alkylovým alebo cykloalkylovým zbytkom, obsahujúcim v polohe α , β alebo gamma sekundárny alebo terciárny atóm uhlíka.

Ako príklady takýchto zlúčenín (c) je možné uviesť diizobutyldimetoxyasilan, diterc.butyldimetoxyasilan, diizopropyl-dimetoxyasilan, dicyklohexyldimetoxyasilan, cyklohexylmetyldimetoxyasilan, izobutylmetyldimetoxyasilan.

Katalytické systémy podľa vynálezu obsahujú okrem toho nehalogénovanú organohlinitú zlúčeninu [zlúčenina(b)], zodpovedajúcu vzorcu II



kde

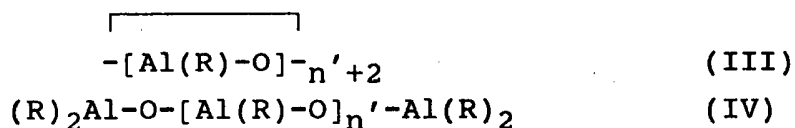
- R znamená uhľovodíkový zbytok, obsahujúci 1 až 18, s výhodou 1 až 12 atómov uhlíka, zvolený z alkylových, arylových, arylalkylových, alkylarylových a cykloalkylových zbytkov,

- Y znamená skupinu, zvolenú zo skupín $-\text{OR}^1$, $-\text{SR}^1$ a $-\text{NR}^1\text{R}^2$, kde R^1 a R^2 znamenajú každý jednotlivo rovnaký alebo rôzny uhľovodíkový zbytok, zvolený z alkylových, arylových, arylalkylových, alkylarylových a cykloalkylových zbytkov, obsahujúcich s výhodou 1 až 20 atómov uhlíka,

- m je celé číslo, pričom $0 < m \leq 3$.

Ako príklady zlúčeniny (b), použiteľné v katalytických systémoch podľa vynálezu, je možné uviesť trialkylalumíniá, ako je napríklad trimetylalumínium, trietylalumínium, tripropylalumínium, triizopropylalumínium, tributylalumínium triizobutylalumínium, trihexylalumínium, trioktylalumínium, tridodecylalumínium a alkoxyalkylalumínia, ako je napríklad dietyletoxyalumínium.

Nehalogénované organohlinité zlúčeniny (b), použiteľné v katalytických systémoch podľa vynálezu, zahrňujú rovnako oligoméry typu aluminoxanu, vyskytujúce sa v cyklickej a/alebo lineárnej forme, ktoré je možno znázorniť všeobecným vzorcom III a IV



kde R má význam, uvedený vyššie pri vzorci II, a n' je celé číslo všeobecne v rozsahu 2 až 50. Ako príklady zlúčeniny (b) vzorca III a IV je možné uviesť metyl-, etyl- a butyl-aluminoxany.

Katalytické systémy podľa vynálezu môžu samozrejme obsahovať jednu alebo niekoľko zlúčenín (b).

S výhodou sa zlúčeniny (b) volia z trialkylalumínií a alkylalkoxyalumínií a ich zmesi.

Najvýkonnejšie katalytické systémy obsahujú ako zlúčeninu (b) trialkylalumínium alebo zmes trialkylalumínií. Navyše trialkylalumínia, ktorých alkylové zbytky obsahujú viac než 2 atómy uhlíka, majú tú výhodu, že môžu byť použité vo veľkom rozsahu pomerov hliníka zlúčeniny (b) k titanu zlúčeniny (a) bez pozorovaných zmien vlastností získaných polymérov.

Okrem organohlinitej zlúčeniny (b) a kyslíkatej zlúčeniny kremíka (c) obsahujú katalytické systémy podľa vynálezu pevnú katalytickú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ [zlúčenina (a)]. V rozsahu tohto vynálezu sa zlúčeninou (a) rozumejú pevné katalytické zložky na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ , v podstate zbavené horčika, získané postupmi, zahrňujúcimi redukciu zlúčeniny titanu organohlinitou zlúčeninou. Tieto pevné katalytické zložky na báze chloridu titanitého patria ku kryštalickej forme δ , ako je definovaná napríklad v Journal of Polymer Science 51, str. 399-410 (1961). Tieto pevné látky majú obvykle fialovú farbu.

Podľa vynálezu sa prednostne používajú dva typy zlúčenín (a), ktoré môžu byť charakterizované postupom prípravy [zlúčeniny (a1) a (a2)].

Zlúčenina (a1), použiteľná v katalytických systémoch podľa vynálezu, sa pripraví postupným alebo súčasným pôsobením organohlinitého redukčného činidla (1), donora elektrónov (2) a halogénovanej zlúčeniny (3) na pevnú látku, vzniklú redukciou tetrachloridu alebo tetraalkoxidu titanu.

Organohlinité redukčné činidlá (1), použiteľné s výhodou k príprave zlúčeniny (a1), tvoria zlúčeniny, ktoré obsahujú aspoň jeden uhľovodíkový zbytok, viazaný priamo na atóm hliníka. Príklady zlúčenín tohto typu sú mono-, di- a trialkylalumínia, ktorých alkylové zbytky obsahujú 1 až 12, s výhodou 1 až 6 atómov uhlika, ako sú alkylalumíniumchloridy, trialkylalumínia a alkylalkoxyalumínia. Ako príklady týchto zlúčenín je možné uviesť dietylalumíniumchlorid, trietylalumínium, izoprenylalumínia, diizobutylalumíniumhydrid, dietyloxyalumínium a seskvichlorid etylalumínia. Najlepších výsledkov sa dosahuje s dialkylalumíniumchloridami, najmä s dietylalumíniumchloridom.

Donor elektrónov (2) sa s výhodou volí zo skupiny alifatických éterov, konkrétne tých, ktorých každý alifatický zbytok obsahuje 2 až 8, s výhodou 4 až 6 atómov uhlika. Typickým príkladom alifatického éteru, poskytujúceho veľmi dobré výsledky, je diizoamyléter. Rovnako dobre vyhovuje di-n-butyléter.

Halogénovaná zlúčenina (3) sa volí z anorganických halogénovaných zlúčenín, organických halogénovaných zlúčenín, interhalogénovaných zlúčenín a halogénov. Ako zlúčeniny (3) je možné menovať:

- ako anorganické halogénované zlúčeniny halogenidy kovov a nekovov, ako sú halogenidy titanu alebo kremíka, napríklad a najmä chlorid titaničitý,
- ako organické halogénované zlúčeniny halogénované uhľovodíky, ako sú halogénované alkany a tetrahalogenidy uhlika, napríklad a najmä hexachlóretan,
- ako interhalogénované zlúčeniny napríklad chloridy a

bromidy jódu,

- ako halogény chlór, bróm alebo jód.

Dobre vyhovujú halogénované organické a anorganické zlúčeniny.

Najlepšie výsledky sa dosiahli s anorganickými halogénovanými zlúčeninami, najmä s chloridom titaničitým.

Výhodne sa pôsobenie prostredníctvom halogénovanej zlúčeniny (3) vykonáva po pôsobení donora elektrónov a najčastejšie prebieha v prítomnosti jeho zbytkového množstva. Toto zbytkové množstvo môže byť výsledkom čiastočného odstránenia roztoku, použitého pri reakcii s donorom elektrónov, alebo ďalšieho prídavku donora elektrónov počas reakcie s halogénovanou zlúčeninou.

Vyššie uvedené stupne prípravy zlúčeniny (a1) môžu byť vykonávané v inertnom uhľovodíkovom riedidle, všeobecne volenom z kvapalných alifatických, cykloalifatických a aromatických uhľovodíkov, ako sú kvapalné alkány, cykloalkány alebo izoalkány alebo benzén. Rovnako dobre vyhovujú zmesi týchto riedidiel.

Zlúčeniny (a1) tohto typu, vyhovujúce zvlášť dobre pre prípravu katalytických systémov podľa vynálezu, sú popísané v patente BE-A-780758.

