



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196208
(11) (B2)

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

(22) Přihlášeno 09 02 77
(21) [PV 853-77]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 10 76
(731267) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 12 82

(72) Autor vynálezu ARZOUMANIDIS GREGORY G., STAMFORD (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Katalytická složka

1

Vynález se týká katalytické složky a katalytického systému vhodného pro použití při polymeraci α -olefinů a způsobu polymerace α -olefinů pomocí tohoto katalyzátoru. Při polymeraci α -olefinů se v široké míře používá katalytických systémů, sestávajících z halogenidu titanu a organohlinité sloučeniny. Základní dvousložkový katalyzátor má však určité nevýhody, které odborníci znali a snažili se je překonat. Některé α -olefiny tvoří za použití těchto systémů obvykle polymer obsahující značné množství amorfního polymeru nebo polymeru rozpustného v uhlovodících, který se musí oddělovat od požadovaného produktu, který je krystalický nebo nerozpustný v uhlovodících. Při mnohých způsobech polymerace olefinů je výroba stereoregulárních krystalických polymerů obzvláště žádoucím imperativem.

Kromě snahy připravovat stereoregulární polymery, je důležitým faktorem v této oblasti rovněž katalytická aktivita. Je tedy ekonomicky důležité vyrobit při polymeračním postupu vyšší množství polymeru za jednotku času, vztaheno na jednotku katalyzátoru.

Byly navrženy různé přístupy k řešení shora uvedených problémů. Tak je známo, že redukcí halogenidu titaničitého hliníkem

2

a následujícím mletím se získá katalyzátor se zvýšenou aktivitou, když se mletá složka smísí s organohlinitou sloučeninou. Zvýšená účinnost je však vykoupena výrobou velkých množství amorfního polymeru. Podle patentu USA č. 3 701 763 (S. Wada a další) se stereoregulární polymery mohou získat tak, že se složka chloridu titaničitého zpracovává na prášek v přítomnosti velkých množství pomocných složek, kterými jsou určité alifatické a aromatické ethery, aminy a ketony tak dlouho, až již nelze identifikovat α - nebo γ -typ difrakčního rentgenogramu krystalické formy chloridu titaničitého a výsledná látka na podkladě chloridu titaničitého se extrahuje určitými rozpouštědly. Podle patentu USA č. 3 850 899 (rovněž S. Wada a další) se může jako rozpouštědla pro extrakci látky na podkladě chloridu titaničitého použít některého z těchto ketonů. Použití alifatických a aromatických ketonů je rovněž popsáno v patentu USA č. 3 210 332 (H. D. Lyons a C. W. Moberly), podle kterého se mají za účelem maximální produkce stereoregulárního polymeru tyto ketony přidávat přímo do polymerační směsi využívající běžných katalyzátorů na podkladě alkylhliníku a chloridu titaničitého.

Mnohé pomocné složky podle dosavadního stavu techniky sice zlepšují do určité míry

vlastnosti výsledného polymeru, ale mají současně nevýhody, které nejsou zlepšením vlastností polymeru vyváženy. Tak například nedávno se zjistilo, že hexamethylfosforamid, široce používaná pomocná složka, je karcinogenní a dimethylpropionamid je pravděpodobně rovněž karcinogenní. Mnohé z etherů, kterých se používá jako pomocných složek, jsou vysoce hořlavé, autooxidovatelné kapaliny, ze kterých mohou vzniknout vysoce explozivní peroxidy.

Aromatické ketony, jako benzofenon a substituované benzofenony jsou známými fotosenzitizátory, což je vlastnost, která by mohla ovlivnit stabilitu výsledného polymeru. Jiné aromatické ketony, jako benzantrón a benzosuberón poskytují polymery s nízkým obsahem isotaktického podílu.

Nyní se v souvislosti s vynálezem zjistilo, že pro přípravu polyolefinů se hodí katalytické systémy obsahující určité terpenické ketony. Tyto terpenické ketony nemají mnohé z nevýhod, které jsou vlastní až dosud známým pomocným složkám.

Katalytickou složku podle vynálezu tvoří látka na podkladě chloridu titanitého a nasycený monocyklický monoterpenický keton nebo bicyklický monoterpenický keton. Po aktivaci organohlinitou sloučeninou se z této složky získá katalyzátor, který poskytuje polymery se zlepšenou ateroregularitou.