V ktoromkoľvek okamžiku svojej prípravy, po stupni redukcie alebo po pôsobení donora elektrónov (2) alebo po pôsobení halogénovanej zlúčeniny (3), ale s výhodou po stupni redukcie, môže byť pevná látka na báze $TiCl_3$ podrobená pôsobeniu za účelom zníženia drobnosti jej častíc. Toto pôsobenie, nazývané "prepolymerácia", spočíva v styku tejto pevnej látky s α -olefínom, ako je napríklad propylén alebo etylén, za polymeračných podmienok, produkujúcich pevnú látku, obsahujúcu obvykle asi 5 až asi 500% hmotnostných "prepolymerovaného" α -olefinu, vzťahnuté na hmotnosť chloridu titanitého.

Pevná katalytická zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ typu (a1) môže byť rovnako aktivovaná kontaktom s aktivačným činidlom za účelom udržania stability a/alebo zvýšenia stereošpecificity. Toto aktivačné pôsobenie spočíva v kontakte pevnej zložky na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ , výhodne oddelenej od prostredia, v ktorom bola pripravená, a premyté inertným uhľovodíkovým riedidlom, napríklad vyššie definovaným, s aktivačným činidlom, zvoleným z organohlinitých zlúčenín a produktov reakcie organohlinitej zlúčeniny so zlúčeninou, zvolenou z hydroxyaromatických zlúčenín, ktorých hydroxylová skupina je stericky blokovaná. Organohlinitá zlúčenina sa s výhodou volí z trialkylalumínií a alkylalumíniumchloridov. Z týchto zlúčenín boli najlepšie výsledky dosiahnuté s trietylalumíniom a dietylalumíniumchloridom. Hydroxyaromatická zlúčenina, ktorej hydroxylová skupina je stericky blokovaná, sa s výhodou volí z fenolov, diterc.alkylovaných v polohách orto vôči hydroxylovej skupine, a esterov kyseliny 3-(3', 5' - diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl) propiónovej. Z týchto zlúčenín boli najlepšie výsledky dosiahnuté s 2,6-diterc.butyl-4-metyl-fenolom a n - oktadecyl-3- (3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl) propionátom.

Ďalšie podrobnosti ohľadom vyššie definovaného dodatočného aktivačného pôsobenia, najmä ohľadom povahy organohlinitých a hydroxyaromatických zlúčenín a pracovných podmienok, za ktorých sa vykonáva, sú popísané v patentovej prihláške EP-A-261727 (SOLVAY) a v patente BE-A-803875 (SOLVAY).

Aktivované zlúčeniny (a1), poskytujúce najlepšie výsledky, tvoria zlúčeniny, získané postupom prípravy, popísaným v patentovej prihláške EP-A-261727. Tieto zložky sa získavajú aktiváciou pevných katalytických zložiek na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ typu (a1), pripravených podľa patentu BE-A-780758 a s výhodou podrobených prepolymerácii.

Ak katalytické systémy podľa vynálezu obsahujú pevnú katalytickú zložku na báze chloridu titanitého v kryštalickej forme δ typu (a1), či už bola, alebo nebola podrobená aktivácií a/alebo prepolymerácií, sú používané množstvá zlúčenín (a1), (b) a (c) všeobecne také, aby molárny pomer hliníka v zlúčenine (b) a titanu v zlúčenine (a1) sa pohyboval od 1 do 50. Tieto množstvá sú ďalej také, aby molárny pomer medzi týmto hliníkom a kremíkom v zlúčenine (c) sa pohyboval od 0,1 do 50. Konkrétne sa dosiahnu dobré výsledky, ak je molárny pomer hliníka v zlúčenine (b) a titanu v zlúčenine (a1) vyšší alebo rovný asi 1,5, najmä vyšší alebo rovný asi 2. Tento molárny pomer je ďalej najčastejšie nižší alebo rovný asi 25, s výhodou nižší alebo rovný asi 20. Katalytické systémy tohto typu s dobrou účinnosťou majú obvykle molárny pomer hliníka v zlúčenine (b) a kremíka v zlúčenine (c) vyšší alebo rovný asi 1, s výhodou vyšší alebo rovný asi 1,5. Tento pomer je najčastejšie nižší alebo rovný asi 10, s výhodou nižší alebo rovný asi 5.

Katalytické systémy podľa vynálezu môžu rovnako obsahovať ako pevnú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ zlúčeninu (a2), získanú tepelným pôsobením v prítomnosti halogénovaného činidla (3), ako je vyššie definované, na kvapalnú látku, ktorá je výsledkom kontaktu $TiCl_4$, predtým podrobeného pôsobeniu donora elektrónov (2), ako je vyššie definované, s kompozíciou (0), zodpovedajúcou všeobecnému vzorcu V



kde

- R znamená uhľovodíkový zbytok, ako je definovaný vyššie pri vzorci II,

- Z znamená skupinu, zvolenú zo skupín $-OR^4$, $-SR^4$ a $-NR^4R^5$, kde R^4 a R^5 znamenajú každý jednotlivo uhľovodíkový zbytok alebo atóm vodíka,

- X znamená atóm halogénu,

- p je akékoľvek číslo, vyhovujúce vzťahu $0 < p < 3$,

- q je akékoľvek číslo, vyhovujúce vzťahu $0 < q < 3$, pričom súčet $(p + q)$ vyhovuje vzťahu $0 < (p + q) \leq 3$.

Vo vzorci V je X s výhodou chlór; R sa s výhodou volí z alkylových zbytkov, lineárnych alebo vetvených, obsahujúcich 2 až 8 atómov uhlíka; Z sa s výhodou volí zo skupín $-OR^4$, kde R^4 je lineárny alebo vetvený alkylový zbytok, obsahujúci 1 až 12 atómov uhlíka, alebo aryl, popriprade substituovaný, obsahujúci 6 až 35 atómov uhlíka. Zvlášť výhodným zbytkom R je etylový zbytok. Zvlášť výhodnými zbytkami R^4 sú etylový a amylové zbytky, ako je izo a n-amyl.

Vo vzorci V je p s výhodou číslo, vyhovujúce vzťahu $1 \leq p \leq 2$, a q je s výhodou číslo, vyhovujúce vzťahu $0,1 \leq q \leq 2$.

Kompozíciou (O) môžu byť definované chemické zlúčeniny alebo zmesi zlúčenín. Vzorec V je preto treba považovať za hrubý štruktúrny vzorec, reprezentujúci tieto zlúčeniny, alebo v prípade zmesi reprezentujúci ich priemerné zloženie.

Kompozíciu (O) je možné pripravovať kontaktom organohlinitej zlúčeniny (A) všeobecného vzorca VI



so zlúčeninou (B), zvolenou zo zlúčenín všeobecných vzorcov VII, VIII



a oligomerov typu aluminoxanu vzorca III a IV, v pomeroch, prislúchajúcich získaniu kompozície (O) vyššie uvedeného vzorca V.

V uvedených vzorcoch VI, VII a VIII majú R, Z, a X významy, uvedené vyššie pri vzorci V. Vo vzorci VI je r akékoľvek číslo, vyhovujúce vzťahu $0 < r \leq 3$, a vo vzorci VII je t akékoľvek

číslo, vyhovujúce vzťahu $0 < t' \leq 3$, pričom súčet $(t + t')$ je taký, aby $0 < (t + t') \leq 3$.

Výhodnými zlúčeninami (A) sú dialkylalumíniumchloridy, najmä dietylalumíniumchlorid. Výhodnými zlúčeninami (B) vzorca VII sú alkylalkoxyaluminia a ich chloridy, najmä dietyletoxyalumínium a monochloridy etyletoxy- a etylizopentoxy - aluminia. Ako príklady zlúčenín (B) vzorca VIII je možné uviesť alkoholy, tioalkoholy, fenoly, tiofenoly a sekundárne amíny. Zvlášť výhodnými zlúčeninami (B) vzorca VIII sú alifatické alkoholy, najmä etanol, izoamylalkohol a n-amylalkohol.

Zvlášť výhodný a jednoduchý spôsob prípravy kompozície (0) spočíva v tom, že sa zlúčenina (A), ako je alkylalumínium, uvedie do styku so zlúčeninou (B), ako je alifatický alkohol, v pomere hliníka, obsiahnutého v zlúčenine (A), k uhľovodíkovému zbytku, obsiahnutému v zlúčenine (B), v rozsahu $1/0,1$ až $1/3$.

Iný spôsob prípravy, poskytujúci dobré výsledky, spočíva v kontakte zlúčeniny (A), ako je alkylalumínium, so zlúčeninou (B), ako je alkylalkoxyalumínium, v pomere medzi hliníkom, obsiahnutým v zlúčenine (A), a alkoxyzbytkom, obsiahnutým v zlúčenine (B), medzi $1/0,1$ a $1/10$.

Pre prípravu zlúčenín (a2), použiteľných v katalytických systémoch podľa vynálezu, sa kompozícia (0) uvádza do styku s TiCl_4 , ktorý bol predtým podrobený pôsobeniu donora elektrónov (2), ako je definované vyššie. Typickým príkladom donora elektrónov (2), poskytujúcim veľmi dobré výsledky, je tu opäť diizoamyléter. Rovnako vyhovuje di-n-butyléter.

Molárny pomer medzi TiCl_4 a donorom elektrónov (2) sa môže pohybovať v širokom rozsahu. Obvykle nadobúda hodnôt od 0,01 mólu do 20 mólov TiCl_4 na mól donora.

Všeobecné podmienky reakcie TiCl_4 , podrobeného vyššie uvedenému pôsobeniu donora elektrónov (ďalej krátko nazývaného

"predbežne upravený TiCl_4 "), s kompozíciou (0) nie sú kritické, pokiaľ vedú ku vzniku v podstate homogénnej kvapalnej látky, bez pevného podielu. Kompozícia (0) a predbežne upravený TiCl_4 sa uvádzajú do styku v takom vzájomnom pomere, aby došlo k aspoň čiastočnej redukcii TiCl_4 bez súčasnej podstatnej tvorby pevnej zrazeniny. Z toho dôvodu je množstvo kompozície (0), uvádzané do styku s predbežne upraveným TiCl_4 , také, aby pomer atómov hliníka, obsiahnutého v kompozícii (0), a titanu, obsiahnutého v predbežne upravenom TiCl_4 , bol všeobecne 0,05 až 10, s výhodou 0,2 až 2.

Teplota, pri ktorej sa uvádza do styku kompozícia (0) a predbežne upravený TiCl_4 , sa všeobecne pohybuje od 0 do 60, s výhodou od 10 do 40°C.

Pre prípravu pevných katalytických zložiek podľa vynálezu je nutné kvapalnú látku, získanú práve popísaným spôsobom, previesť do formy pevných častíc. Za tým účelom sa uvedená látka podrobí tepelnému spracovaniu, obvykle po dobu 5 až 150 min., v prítomnosti halogénovanej zlúčeniny (3), ako je vyššie definovaná, k vyvolaniu podstatného zrážania častíc pevnej látky na báze komplexného chloridu titanitého.

Za tým účelom sa kvapalná látka postupne, kontinuálnym spôsobom alebo s dodržovaním postupných prodlev, privádza na teplotu, ktorá neprekračuje teplotu varu kvapalnej látky a najčastejšie sa pohybuje od 80 do 120°C.

Výhodnou halogénovanou zlúčeninou (3) pre prípravu zlúčenín (a2) je chlorid titaničitý. Môže byť pridávaný ku kvapalnej látke v ktoromkoľvek okamžiku tepelného spracovania.

Konkrétne, ak sa použije ako halogénovaná zlúčenina (3) TiCl_4 , môže tento TiCl_4 výhodne pochádzať z neredukovaného prebytku pôvodného TiCl_4 , z ktorého sa pevné katalytické zložky podľa vynálezu pripravujú.

Použité množstvo halogénovanej zlúčeniny (3), vyjadrené pomerom k množstvu chloridu titanitého, prítomného v kvapálnej látke, je všeobecne 0,1 až 20 mólov halogénovanej zlúčeniny (3) na mól chloridu titanitého.

Častice takto získanej pevnej látky môžu potom byť podrobené zreniu, obvykle prebiehajúcemu pri teplote, dosiahnutej na konci tepelného spracovania, potom výhodne oddelené od prostredia, v ktorom boli pripravené, a popri prípade premyté inertným uhľovodíkovým riedidlom, ako je popísané vyššie, ktoré môže byť rovnako použité pre prípravu pevnej zložky na báze komplexného chloridu titanitého [zlúčenina (a2)].

Ďalšie podrobnosti ohľadom pracovných podmienok, za ktorých sa vykonáva syntéza zlúčeniny (a2), sú popísané v belgickej patentovej prihláške 9001054, podanej 8.11.1990.

Takto získaná zlúčenina (a2) je tvorená pevnými časticami komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ , obvykle fialovej farby, všeobecne v podstate guľového tvaru, s úzkou granulometrickou distribúciou a so stredným priemerom medzi 5 a 150 μm . Jej obsah chloridu titanitého je všeobecne vyšší než 50 % jej hmotnosti a jej obsah donora elektrónov je všeobecne nižší než 15 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť častíc.

Porozita častíc zlúčenín (a2) závisí na voľbe pracovných podmienok ich prípravy. Bolo najmä zistené, že za ostatných podmienok v podstate nezmenených zvýšenie obsahu skupín Z v kompozícii (0) vedie ku zmene porozity častíc pevnej katalytickej zložky a najmä ku vzrastu vnútorného objemu pórov týchto častíc, tvoreného pórmí, ktorých polomer sa pohybuje od 1000 do 15000 Å (ďalej nazývaného len IPV). Vďaka spôsobu výroby pevnej katalytickej zložky podľa vynálezu je teda možné upravovať ich porozitu, konkrétne IPV, od hodnôt tak nízkych, ako je približne 0,02 cm^3/g , do hodnôt, tak vysokých, ako je približne 0,4 cm^3/g .

Použitie zlúčenín (a2) so zvýšenou porozitou v katalytických systémoch podľa vynálezu vyhovuje zvlášť dobre pre výrobu sledovaných kopolymérov, značne odolných voči nárazu, získavaných tak, že sa do polyméru propylénu, pripraveného v prvom stupni, zabudujú významné množstvá elastoméru propylénu, pripraveného v druhom stupni.

Vzrast porozity zlúčenín (a2) v oblasti vyššie uvedených polomerov pórov totiž vedie k polymérom α -olefínov so vzrastajúcou porozitou, čo umožňuje do nich zabudovať zvýšené a vzrastajúce množstvo elastomérnych produktov bez nebezpečia problémov s lepiivosťou.

Ďalšou výhodou použitia týchto zlúčenín (a2) je, že vedú k polymérom so značne uľahčeným zabudovávaním prísad, ako sú pigmenty alebo stabilizátory.

Spôsob prípravy zlúčenín (a2) je možné bez prekročenia jeho rozsahu rôzne obmeňovať.

Prvá varianta realizácie (i) spočíva v tom, že sa do reakčnej zmesi pri príprave pevnej katalytickej zložky na báze komplexného chloridu titanitého pridá v ktoromkoľvek okamžiku, avšak výhodne pred tepelným spracovaním kvapalnej látky, organický alebo anorganický nosič (S) s poréznuou štruktúrou, takže sa častice pevnej látky na báze komplexného chloridu titanitého ukladajú na povrchu nosiča (S) alebo sa zrážajú vnútri jeho pórov.

Ako príklady nosiča (S) je možné uviesť predtým vytvorené polyméry, oxidy kremíka, hliníka, horčíka, titanu, zirkónia a rovnako zmesi týchto oxidov.

Druhá varianta realizácie (ii) spočíva v tom, že sa častice pevnej katalytickej zložky na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ , poprípade pripravené v prítomnosti nosiča (S), podrobia prepolymerácii, ako je

popísaná vyššie pre zlúčeniny typu (a1).

Tretia varianta realizácie (iii) spočíva v tom, že sa tieto častice pevnej katalytickej zložky na báze komplexného chloridu titanitého, poprípade pripravené v prítomnosti nosiča (S), podrobia aktivačnému pôsobeniu, rovnakému, aké je popísané skôr pre prípravu zložiek (a1).

Je rovnako možné kombinovať vyššie popísané varianty (ii) a (iii), t.j. podrobiť častice pevnej katalytickej zložky, poprípade pripravené v prítomnosti nosiča (S), dodatočnej aktivácii súčasne s "prepolymeráciou".

Varianty (ii) a (iii) je možné rovnako kombinovať tak, že sa vykonajú postupne.

Podrobnosti, týkajúce sa týchto variant, je možné rovnako nájsť v patentovej prihláške BE-A-9001054.