Předmětem vynálezu je katalytická složka, vyznačená tím, že sestává z látky na podkladě chloridu titanitého zvolené ze skupiny zahrnující

a) látku získanou redukcí chloridu titaničitého kovem,

b) látku získanou redukcí chloridu titaničitého vodíkem,

c) látku získanou redukcí chloridu titaničitého organokovovou sloučeninou a

d) látku získanou mletím chloridu titaničitého a halogenidu kovu ze III. skupiny periodického systému a z monocyklického monoterpenického ketonu nebo bicyklického monoterpenického ketonu, přičemž keton je v katalytické složce obsažen v množství od 2,5 do 10 % hmotnostních, vztaženo na látku na bázi chloridu titanitého.

Kritickou součástí katalytické složky podle vynálezu je určitý monoterpenický keton. Pod pojmem monoterpenický keton se v popisu a nárocích rozumí keton založený na dvou isoprenových jednotkách a obsahující 10 atomů uhlíku. Monoterpenické ketony vhodné pro použití podle vynálezu jsou nasycené monocyklické nebo bicyklické látky. Jako příklady monocyklických nasycených ketonů lze uvést menthon a karvomenthon. Jako příklad bicyklických monoterpenických ketonů lze uvést thujon, karon, verbanon, verbenon, kafr a fenchon. Může se rovněž použít směsí dvou nebo více shora uvedených monoterpenických ketonů.

Látka na bázi chloridu titanitého, která se hodí pro použití podle vynálezu, se, jak již

bylo uvedeno, může vyrobit různými způsoby, tj.

a) redukcí chloridu titaničitého kovem, jako hliníkem nebo titanem, přičemž redukováná látka obsahující titan může být buď rozemletá, nebo nerozemletá, přednostně se používá nerozemleté látky;

b) redukcí chloridu titaničitého vodíkem;

c) redukcí chloridu titaničitého organokovovou sloučeninou, jako alkylhliníkem nebo

d) rozemláním směsi chloridu titanitého a halogenidu kovu ze III. skupiny periodického systému, jako halogenidu hlinitého.

Příklady vhodných výchozích látek na bázi chloridu titanitého jsou v tomto oboru dobře známé a jsou popsány v četných publikacích a patentech, například v patentech USA č. 3 639 375 a 3 701 763. Uvedené patenty jsou zde citovány jako příklady pro ilustraci, jakých typů chloridu titaničitého lze použít podle vynálezu jako výchozích látek.

Monoterpenického ketonu se může použít v množství od asi 2 do asi 15 % hmot., vztaženo na látku na podkladě chloridu titanitého, přednostně v množství od asi 2,5 do asi 10 %. Při výpočtu množství monoterpenického ketonu se uvažuje celková hmotnost látky na bázi chloridu titanitého, například pokud se použije halogenidu titaničitého redukováného hliníkem, vztahuje se hmotnost ketonu na látku $3 \text{ TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ a nikoli pouze na složku TiCl_3 této látky.

Při provádění vynálezu se přednostně před aktivací organohlinitou sloučeninou zpracovává látka na podkladě chloridu titanitého s monoterpenickým ketonem na prášek. Rozmělňování se může provádět v kulovém mlýně nebo v jiném mlecím zařízení v nepřítomnosti ředidel a v inertní atmosféře, jako je dusík nebo argon, která je v podstatě prostá kyslíku, vody a jiných katalytických jedů, při takové teplotě a po tak dlouhou dobu, které jsou nutné pro rozmělnění zpracovávané směsi na práškovitou hmotu, která po aktivaci organohlinitými sloučeninami poskytuje katalyzátor s dobrou aktivitou a stereoregularitou při polymeraci α -olefinů.

Za použití běžných kulových mlýnů se má mletí provádět po dobu od asi 30 do asi 90 hodin při teplotě od asi 30 do asi 70 °C. Obzvláště dobrých výsledků se dosáhne, když se teplota udržuje při asi 45 až asi 65 °C, přednostně při asi 50 až asi 60 °C a mletí se provádí po dobu asi 40 až asi 80 hodin. Jedno vhodné zařízení pro provádění mletí je popsáno v US patentu č. 3 688 992 (A. Schallis). V tomto konkrétním zařízení, které vykazuje vyšší rychlost mletí, se může použít kratších mlecích časů, například 3 až 12 hodin, i když i v tomto případě se mletí může provádět déle.