Ak katalytické systémy podľa vynálezu obsahujú ako pevnú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ zlúčeninu (a2), sú použité množstvá zlúčenín (a2), (b) a (c) všeobecne také, aby sa molárny pomer hliníka v (b) a titanu v (a2) pohyboval od 1 do 50. Tieto podmienky sú ďalej také, aby sa molárny pomer hliníka v (b) a kremíka v (c) pohyboval od 0,1 do 50. Dobrých výsledkov sa dosiahne najmä, ak je molárny pomer hliníka v (b) a titanu v (a2) vyšší alebo rovný približne 1,5, zvlášť vyšší alebo rovný asi 2. Tento molárny pomer je ďalej najčastejšie nižší alebo rovný asi 25, s výhodou nižší alebo rovný asi 20. Katalytické systémy tohto typu, dosahujúce dobrých výťažkov, majú všeobecne molárny pomer hliníka v zlúčenine (b) a kremíka v zlúčenine (c) vyšší alebo rovný asi 1, s výhodou vyšší alebo rovný asi 1,5. Tento pomer je najčastejšie nižší alebo rovný asi 10 a s výhodou nižší alebo rovný asi 5.

Vyšších molárnych pomerov hliníka ku kremíku je možné používať, ak sú požadované polyméry s nižšou izotakticitou. Tieto

polyméry sa všeobecne získavajú s použitím molárnych pomerov hliníka v (b) a kremíka v (c) vyšších než asi 4. V tom prípade je tento pomer obvykle nižší alebo rovný asi 30 a s výhodou nižší alebo rovný asi 25. Pre získavanie týchto polymérov s nižšou izotakticitou sú zvlášť vhodné polymeračné procesy v plynnej fáze.

Takto definované katalytické systémy sú vhodné pre polymeráciu olefínov s koncovou nenasýtenou väzbou, ako sú α -olefíny, ktorých molekula obsahuje 2 až 18, s výhodou 2 až 6 atómov uhlíka, napríklad etylén, propylén, 1-butén, 1-pentén, 1-metylbutény, hexén, 3-metyl-1-pentén a 4-metyl-1-pentén.

Vynález sa preto rovnako týka spôsobu homo- a/alebo kopolymerácie s použitím jedného alebo niekoľkých vyššie uvedených monomérov za podmienok polymerácie v prítomnosti niektorého z vyššie popísaných katalytických systémov. Zvlášť významný spôsob polymerácie sa týka stereošpecifickej polymerácii propylénu, 1-buténu a 4-metyl-1-penténu na kryštalické polyméry. Tieto katalytické systémy sú rovnako vhodné pre kopolymeráciu týchto α -olefínov s aspoň jedným neidentickým komonomérom, zvoleným z vyššie popísaných α -olefínov a diolefinov, obsahujúcich 4 až 18 atómov uhlíka. Diolefiny s výhodou tvoria alifatické nekonjugované diolefiny, ako je 1,4-hexadién, monocyklické nekonjugované diolefiny, ako je 4-vinylcyklohexén, alicyklické diolefiny s endocyklickým mostíkom, ako je dicyklopentadién, metylén- a etylidennorbornén, a alifatické konjugované diolefiny, ako je butadién alebo izoprén.

Sú vhodné ďalej pre výrobu kopolymérov, nazývaných blokové, ktoré sú tvorené z počiatočných α -olefínov a/alebo diolefinov. Tieto blokové kopolyméry sú tvorené odlišenými blokmi premenlivého zloženia; každý blok je tvorený homopolymérom α -olefinu alebo statistickým kopolymérom, obsahujúcim α -olefin a aspoň jeden komonomér, zvolený z α -olefínov a diolefinov. α -olefiny a diolefiny sa volia z vyššie uvedených zlúčenín.

Katalytické systémy podľa vynálezu vyhovujú najmä pre výrobu homopolymérov propylénu a jeho kopolymérov, obsahujúcich celkove aspoň 50% hmotnostných propylénu a s výhodou aspoň 60% hmotnostných propylénu.

V tom prípade sa teplota polymerácie všeobecne pohybuje medzi 20 a 200, s výhodou 50 až 100°C; najlepšie výsledky sa dosahujú od 65 do 95°C. Tlak sa volí všeobecne medzi tlakom atmosferickým a 6 MPa, s výhodou medzi 1 a 5 MPa. Tento tlak môže byť funkciou teploty, pri ktorej sa polymerácia vykonáva.

Polymeráciu je možné vykonávať kontinuálnym alebo diskontinuálnym spôsobom.

Polymeráciu je možné vykonávať akýmkoľvek známym spôsobom: v roztoku alebo v suspenzii v inertnom uhľovodíkovom riedidle, ako bolo definované v súvislosti s prípravou zlúčenín (a). Riedidlo používané s výhodou počas polymerácie, sa obvykle volí z butanu, izobutanu, hexanu, heptanu, cyklohexanu, metylcyklohexanu alebo ich zmesí. Polymeráciu je možné rovnako vykonávať v monomére alebo v monoméroch, udržiavaných v kvapalnom stave, alebo taktiež v plynnej fáze.

Množstvo rôznych zložiek katalytických systémov podľa vynálezu, použité pri tejto polymerácii, nie je kritické, pokiaľ sú rešpektované pomery jednotlivých zlúčenín (a), (b) a (c). Obvykle sa postupuje tak, aby celkové množstvo organokovovej zlúčeniny (b) bolo vyššie než 0,1 mmólu na liter, s výhodou vyššie alebo rovné 0,5 mmólu na liter riedidla, kvapalného monoméru alebo objemu reaktora.

Zlúčeniny (a), (b) a (c) sa do reakčného prostredia obvykle pridávajú oddelene. Poradie ich uvádzania do zmesi nie je kritické. Môže sa však ukazovať výhodným uvádzať na poslednom mieste zlúčeninu (a).

Je rovnako možné pred uvedením do polymeračnej zmesi

vykonať predbežný kontakt medzi zlúčeninou (b) a zlúčeninou (c) alebo medzi zlúčeninou (a) a jednou zo zlúčenín (b) a (c) alebo medzi všetkými tromi zlúčeninami.

Takýto predbežný kontakt sa obvykle vykonáva pri teplote pohybujúcej sa medzi -40 a $+80^{\circ}\text{C}$ po dobu, ktorá je závislá na tejto teplote a ktorá sa môže pohybovať od niekoľkých sekúnd do niekoľkých hodín i niekoľkých dní.

Viacmenej pokiaľ predbežný kontakt zahrňuje zlúčeninu (a), je výhodné obmedziť jeho trvanie na niekoľko sekúnd až niekoľko minút.

Stredná molekulová hmotnosť polymérov vyrobených spôsobom podľa vynálezu, môže byť regulovaná prídavkom jedného alebo niekoľkých regulátorov strednej molekulovej hmotnosti, ako je vodík, dietylzinok, alkoholy, étery a alkylhalogenidy, do polymeračnej zmesi. Najvhodnejší je vodík.

Katalytické systémy podľa vynálezu je možné s výhodou používať k výrobe polymérov propylénu s veľkým rozsahom stereošpecificity so zvlášť vysokými výťažkami.

Tieto katalytické systémy sú ďalej zvlášť vhodné k polymerácii propylénu za vysokej teploty. Za týchto podmienok sú pozorované zvlášť vysoké výťažky polymerácie bez významného zníženia stereošpecificity.

Použitie katalytických systémov podľa vynálezu umožňuje s dobrým výťažkom získať polyméry, obsahujúce nižšie množstvo chlóru než u polymérov, získaných s tradičnými katalytickými systémami na báze chloridu titanitého. Preto sú príslušné polyméry stabilnejšie a ich použitie so sebou neprináša koróziu zariadení, používaných k tomuto účelu. Okrem toho stabilizácia týchto polymérov vyžaduje nižšie množstvo prísad, čo znamená nielen ekonomickú výhodu, ale zároveň umožňuje používať tieto polyméry v aplikáciach, kde sa vyžaduje vysoká čistota.

Katalytické systémy podľa vynálezu umožňujú ďalej, pokiaľ sú používané pri polymeračných postupoch v plynnej fáze, zamedziť v polymeračnom reaktore alebo v cirkulačnom zariadení plyných monomérov vzniku polymérov o nízkej molekulovej hmotnosti, vyskytujúcich sa vo forme viskózných alebo polopevných olejov, schopných narušovať správnu funkciu polymeračného reaktora. Takéto použitie katalytických systémov podľa vynálezu je preto zvlášť výhodné.