Při měření teploty se může buď měřit skutečná teplota uvnitř mlecího zařízení nebo

se může tato hodnota extrapolovat z předcházejících cyklů.

Při provádění vynálezu je rovněž často žádoucí používat třetí složky. Tato třetí složka může sloužit k dalšímu zlepšení stereoregularity polymeru, ke zlepšení aktivity katalyzátoru nebo k zabránění aglomerace katalytické složky v tom případě, že se zpracovává na prášek látka na bázi chloridu titanitěho dohromady s monoterpenickým ketonem. Taková látka reguluje agregační chování jemně rozdělených částic vyrobených při mletí a zajišťuje stabilitu výsledného práškovitého produktu tím, že zajišťuje rozpojenost individuálních částic a zabraňuje aglomeraci. Třetí složkou může být iontová nebo polární sloučenina.

Následují reprezentativní příklady vhodných iontových sloučenin:

1. Iontové soli kovů ze skupiny IA. Jako příklady lze uvést halogenidy, jako fluorid lithný, chlorid lithný, bromid lithný a jodid lithný a analogické halogenidy sodíku, draslíku, rubidia a cesia. Do této třídy látek náleží i soli alkalických kovů s jinými běžnými anionty, jako jsou sírany, dusičnany, stearáty, boráty, křemičitany, hlinitany, citráty a thiosulfáty.

2. Iontové soli kovových iontů ze skupiny IIA, které jsou analogické solím uvedeným v podtřídě 1.

3. Iontové soli přechodných kovů. Obzvláštní přednost se dává stearátu mědi a zinku.

4. Kvartérní amoniové soli obecného vzorce $R_4N^+X^-$, kde R představuje vodík, alkyl- nebo arylskupinu a X^- představuje halogenidový nebo síranový anion. Jako příklady vhodných sloučenin lze uvést hydrochloridy, hydrobromidy a hydrojodidy trialkylaminů, přednostně C_1-C_4 -trialkylaminů, například triethylaminhydrochlorid.

5. Jemně rozdělená vodorozpustná amoniá sůl amidopolyfosfátu, ve které v podstatě všechny částice mají průměr menší než $5\ \mu m$. Tato látka se vyrábí reakcí suchého kysličníku fosforečného v plynné fázi s bezvodým amoniakem způsobem popsaným v patentu č. 2.122.122 (Woodstock). Produkt má typicky následující složení:

	%
P_2O_5	76,1
NH_3 , volný	15,4
NH_3 , celkový	22,4
amidický N jako NH_3	7
pH (1% roztok)	5,6

Vhodný produkt tohoto typu lze získat pod obchodním označením „Victamide“ od Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut, USA Victor Chemical Division.

6. Soli alifatických trojsytných kyselin, například trojsytných alkankarboxylových kyselin s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém zbytku a hydroxysubstituované deriváty

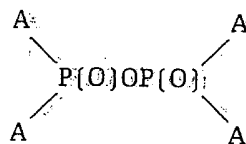
těchto kyselin. Jednou takovou kyselinou je 2-hydroxy-1,2,3-propantrikarboxylová kyselina, což je kyselina citrónová. Přednost se dává solím alkalických kovů, kovů alkalických zemin a přechodových kovů, které obsahují některý z uvedených aniontů. Jako příklady dvou účinných sloučenin lze uvést citran vápenatý a citran železitoamonný. Použití solí dikarboxylových kyselin, například vlnanů, není účinné.

7. Poloestery síranů alkalických kovů, například C_1-C_{18} alkylsubstituované sloučeniny. Vhodnou sloučeninou je dodecylsulfát sodný.

Přednostně se jako iontových sloučenin vhodných jako třetí složky používá halogenidů alkalických kovů a halogenidů, které nejsou plynné.

Jako příklady polárních sloučenin, které jsou vhodné jako třetí složky podle vynálezu, lze uvést:

1. Kyselé alkyldipyrifosfáty obecného vzorce

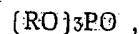


kde

A představuje skupinu OR nebo OH, a R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku s touto podmínkou, že alespoň jedna skupina A znamená skupinu OR.

Jako příklady lze uvést C_1-C_4 -dialkyldipyrifosfáty, jako kyselé dimethyldipyrifosfát.

2. Trialkylfosfáty obecného vzorce



kde

R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Přednostní sloučeninou z této třídy je tributylfosfát.