Katalytické systémy podľa vynálezu konečne umožňujú získavať s veľmi dobrými výťažkami polyméry propylénu s veľmi vysokou strednou molekulovou hmotnosťou. Podľa vynálezu sa polyméry propylénu s veľmi vysokou molekulovou hmotnosťou rozumejú polyméry propylénu, ktorých hmotnostná stredná molekulová hmotnosť (M_w) je aspoň $8 \cdot 10^5$ g/mól. S výhodou je hmotnostná stredná molekulová hmotnosť vyššia než $1,0 \cdot 10^6$ g/mól a môže dosahovať tak vysokých hodnôt ako $1,2 \cdot 10^6$ g/mól. Polyméry propylénu tohoto typu, získavané polymeračným postupom podľa vynálezu, sú homopolyméry propylénu, rovnako ako jeho vyššie definované kopolyméry. Tieto polyméry sa získavajú s dobrými výťažkami rôznymi polymeračnými postupmi, pokiaľ polymeračné prostredie neobsahuje regulátor molekulovej hmotnosti.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález je bližšie vysvetlený na príkladoch praktickej realizácie.

Význam symbolov, uvedených v príkladoch, jednotiek vyjadrujúcich uvedené veličiny a spôsobov merania je nasledujúci:

IPV - vnútorný objem pórov pevného katalyzátora, spadajúci do oblastí polomérov pórov medzi 1000 a 15000 Å a vyjadrený v cm^3/g , meraný ortuťovou penetračnou metódou s použitím porozimetrov, dodávaných fy Carlo Erba Co.

akt.- katalytická aktivita, vyjadrovaná bežne v gramoch

polyméru, získaného za hodinu na gram TiCl_3 , obsiahnutého v pevnej katalytickej zložke. Táto aktivita sa hodnotí nepriamo zo stanovenia zbytkového obsahu titanu v polyméri röntgénovou fluorescenciou.

ASW - zdanlivá špecifická hmotnosť nerozpustného polyméru, vyjadrená v g/dm^3 .

fTri - index izotakticity polyméru, hodnotený molárnym zlomkom izotaktických triád (reťazec, tvorený tromi monomérnymi jednotkami propylénu v konfigurácii meso) v celkovom polyméri. Táto hodnota sa stanovuje nukleárnou magnetickou rezonanciou s ^{13}C postupom podľa Macromolecules, sv. 6, č. 6, str. 925-926 (1973) a v odkazoch (3) až (9) tejto publikácie.

I.I. - index izotakticity polyméru, hodnotený jeho zlomkom, vyjadreným v % hmotnostných, vzťahnuté na celkové množstvo získaného polyméru, ktorý je nerozpustný vo vriacom heptáne.

MFI - index toku taveniny, meraný pod zaťažením 2,16 kg pri 230°C a vyjadrený v g/10 min . (norma ASTM D 1238).

η - vnútorná viskozita polyméru, meraná v roztoku v tetralíne pri 140°C a vyjadrená v g/dl .

M_w - hmotnostná stredná molekulová hmotnosť, vyjadrená v g/mol a meraná sterickou vylučovacou chromatografiou v 1,2,4-trichlórbenzéne pri 135°C na chromatografe WATERS typ 150C.

TEAL - trietylaluminium

TBAL - tributylaluminium

DIBDMS - diizobutyldimetoxyasilan

nPTMS - n-propyltrimetoxyasilan

DPDMS - difenyldimetoxyasilan

Et - etylový zbytok C_2H_5-

izoamyl - izoamylový zbytok $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Príklad 1

Príklad 1 vysvetľuje katalytický systém podľa vynálezu, obsahujúci ako pevnú zložku na báze komplexného TiCl_3 v kryštalickej forme σ zlúčeninu (a1), ktorá nebola podrobená prepolymerácii ani aktivácii.

A) Príprava zlúčeniny (a1)

Do reaktora o objeme 800 ml, opatreného dvojramenným miešadlom o rýchlosti otáčania 400 min^{-1} , sa v dusíkovej atmosfére uvedie 90 ml suchého hexánu a 60 ml čistého TiCl_4 . Tento roztok hexan- TiCl_4 sa vychladí na $0 (\pm 1)^\circ\text{C}$. Behom 4 h sa za udržiavania teploty v reaktore na $0 (\pm 1)^\circ\text{C}$ dávkuje roztok, tvorený 190 ml hexanu a 70 ml dietylalumíniumchloridu (DEAC).

Po prídavku roztoku DEAC-hexan sa reakčné prostredie, tvorené suspenziou jemných častíc, udržiava 15 min za miešania na $1 (\pm 1)^\circ\text{C}$, potom sa behom 1 h privedie na 25°C a udržiava sa na tejto teplote 1 h, načo sa behom asi 1 h privedie na 65°C . Zmes sa mieša pri 65°C 2 h.

Od pevnej fázy sa potom oddelí kvapalná fáza a pevný produkt sa premyje suchým hexánom.

Takto získaná redukovaná pevná látka sa suspenduje v 456 ml riedidla (hexanu) a pridá sa 86 ml diizooamyléteru (DIAE). Suspenzia sa mieša rýchlosťou 250 min^{-1} po dobu 1 h pri 50°C a dekantuje. Po zliatí supernatantu sa pevný podiel resuspenduje v 210 ml hexánu a pridá sa 52 ml TiCl_4 . Potom sa suspenzia udržiava 2 h za miešania (150 min^{-1}) na 75°C . Kvapalná fáza sa odfiltruje a pevný podiel na báze komplexného chloridu titanitého sa premyje pod dusíkom suchým hexánom vo fluidnom lôžku pri 70°C .

Takto získaná pevná katalytická zložka fialovej farby obsahuje na kg 875 g TiCl_3 v kryštalickej forme a 85 g DIAE.

B) Prepolymerácia propylénu v suspenzii v kvapalnom monomére (referenčné podmienky)

Do autoklávu o objeme 5 l, predtým vysušeného, sa za prebublávania suchým dusíkom uvádza:

- 228 mg (2 mmóly) TEAL (vo forme roztoku v hexane o koncentrácii 200 g/l),

- 176,8 mg DIBDMS (vo forme roztoku v hexane o koncentrácii 0,384 mólu/l,

- 59 mg zlúčeniny (a1), pripravenej v stupni A,

- vodík o tlaku asi 10^5 Pa,

- 3 l kvapalného propylénu,

takým spôsobom, aby molárny pomer medzi hliníkom v TEAL a titanom v zlúčenine (a1) bol rovný 6 a molárny pomer medzi hliníkom v TEAL a kremíkom v DIBDMS bol rovný 2,3.

Reaktor sa udržiava 2 h za miešania na 80°C . Potom sa odplyní prebytočný propylén a odoberie sa vzniknutý polymér, tvorený 664 g suchého polypropylénu, obsahujúceho 18 ppm titanu, 40 ppm chlóru a majúceho tieto charakteristiky:

ASW 467

fTri 93

I.I. 96,3

MFI 0,44

Aktivita α zlúčeniny (a1) je 8626.

Porovnávací príklad 2R

Tento príklad vysvetľuje polymeráciu propylénu pomocou katalytického systému, obsahujúceho 70 mg zlúčeniny (a1), popísané v príklade 1, a 480 mg dietylaluminiumchloridu (DEAC).

Polymeračný pokus v kvapalnom propyléne (3 h, 80°C) umožňuje získať s aktivitou 3700 polymér, obsahujúci 28 ppm titanu, 270 ppm chlóru a majúci tieto charakteristiky:

ASW 480

I.I. 95,8

MFI 2,5

Porovnávanie tohto príkladu s príkladom 1 jasne ukazuje, že katalytické systémy podľa vynálezu sú zvlášť aktívne. Okrem toho katalytické systémy podľa vynálezu vedú pri rovnakej produktivite k polyméru, obsahujúcemu asi 4,3 krát menej chlóru.

Príklady 3 až 10R

Nasledujúce príklady 3 až 10R vysvetľujú katalytické systémy, obsahujúce zlúčeniny (a1), ktoré boli podrobené prepolymerácii a aktivácii. Príklady 3 až 9 sa vykonávajú podľa vynálezu. Príklad 10R je porovnávaci.

Príklady 3 a 4

A) Príprava zlúčeniny (a1)

Pevná zložka na báze komplexného chloridu titanitého sa pripraví rovnako ako v príklade 1. Avšak potom, čo sa suspenzia redukovanej pevnej látky udržiava 2 h za miešania na 65°C a ochladí na asi 55°C, uvedie sa do plynnej vrstvy v reaktore propylén pod tlakom $2 \cdot 10^5$ Pa. Toto uvádzanie sa vykonáva po dostatočnú dobu (asi 45 min), aby bolo možné získať na kg konečnej pevnej látky 65 g polymérovaneého propylénu. Suspenzia takto prepolymerovanej pevnej zložky sa potom ochladí na 40°C a premyje suchým hexanom. Potom sa pokračuje rovnako ako v príklade 1, časť A.

Takto získaná pevná zložka na báze komplexného $TiCl_3$ sa potom resuspenduje v hexane (v pomere 4 ml hexanu na gram pevnej látky) a uvedie do styku so 120 ml roztoku, obsahujúceho na liter hexanu 80 g DEAC a 176,2 g n-oktadecyl-3-(3',5'-diterc.-butyl-4'-hydroxyfenyl)propionátu, dodávaného pod označením IRGANOX 1076 fy CIBA-GEIGY. Suspenzia s týmto prídavkom sa 1 h za miešania udržiava na 30°C. Po dekantácii sa vzniknutá aktivovaná pevná katalytická zložka premyje suchým hexanom a pevný podiel sa resuspenduje.

Takto získaná aktivovaná pevná katalytická zložka obsahuje na kilogram 720 g $TiCl_3$ a 40 g DIAE.

B) Polymerácia propylénu v suspenzii v kvapalnom monomére

Charakteristiky použitých katalytických systémov sú zhrnuté v tabuľke I, rovnako ako výsledky polymeračných pokusov (referenčné podmienky, vykonaných v prítomnosti tejto zlúčeniny (a1).

Tabuľka I

príklad	3	4
katalytické systémy:		
zlúčenina (b)		TEAL
zlúčenina (c)		DIBDMS
množstvo (b) (mmól)	2	2
molárny pomer Al/Ti	4,6	11,4
molárny pomer Al/Si	1,8	2,0
výsledky polymerácie:		
akt.	9703	6750
ASW	502	492
fTri	92	93
I.I.	97,9	97,4
MFI	0,2	1,7
Cl v polymére (ppm)	36	51

Príklad 5

Príklad 5 vysvetľuje prípravu polypropylénu o vysokej molekulovej hmotnosti pomocou zlúčeniny (a1), popísané v príklade 3. Polymerácia sa vykonáva za podmienok podľa príkladu 1, časť B, ale teplota polymerácie sa udržiava 2 h na 65°C a vynecháva sa prívod vodíka. Charakteristiky tohto pokusu sú zhrnuté v tabuľke II.

Tabuľka II

príklad

5

katalytické systémy:

zlúčenina (b)

TEAL

zlúčenina (c)

DIBDMS

množstvo (b) (mmól)

2

molárny pomer Al/Ti

8,6

molárny pomer Al/Si

2,0

výsledky polymerácie:

akt.

5544

ASW

490

fTri

90

I.I.

95,8

MFI

nemerateľný

η

1,07

M_w

1175000

Príklad 6 a 7

Tieto príklady vysvetľujú použitie rôznych zlúčenín kremíka v polymeračných pokusoch podľa príkladu 5 (65°C - 2 h), avšak s privedením asi 10^5 Pa vodíka.

Zloženie katalytických systémov a výsledky polymeračných pokusov sú uvedené v tabuľke III.

Tabuľka III

príklad	6	7
katalytické systémy:		
zlúčenina (b)	TEAL	TEAL
zlúčenina (c)	DIBDMS	DPDMS
množstvo (b) (mmól)	2	2
molárny pomer Al/Ti	6,5	7,3
molárny pomer Al/Si	2,0	2,0
výsledky polymerácie:		
akt.	4704	3528
ASW	472	436
fTri	92	91
I.I.	95,2	93,8
MFI	3,7	2,8

Príklady 8 a 9

Tieto príklady vysvetľujú polymeráciu propylénu pomocou katalytických systémov, obsahujúcich trialkylaluminium [zlúčeninu (b)], ktorých alkylové zbytky obsahujú viacej než 2 atómy uhlíka.

Charakteristiky týchto katalytických systémov, ako i výsledky polymeračných pokusov, vykonávaných za podmienok príkladu 1, časť B, sú zhrnuté v tabuľke IV.

Tabuľka IV

priklad	8	9
katalytické systémy:		
zlúčenina (b)	TBAL	TBAL
zlúčenina (c)	DIBDMS	DIBDMS
množstvo (b) (mmól)	2	2
molárny pomer Al/Ti	8,5	15
molárny pomer Al/Si	3,3	3,2
výsledky polymerácie:		
akt.	10720	11516
ASW	498	487
fTri	90	89
I.I.	96,6	95,5
MFI	0,6	1,9
Cl v polymére (ppm)	32	30

Priklad 10R

Priklad 10R vysvetľuje polymeráciu propylénu za podmienok rovnakých ako v príklade 5, avšak s pomocou katalytického systému, obsahujúceho 2,1 mmólu (240 mg) TEAL (zlúčenina b) a 42 mg zlúčeniny (a1), popísané v príklade 4, t.j. 0,19 mmólu TiCl_3 .

Tento pokus umožňuje získať s aktivitou 5971 lepivý, nemanipulovateľný polymér.

Z porovnania príkladov 3 až 9 s príkladom 10R je možné vyvodiť, že prítomnosť organickej kyslíkatej zlúčeniny kremíka v katalytických systémoch podľa vynálezu vedie k získaniu stereospecifických polymérov.

Priklady 11 až 15R

Tieto príklady sú určené k vysvetleniu katalytických

systémov podľa vynálezu, obsahujúcich ako pevnú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ zlučeninu (a2). Príklady 11, 12 a 14 sa vykonávajú podľa vynálezu a príklady 13R a 15R sú uvedené pre porovnanie.

Príklad 11

A) Priprava pevnej katalytickej zložky [zlučenina (a2)]

Kompozícia (0) sa získa zmiešaním v inertnej atmosfére a pri 50°C 800 ml IZOPAR H (zmes alifatických uhľovodíkov, vriacich pri 175°C, dodávaná fy EXXON CHEMICALS), 170 ml DEAC a 82 ml izoamylalkoholu. Táto kompozícia empirického vzorca $\text{AlEt}_{1.45}(\text{OR}^4)_{0.55}\text{Cl}$, kde R^4 predstavuje izoamylový zbytok, sa pred použitím uchováva 16 h pri teplote miestnosti s prebublávaním dusíka.

Do suchého reaktora o objeme 5 l, vybaveného jednoramenným miešadlom s rýchlosťou otáčania 220 min^{-1} , sa uvedie 1 l IZOPAR H a 150 ml TiCl_4 . Za udržiavania tohto roztoku TiCl_4 na 30°C sa pomaly (30 min) uvedie 690 ml DIAE a potom 970 ml vyššie uvedenej kompozície (0). Uvádzanie kompozície (0) prebieha po dobu 60 min. Po znížení rýchlosti miešania na 85 min^{-1} sa za neustáleho zvyšovania teploty tak, aby sa po 50 min dosiahlo 100°C, uvedie behom 20 min 450 ml TiCl_4 . Suspenzia sa udržiava 2 h na 100°C a vzniknutá pevná látka sa izoluje dekantáciou, načo sa premyje 7 krát 2 l suchého hexanu.

Táto pevná katalytická zložka nafialovej farby obsahuje na kilogram 830 g TiCl_3 , 1 g hliníka a 58 g DIAE; jeho IPV je $0,095 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Celkové množstvo tejto pevnej látky (t.j. asi 317 g pevnej zložky na báze komplexného TiCl_3) sa pri 30°C za miešania rýchlosťou 150 min^{-1} suspenduje v 1,8 l hexanu.