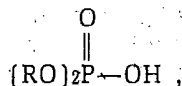
3. Polymerní sloučeniny křemíku zvolené ze skupiny zahrnující amorfni kysličník křemičitý a siloxany.

Amorfni kysličník křemičitý byl definován jako v podstatě dehydratovaný polymerní kysličník křemičitý, který může být považován za kondenzační polymer kyseliny křemičité. Vhodným amorfni kysličníkem křemičitým, kterého lze použít podle předloženého vynálezu, je koloidní kysličník křemičitý. Je dostupný jako obchodní produkt, například pod označením „Czb-O-fit“ od firmy Cabot Corporation a obsahuje částice koloidního kysličníku křemičitého syntrované do útvarů podobajících se řetězcům.

Jako třetí složky jsou rovněž v souvislosti s vynálezem vhodné siloxany. Jedná se o sloučeniny s přímým řetězcem, které jsou analogické parafinickým uhlovodíkům, které se skládají z atomů křemíku vázaných ke

kyslíku uspořádaných tak, že každý křemíkový atom je vázán ke dvěma kyslíkovým atomům. Přednostními siloxany jsou C_1-C_4 alkylsubstituované siloxany, například hexamethylsiloxan a polymethylsiloxan.

4. Dialkylfosforečné kyseliny obecného vzorce



kde

R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

Jednou zvláště účinnou sloučeninou z této skupiny je diisoamylfosforečná kyselina, tj. sloučenina, ve které jsou alkylovými skupinami isoamylskupiny.

5. Dialkylmaleáty a fumaráty, přednostně C_1-C_4 dialkylmaleáty a fumaráty. Jednou takovou účinnou sloučeninou je diethylmaleát.

6. Reakční produkt sloučeniny vzorce $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ a titanátu obecného vzorce $Ti(OR)_4$, kde R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Tento typ produktu se může získat podle patentu USA č. 3 758 535 (L. Vizurraga).

7. Sloučeniny obecného vzorce $RCONH_2$, kde R představuje alkylskupinu, přednostně alkylskupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, a polymerní alkylamidy. Jako tři reprezentativní třetí složky z této třídy sloučenin je možno uvést propionamid, stearamid a polyakrylamid.

8. Pevné prvky zvolené ze skupiny zahrnující grafit, amorfní uhlík a síru. Dvěma přednostními látkami z této skupiny je grafit, který je jednou z krystalických allotropických forem uhlíku (druhou formou je diamant) a síra;

9. Škrob,

10. alkyldiketony s touto podmínkou, že celkový počet atomů uhlíku v obou alkylových skupinách je 20 až 30. Jako některé příklady těchto ketonů je možno uvést lauron vzorce $(C_{11}H_{23})_2CO$ a 14-heptakosaonon vzorce $(C_{13}H_{27})_2CO$.

11. Epoxidy a polymerní deriváty těchto sloučenin. Dvěma sloučeninami z této třídy je jednak diepoxid cyklohexenylmethylcyklohexenkarboxylátu a polyethylenoxid, tj. vodorozpustný polymer vyrobený polymerací ethylenoxidu, například za použití alkalické katalýzy.

12. Trialkylboráty, přednostně C_1-C_4 trialkylboráty. Reprezentativní sloučeninou z této skupiny je trimethylborát.

13. Močovina a alkylsubstituované močoviny, přednostně C_1-C_4 alkylsubstituované močoviny. Dvěma sloučeninami z této třídy je močovina jako taková a tetramethylmočovina.

14. Alkylendiamintetraoctové kyseliny, přednostně sloučeniny s C_2-C_4 alkylensku-

pinou. Přednostní sloučeninou tohoto typu je kyselina ethylendiamintetraoctová.

15. Vodorozpustné ethery celulózy například methylcelulóza a vodná sůl karboxymethylcelulózy.

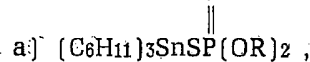
16. Ftalocyaninová barviva, například ftalocyanin mědi, chlorovaný ftalocyanin mědi a sulfonovaný ftalocyanin mědi. Přednostní sloučeninou je ftalocyanin mědi.

17. C_1-C_4 akryláty. Přednostní látkou z této skupiny je methylakrylát.

18. Sloučeniny obecného vzorce $(PNX_2)_n$, kde X představuje chlor nebo brom a n znamená číslo 2 až 4. Přednost se dává sloučeninám vzorce $(PNCl_2)_n$, kde n znamená číslo 3 nebo 4.