Pomaly (30 min) sa uvedie 780 ml roztoku hexanu, obsahujúceho na liter 80 g DEAC a 176 g IRGANOX 1076 a potom behom 30 min 240 ml propylénu. Suspenzia sa po ďalších 30 min udržiava za miešania.

Po dekantácii sa získaná prepolymerovaná pevná katalytická zložka premyje suchým hexanom, pevný podiel sa resuspenduje a suší prebublávaním dusíka vo fluidnej loži po dobu 2 h pri 70°C.

Takto získaná pevná látka obsahuje 535 g TiCl_3 , 18 g DIAE a 228 g prepolymerovaného propylénu.

Konštatuje sa, že táto veľmi jednoduchá príprava zlúčeniny (a) prebieha v jednom stupni.

B) Polymerácia propylénu v suspenzii v kvapalnom monomére

Do autoklávu o objeme 5 l, predtým vysušeného, sa za prebublávania suchým dusíkom uvádza:

- 228 mg (2 mmóly) TEAL (vo forme roztoku v hexane o koncentrácii 200 g/l), dodávaného fy SCHERING,
- 202,8 mg DIBDMS (vo forme roztoku v hexane o koncentrácii 0,384 mólu/l),
- 67,7 mg zlúčeniny (a2), pripravenej vyššie uvedeným spôsobom,
- tlak vodíka asi 10^5 Pa,
- 3 l kvapalného propylénu,

takým spôsobom, aby molárny pomer medzi hliníkom v TEAL a titanom v zlúčenine (a1) bol rovný 8,5 a molárny pomer medzi hliníkom v TEAL a kremíkom v DIBDMS bol rovný 2.

Reaktor sa 4 h udržiava za miešania na 65°C. Po odplynení prebytočného propylénu sa s aktivitou 2673 získa polymér o ASW 343, MFI 6, fTri 92, obsahujúci 64,5 ppm chlóru.

Príklad 12

Tento príklad vysvetľuje polymeráciu propylénu, udržiavaného v plynnom stave. Pevná katalytická zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ [zlúčenina (a2)] sa získa podľa príkladu 11.

Do autoklávu o objeme 5 l, používaného podľa príkladu 1, časť B, sa pod prúdom dusíka a za miešania uvádza:

- 106 mg (0,93 mmólu) TEAL,
- 38 mg (0,19 mmólu) DIBDMS,
- 90 mg vyššie pripravenej zlúčeniny (a2), t.j. 48 mg TiCl_3 ,
- 1 l kvapalného propylénu.

Potom sa zvýši teplota až na 50°C a za týchto podmienok sa vykonáva polymerácia po dobu 10 min. Potom sa autokláv odplyní na tlak $11 \cdot 10^5$ Pa abs. za zahrievania do 75°C . Pri tejto teplote sa do autoklávu postupne uvedie vodík a potom propylén v plynnom stave do dosiahnutia celkového tlaku pri danej teplote $20 \cdot 10^5$ Pa abs. Po 3 h polymerácie za týchto podmienok sa reakcia zastaví prídavkom 25 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 1 mól/l.

Aktivita zlúčeniny (a2) je 2870, ASW polyméru je 343, MFI 0,83 a fTri 92.

Príklad 13R

Tento príklad vysvetľuje polymeráciu propylénu v plynnej fáze pomocou katalytického systému, obsahujúceho 60 mg zlúčeniny (a2) podľa príkladu 11 a 250 mg DEAC.

Polymeračný pokus, vykonaný za podmienok príkladu 12, vedie s aktivitou 1833 k polyméru, obsahujúcemu 42 ppm titanu, 540 ppm chlóru a s týmito charakteristikami:

ASW 344

MFI 6

fTri 95

Porovnanie príkladu 13R s príkladom 12, vykonaným podľa vynálezu, znovu ukazuje, že katalytické systémy podľa vynálezu sú veľmi aktívne a vedú k polymérom s veľmi nízkym obsahom chlóru.

Príklad 14

Pevná katalytická zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ , použitá v katalytickom systéme podľa tohto príkladu, je zlúčenina (a2), nanosená na nosiči.

A) Priprava zlúčeniny (a2)

Kompozícia (0) sa získa postupným uvádzaním 300 ml IZOPAR H, 43,2 ml DEAC a 20 ml $\text{Al}(\text{OR}^4)\text{EtCl}$, kde R^4 znamená izoamylový zbytok (získaného predtým ekvimolárnym zmiešaním DEAC a izoamylalkoholu) do banky o objeme 1 l, predtým prečistenej dusíkom.

Do autoklávu o objeme 5 l, vybaveného jednoramenným miešadlom o rýchlosti otáčania 250 min^{-1} , s dusíkovou atmosférou, sa postupne uvedie 1600 ml IZOPAR H, 200 ml TiCl_4 , 230 ml DIAE a 310 g kremikového nosiča (dodávaného fy GRACE pod označením SG 532). Za udržiavania tejto suspenzie na 30°C sa k nej behom jednej hodiny pridá 363 ml vyššie uvedenej kompozície (0). Potom sa teplota zvýši tak, aby po 1 h dosiahla 100°C .

Reakčné prostredie sa na tejto teplote udržiava 2 h, načo sa privedie na teplotu miestnosti.

Pomaly (30 min) sa uvedie 780 ml roztoku hexanu, obsahujúceho na liter 80 g DEAC a potom behom 30 min 240 ml propylénu. Suspenzia sa udržiava za miešania ďalších 30 min.

Po dekantácii sa získaná prepolymerovaná pevná katalytická zložka premyje suchým hexanom s resuspendovaním pevného podielu po každom premytí a potom sa suší prebublávaním dusíkom vo fluidnej lôži po dobu 2 h pri 70°C. Táto zlúčenina (a2) obsahuje na kilogram 341 g TiCl_3 . Jej IPV je 0,08 cm^3/g .

B) Polymerácia propylénu v plynnej fáze.

Pri podrobení rovnakému polymeračnému pokusu ako v príklade 12 vedie katalytický systém, obsahujúci 82 mg (0,72 mmólu) TEAL, 36,7 mg DIBDMS a 98,5 mg tejto zlúčeniny (a2), s aktivitou 2199 k polyméru majúcemu ASW 413, nemerateľný MFI a fTri 93.

Príklad 15R

Príklad 15R vysvetľuje polymeráciu propylénu za rovnakých podmienok ako v príklade 10R, avšak pomocou zlúčeniny (a2), pripravenej rovnako ako v príklade 14.

Použitý katalytický systém obsahuje 1,9 mmólu TEAL a 69,7 mg zlúčeniny (a2), t.j. 23,7 mg TiCl_3 .

Tento pokus umožňuje získať s aktivitou 3981 lepivý, nemanipulovateľný polymér.

Porovnanie príkladov 11, 12 a 14 s príkladom 15R umožňuje jasne ozrejmiť rolu, ktorú hraje v katalytických systémoch podľa vynálezu kyslíkatá organická zlúčenina kremíka.

Príklad 16

Tento príklad vysvetľuje polymeráciu propylénu v inertnom uhľovodíkovom riedidle (hexan) pomocou katalytického systému, obsahujúceho zlúčeninu (a1), pripravenú ako v príklade 3, TEAL a dicyklopentyldimetoxysilan (DCPDMS) ako zlúčeninu (c).

Polymerácia sa vykonáva týmto postupom:

Do autoklávu o objeme 5 l, predtým vysušeného, sa za prebublávania suchým dusíkom uvádza:

- 1 l hexanu,
- 157 mg TEAL,
- 153 mg DCPDMS,
- 48 mg zlúčeniny (a1);

molárny pomer Al/Ti a Al/Si je rovný 7, resp.2.

Pri zvyšovaní teploty na 70°C sa postupne uvádza:

- vodík o tlaku asi 10^5 Pa,
- propylén o tlaku $20 \cdot 10^5$ Pa,

načo sa pri tejto teplote vykonáva polymerácia za udržiavania konštantného tlaku prívodom propylénu.

Po 3 h sa polymerácia zastaví prídavkom 250 ml vody, obsahujúcej 25 mmólu hydroxidu sodného. Polymér sa získa vo forme suspenzie, ktorá sa prefiltruje. Pevný podiel polyméru sa suší a podiel polyméru, rozpustný v polymeračnom hexáne, sa získa odparením.

Takto získaný polymér má ASW 499 a MFI 1,1. Aktivita zlúčeniny (a1) v tomto pokuse je 3393. Podiel polyméru, rozpustný v polymeračnom hexane, je 1%, vzťahnuté na celkovú hmotnosť vytvoreného polyméru.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalytický systém pre polymeráciu α -olefinov, obsahujúci aspoň

- jednu pevnú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ ,
- jednu organohlinitú zlúčeninu,
- jednu kyslíkatú organickú zlúčeninu kremíka, vyznačujúci sa tým, že organohlinitá zlúčenina je nehalogénovaná.

2. Katalytický systém podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že nehalogénovaná organohlinitá zlúčenina zodpovedá vzorcu II



kde

- R znamená uhľovodíkový zbytok, obsahujúci 1 až 18 atómov uhlíka,
- Y znamená skupinu, zvolenú zo skupín $-\text{OR}^1$, $-\text{SR}^1$ a $-\text{NR}^1\text{R}^2$, kde R^1 a R^2 znamenajú každý jednotlivo rovnaký alebo rôzny uhľovodíkový zbytok, zvolený z alkylových, arylových, arylalkylových, alkylarylových a cykloalkylových zbytkov,
- m je celé číslo vyhovujúce vzťahu $0 < m \leq 3$.

3. Katalytický systém podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že nehalogénovaná organohlinitá zlúčenina je zvolená z trialkylaluminiov a ich zmesi.

4. Katalytický systém podľa nároku 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že kyslíkatá organická zlúčenina kremíka je zvolená zo zlúčenín všeobecného vzorca I



kde

- R' znamená atóm vodíka alebo uhľovodíkový zbytok obsahujúci 1 až 20 atómov uhlíka,
- R'' znamená uhľovodíkový zbytok, obsahujúci 1 až 12 atómov uhlíka, rovnaký alebo rôzny od R' ,
- n je celé číslo vyhovujúce vzťahu $0 \leq n \leq 3$,

pričom môže n zbytkov R' a $(4-n)$ zbytkov R'' znamenať každý jednotlivo nezávisle na ostatných rovnaké alebo rôzne organické zbytky.

5. Katalytický systém podľa nároku 4, vyznačujúci sa tým, že kyslíkatá organická zlúčenina kremíka vzorca I obsahuje jeden alebo dva substituenty (OR''), kde zbytky R'' , rovnaké alebo rôzne, sú zvolené z uhľovodíkových zbytkov, obsahujúcich 1 až 3 atómy uhlíka, a aspoň jeden substituent R' , zvolený z alkylových a cykloalkylových zbytkov, obsahujúcich aspoň jeden sekundárny alebo terciárny atóm uhlíka.

6. Katalytický systém podľa nároku 5, vyznačujúci sa tým, že kyslíkatá organická zlúčenina kremíka je zvolená z dimetoxysilánov a dietoxysilánov, substituovaných aspoň jedným alkylovým alebo cykloalkylovým zbytkom, obsahujúcim v polohe α , β alebo gamma sekundárny alebo terciárny atóm uhlíka.

7. Katalytický systém podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, vyznačujúci sa tým, že pevná zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ je pevná látka, v podstate zbavená horčika, získaná postupom, zahrňujúcim redukciu zlúčeniny titanu organohlinitým redukčným činidlom.

8. Katalytický systém podľa nároku 7, vyznačujúci sa tým, že pevná zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ je získaná postupným alebo kombinovaným pôsobením donora elektrónov a halogénovanej zlúčeniny na pevnú látku, vzniknutú redukciou tetrachloridu alebo tetraalkoxidu titanu organohlinitou zlúčeninou.

9. Katalytický systém podľa nároku 7, vyznačujúci sa tým, že pevná zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ je získaná v prítomnosti halogénovaného činidla tepelným spracovaním kvapalnej látky, vzniknutej uvedením chloridu titaničitého $TiCl_4$, predtým podrobeného pôsobeniu donora

elektrónov, do styku s kompozíciou (0), zodpovedajúcou všeobecnému vzorcu V



kde

- R znamená uhľovodíkový zbytok, obsahujúci 1 až 18 atómov uhlíka,

- Z znamená skupinu, zvolenú zo skupín $-\text{OR}^4$, $-\text{SR}^4$ a $-\text{NR}^4\text{R}^5$, kde R^4 a R^5 znamenajú každý jednotlivo uhľovodíkový zbytok alebo atóm vodíka,

- X znamená atóm halogénu,

- p je akékoľvek číslo, vyhovujúce vzťahu $0 < p < 3$,

- q je akékoľvek číslo, vyhovujúce vzťahu $0 < q < 3$,

pričom súčet $(p + q)$ vyhovuje vzťahu $0 < (p + q) \leq 3$.

10. Katalytický systém podľa nároku 9, vyznačujúci sa tým, že pevná zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ je získaná tak, že sa reakčná zmes z prípravy tejto zložky pridá v ktoromkoľvek okamžiku k organickému alebo anorganickému nosiču.

11. Katalytický systém podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 10, vyznačujúci sa tým, že pevná zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ bola v ktoromkoľvek okamžiku svojej prípravy podrobená prepolymerácii s α -olefínom.

12. Katalytický systém podľa ktoréhokoľvek z nárokov 7 až 11, vyznačujúci sa tým, že pevná zložka na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme σ bola aktivovaná kontaktom s aktivačným činidlom, zvoleným z organohlinitých zlúčenín a produktov reakcie organohlinitej zlúčeniny so zlúčeninou, zvolenou z hydroxyaromatických zlúčenín, ktorých hydroxylová skupina je stericky blokováná.

13. Katalytický systém podľa nárokov 1 až 12, vyznačujúci sa tým, že molárny pomer medzi hliníkom nehalogénovanej organohlinitej zlúčeniny a titanom pevnej zložky na báze

komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ sa pohybuje medzi 1 a 50.

14. Katalytický systém podľa nárokov 1 až 13, vyznačujúci sa tým, že molárny pomer medzi hliníkom organohlinitej zlúčeniny a kremíkom kyslíkatej organickej zlúčeniny kremíka sa pohybuje od 0,1 do 50.

15. Katalytický systém podľa nároku 8, vyznačujúci sa tým, že molárny pomer medzi hliníkom nehalogénovanej organohlinitej zlúčeniny a titanom pevnej zložky na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ sa pohybuje medzi 1,5 a 20.

16. Katalytický systém podľa nároku 8, vyznačujúci sa tým, že molárny pomer medzi hliníkom nehalogénovanej organohlinitej zlúčeniny a kremíkom kyslíkatej organickej zlúčeniny kremíka sa pohybuje od 1 do 5.

17. Katalytický systém podľa nároku 9, vyznačujúci sa tým, že molárny pomer medzi hliníkom nehalogénovanej organohlinitej zlúčeniny a titanom pevnej zložky na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ sa pohybuje od 1,5 do 25.

18. Katalytický systém podľa nároku 9, vyznačujúci sa tým, že molárny pomer medzi hliníkom nehalogénovanej organohlinitej zlúčeniny a kremíkom kyslíkatej organickej zlúčeniny kremíka sa pohybuje od 1 do 20.

19. Spôsob polymerácie α -olefínov, vykonávanej v prítomnosti katalytického systému, obsahujúceho aspoň

- jednu pevnú zložku na báze komplexného chloridu titanitého v kryštalickej forme δ ,
 - jednu organohlinitú zlúčeninu,
 - jednu kyslíkatú organickú zlúčeninu kremíka,
- vyznačujúci sa tým, že organohlinitá zlúčenina je nehalogénovaná.

20.Spôsob podľa nároku 18, vyznačujúci sa tým, že sa použije katalytický systém podľa ktoréhokoľvek z nárokov 2 až 18.

21.Spôsob podľa nárokov 19 a 20, aplikovaný na polymeráciu propylénu.

22.Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 19 až 21, aplikovaný na výrobu polymérov propylénu, ktorých hmotnostná molekulová hmotnosť je vyššia než $8 \cdot 10^5$ g/mól.

23.Polyméry propylénu, získané spôsobom podľa ktoréhokoľvek z nárokov 19 až 22.

24.Polyméry propylénu, ktorých hmotnostná stredná molekulová hmotnosť je aspoň $8 \cdot 10^5$ g/mól.