19. Sloučeniny vzorců

S



kde

R znamená alkyl o 1 až 6 atomech uhlíku. Způsob přípravy látek obecného vzorce

a) je uveden v belgickém patentu číslo 783 532 a látky b) v US patentu 3 264 177.

20. α -olefiny, které nejsou plynné, například 1-eikosen.

Může se použít i směs dvou nebo více třetích složek, včetně směsí polárních sloučenin a iontových sloučenin.

Přednostními polárními sloučeninami jsou amidy popsané v odstavci 7. a alkyldiketony popsané v odstavci 10.

Množství použité třetí složky je zcela malé. Obvykle je účinné množství od asi 0,1 do asi 100 hmot. %, vztaheno na monoterpenický keton. Přednostní množství je od asi 0,2 do asi 30,0 % hmot., přičemž obzvláštní přednost se dává množství od asi 0,5 do asi 20,0 % hmot.

Jako organohlinité sloučeniny jsou vhodné sloučeniny, kterých se běžně používá jako složek katalyzátorů pro polymeraci α -olefinů. Jako příklady lze uvést

trialkylaluminium,
alkylaluminiumseskvihalogenidy,
dialkylaluminiumhalogenidy,
alkylaluminiumdihalogenidy,
dialkylaluminiumalkoxydy,
alkylaluminiumalkoxyhalogenidy atd.

Jednotlivé alkylové skupiny těchto sloučenin mohou obsahovat 1 až 18 atomů uhlíku a sloučeniny mohou obsahovat celkem až 40 atomů uhlíku. Jako příklady vhodných organohlinitých sloučenin lze uvést tyto látky:

trimethylaluminium,
triethylaluminium,
tributylaluminium,
triisobutylaluminium,
trioktylaluminium,
tridodecylaluminium,
methylaluminiumseskvi-chlorid,
ethylaluminiumseskvi-chlorid,
diethylaluminiumchlorid,
ethylaluminiumdichlorid,

dibutylaluminiumchlorid, diethylaluminiumseskvbromid, a jejich směsi. Dialkylaluminiumhalogenidům, jako je diethylaluminiumchlorid se dává přednost z organohlinitých sloučenin v případě polymerace propylenu.

Produktu podle předloženého vynálezu se může používat při výrobě polymerů α -olefinů obsahujících 2 až 8 atomů uhlíku, jako jsou propylenové homopolymery, ethylenové homopolymery, kopolymery propylenu a ethylenu a homopolymery 1-butenu, 3-methyl-1-butenu, 4-methyl-1-pentenu atd. Polymerace takových monomerů se obecně provádí při teplotě v rozmezí od asi 10 do asi 150 °C za tlaku od asi 49 kPa do asi 9810 kPa. Pokud byla látka na bázi chloridu titanitého mleta s monoterpenickými ketony buď sama, nebo v přítomnosti třetí složky, prášková katalytická složka se buď smísí s organohlinitou sloučeninou před přidáním do polymeračního reaktoru, nebo se může rozemletá látka a organohlinitá sloučenina přidat do reaktoru odděleně. Pokud látka na podkladě chloridu titanitého a monoterpenický keton nebyly společně zpracovávány na prášek, jednotlivé složky se přidávají do reakční směsi buď odděleně, nebo ve směsi s organohlinitou sloučeninou. Při tomto způsobu provedení se případná třetí složka může přidávat odděleně nebo ve směsi s kteroukoli z potřebných přísad.

Namísto toho, aby se monoterpenického ketonu používalo ve formě modifikované titanité složky, jak je uvedeno shora, může se keton též přímo přidávat do polymeračního reaktoru. Při této druhé alternativě se obvykle používá asi 5 až 200 % hmot. U ketonu, vztaženo na látku na bázi chloridu titanitého, přednostně se však používá množství pod 100 % hmot. Poklesne-li po přidání velkého množství ketonu aktivita, může se dosáhnout jejího zvýšení zvýšením množství alkylhlinité sloučeniny použité pro aktivaci katalyzátoru.

I když se může při povádění vynálezu použít jakýchkoli ze shora popsaných monoterpenických ketonů, podle přednostního provedení se používá bicyklických ketonů. Obzvláštní přednost se dává kafru.

Následující příklady slouží pro bližší objasnění vynálezu, jeho rozsah však v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

A. Příprava katalytické složky

Do laboratorního kulového mlýnku o vnitřním průměru 11 cm a délce 15 cm se vloží 875 g zmagnetizovaných ocelových koulí o průměru 1 cm. Mlýnek se propláchne chemicky čistým acetonem, vysuší při 60 °C v sušárně a pak umístí do suché skříně obsahující dusíkovou atmosféru, do které je striktně vyloučen vstup vzduchu a vlhkosti.

Do mlýnku se předloží kafr (asi 2,7 g)

a mlýnkem se zátřeše, aby se kafr důkladně dispergoval. Pak se do mlýnku přidá 50 g chloridu titanitého, který byl získán redukcí chloridu titaničitého kovovým hliníkem. Jedná se o kokystalický produkt odpovídající vzorci $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ („ TiCl_3A “ Stauffer Chemical Company Speciality Chemical Division, Westport, Connecticut, USA). Mlýnkem se znovu zátřeše, aby se obsah promíchal, pak se mlýnek uzavře, aby byl vzduchotěsný a nechá se otáčet 45 hodin při 110 ot/min. při teplotě 50 °C. Teplota se udržuje pomocí systému sestávajícího z termočlánku umístěného v jímce uvnitř mlýnku, regulátoru teploty a zapisovače teploty. Vnější teplo se dodává infračerveným zářením. Na konci 45hodinové periody se jemně rozmělněná složka katalyzátoru, která v podstatě neobsahuje žádné shluky, převede v suché skříně do nádoby a zkouší se způsobem uvedeným v odstavci B na aktivitu a index isotakticity.

B. Příprava polymeru

V tomto příkladě je uveden zkušební postup použitý pro stanovení aktivity katalyzátoru a indexu isotakticity vzniklého produktu za použití katalytických složek typu popsaného v odstavci A.

Do autoklávu o obsahu 3,8 litru vybaveného duplikátorovým pláštěm míchadlem nastaveným na 600 ot/min, se předloží 1 litr suchého heptanu. V heptanu se pod dusíkovou atmosférou suspenduje asi 0,3 g produktu získaného podle odstavce A, přidá se dalších 50 ml heptanu a pak 8 ml 20% (hmot.) roztoku diethylaluminiumchloridu v heptanu. Pak se přidá do autoklávu další 0,5 litru suchého heptanu a autokláv se uzavře. Teplota se zvýší na 70 °C a autokláv se odvětrá, aby se uvolnil přetlak dusíku. Pak se uvádí plyný vodík do parciálního tlaku 22,08 kPa a připustí se propylen do celkového tlaku 979,8 kPa. Během polymerace se dává další propylen, aby se hlídala tlaku udržovala konstantní. Propylen se předem čistí v koloně naplněné katalyzátorem na bázi mědi, aby se odstranila stopová množství kyslíku a v koloně naplněné pryskyřicí fungující jako molekulové síto (typ Linde YA), aby se odstranila stopová množství vody. Polymerace se provádí po dobu 3 hodin. Na konci této periody se katalyzátor rozloží přidávkou směsi isopropylalkohol/methanol, polymerní produkt se odfiltruje, promyje směsí isopropylalkoholu a vody, suší přes noc při 70 °C a pak se zváží. Asi 10 g suchého polymeru se extrahuje 3 hodiny heptanem v Soxhletově přístroji. Percentuální podíl neextrahované části polymeru se označí jako C_7 . Z alikvotního vzorku spojených filtrátů a promývacích louhů se odpaří rozpouštědlo a zjistí se množství rozpustného polymeru přítomného ve filtrátech.

Aktivita katalyzátoru se definuje jako

množství suchého pevného polymeru získaného reakcí v gramech na gram katalytické složky obsahující chlorid titanitý, připravené podle odstavce A. Průměrná aktivita ve dvou pokusech byla 999.

$$II = \frac{C_{71} \times \text{hmotnost pevného polymeru}}{\text{celková hmotnost vyrobeného polymeru}}$$

Celkový vyrobený polymer zahrnuje shora popsanou nerozpustnou látku (isotaktický podíl) a polymer rozpustný ve vroucím heptanu a rozpustný ve spojeném filtrátu a promývacích loužích. Průměrná hodnota indexu isotakticity ze dvou pokusů, při kterých se používá pro výrobu polymeru katalytické složky podle odstavce A, je 93,3.

Srovnávací příklad 1

Pro demonstraci účinnosti kafru se 48 hodin při 50 °C mele 50 g samotného „TiCl₃A“. Polymer se připravuje za podmínek uvedených v příkladě 1. Ze dvou polymeračních pokusů se zjistí průměrná aktivita 796 a průměrný index isotakticity 89,6. Vyrobit se nová dávka mletého produktu „TiCl₃A“. Z následujících dvou polymeračních pokusů s touto látkou se zjistí průměrná aktivita 828 a průměrný index isotakticity 89,6. Tato data odrážejí jak nižší aktivitu katalyzátoru, tak nižší index isotakticity produktu, když se nepoužije terpenického ketonu.

Příklad 2

Opakuje se příklad 1 s tím rozdílem, že se použije asi 2,8 g kafru. Kafr se před přidáním do mlýnku smísí s asi 0,058 g bromidu sodného a mletí se provádí 43 hodin při 50 °C. Polymerace se provádí podle příkladu 1, ale použije se 5 ml 20% (hmot.) roztoku diethylaluminiumchloridu v heptanu. Aktivita katalyzátoru je 1350 a index isotakticity 94,4.

Příklad 3

Způsobem podle příkladu 1 se za použití katalyzátoru z příkladu 2 připraví polymer. Aktivita je 1386 a index isotakticity 92,3.

Příklad 4

Použije se další část katalyzátoru z příkladu 2 pro přípravu polymeru postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se na polymeraci použije asi 0,627 g katalytické složky. Aktivita je 1188 a index isotakticity je 94,6.

Příklady 5 a 6

V těchto dvou příkladech se zkouší opět katalyzátor z příkladu 2 při polymeračním postupu podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije 5 ml 20% (hmot.) diethylaluminiumchloridového roztoku v heptanu. Po-

Index isotakticity (II), který je měřítkem množství vyrobeného nerozpustného polymeru se definuje následujícím vztahem

lymerační teplota je v příkladě 5 65 °C a v příkladě 6 60 °C. V příkladě 5 se zjistí aktivita katalyzátoru 1247 a index isotakticity 93,6, v příkladě 6 je aktivita 1147 a index isotakticity 94,0.

Příklad 7

Aby se ukázala účinnost kafru, jako donoru elektronů za použití jiného typu miecňho zařízení se provede tento pokus.

6,525 g „TiCl₃A“ a 367 g kafru se 11 hodin mele při 48 až 50 °C v zařízení popsaném v patentu USA č. 3 688 992 (A. Schallis). Zařízení obsahuje 90,7 kg zmagnetizovaných ocelových koulí o průměru 12,7 mm. Rychlost otáčení je 285 ot/min. Rozemletá složka TiCl₃A-kafr se prosije, aby se odstranily všechny částice s průměrem nad 2,69 mikronu.

Za použití prosetého systému TiCl₃A-kafr, popsaného shora se obecným způsobem popsaným v příkladě 1 odstavce 3 provede polymerace. Polymerace se provádí 4 hodiny při 70 °C.

Zjistí se, že průměrná aktivita katalyzátoru je 1438 a průměrný index isotakticity je 92,8.

Příklad 8

Opakuje se příklad 7 s tím rozdílem, že se použije 6200 g TiCl₃. A. Průměrná aktivita ze dvou polymeračních pokusů je 1270 a průměrný index isotakticity je 90,8. Vzhledem k tomu, že vlastnosti tohoto katalyzátoru nebyly tak dobré jako vlastnosti katalyzátoru z příkladu 7, vzniklo podezření, že došlo ke znečištění katalytické složky během mletí.

Příklad 9

Znovu se opakuje příklad 7, ale za použití 5860 g TiCl₃A a 330 g kafru. Průměrná aktivita ze dvou polymeračních pokusů je 1222 a průměrný index isotakticity je 93,4.

Srovnávací příklad 2

Asi stejné množství TiCl₃A použité v příkladu 7 se mele samotné bez přísady kafru, použité v příkladě 7. Ze dvou pokusů se zjistí průměrná aktivita 1150 a průměrný index isotakticity 90,1.

Příklady 10 až 17

Obecným postupem uvedeným v příkladě

7 se vyrobí katalytické složky z $\text{TiCl}_3 \cdot \text{A}$, kafru a bromidu sodného. Množství jednotlivých látek a podmínky odlišující se od dat v příkladě 7, a to jak v případě výroby katalytické složky, tak v případě polymerace, jsou spolu s výslednou aktivitou kataly-

zátoru a indexem isotakticity uvedeny v tabulce 1. V případě provádění více než jednoho polymeračního pokusu jsou aktivita a index isotakticity průměrnými hodnotami z provedených pokusů.

Tabulka 1

Příklad	Kafr (% hmot. vztaženo na „TiCl ₃ . A“)	NaBr (% hmot. vztaženo na „TiCl ₃ . A“)	Teplota mletí (°C)	Doba mletí (hod.)	Počet pokusů	Aktivita	Index iso- takticity
10	6,7	0,13	1 h při 35 až 42 8 h při 45 až 53	9	2	1460	93,9
11	6,9	0,14	1 h při 36 až 45 8 h při 38 až 53	9	2	1280	95,8
12	5,13	0,10	2 h při 35 až 47 9 h při 47 až 54	11	2	1296	91,9
13	5,4	0,11	3 h při 40 až 48 8 h při 40 až 53	11	3	1452	95,0
14 ¹⁾	5,9	0,13	3 h při 28 až 45 8 h při 40 až 50	11	2	1270	95,6
15	5,4	0,11	1,25 h při 37 až 47 9,75 h při 40 až 50	11	2	1227	96,0
16	5,3	0,11	1,5 h při 35 až 45 9,5 h při 45 až 51	11	3 (3 před proséváním)	1268 1407	96,5 96,4
17	4,8	0,10	2,5 h při 36 až 45 9,5 h při 40 až 49	11	3 (2 před proséváním)	1321 1524	94,0 93,5

1) Jako složek se použije 5500 g TiCl₃. A, 1000 g mleté složky TiCl₃. A-kafr z příkladu 13, 350 g čerstvého kafru a 7 g bromidu sodného.

Příklady 18 až 19

Aby se ukázala účinnost vynálezu při sníženém stupni mletí, použije se zařízení popsaného v příkladě 7, ale umístí se do něho 68 kg ocelových koulí. Rychlost otáčení je 285 ot/min. Pokud není uvedeno jinak, pracuje se za podmínek uvedených v příkladě 1.

V příkladě 18 se mele 8100 g $\text{TiCl}_3 \cdot \text{A}$, 455 g kafru a 9,1 g bromidu sodného při 24 až 40 °C po dobu 2 hodin a pak při 48 až 52 °C po dobu 11 hodin. Ze dvou polymeračních pokusů je průměrná aktivita 1173 a průměrný index isotakticity 95,2.

Příklad 19 se provádí stejně jako příklad 18, pouze s tím rozdílem, že se použije 8165 gramů $\text{TiCl}_3 \cdot \text{A}$ a složky se melou první 1,5 hodiny při 40 až 48 °C a pak 11,5 hod. při 48 až 52 °C. Ze dvou polymeračních pokusů je průměrná aktivita 1107 a průměrný index isotakticity 95,3.

Srovnávací příklad 3

8625 g $\text{TiCl}_3 \cdot \text{A}$ se mele bez přísady kafru

a bez přísady bromidu sodného, jak je popsáno v příkladech 18 a 19. Mletí se provádí při 24 až 40 °C po dobu 3 hodin a pak při 48 až 52 °C po dobu 11 hodin. Ze dvou pokusů je průměrná aktivita 1164 a průměrný index isotakticity 89,8.

Příklady 20 až 34

Tyto příklady ilustrují použití různých jiných terpenických ketonů než je kafr, a to jak samotných, tak v přítomnosti třetí složky. Používá se jak postupu, tak zařízení popsaného v příkladě 1. Jednotlivé složky, podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Ve všech případech se při polymeraci používá 8 ml roztoku diethylaluminiumchloridu a polymerace se provádějí při 70 °C. Srovnávací příklad 1 může sloužit pro srovnání s pokusy, při kterých je délka polymerace 3 hodiny, srovnávací příklad 4 (S-4 v tabulce 2) je analogický srovnávacímu příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se polymerace provádějí po dobu 4 hodin.

Tabulka 2

Příklad	Množství ketonu v hmot. %, vztaženo na $\text{TiCl}_3 \cdot \text{A}$	Množství TS v hmot. % vztaženo na keton ¹⁾	Teplota mletí [°C]	Doba mletí [h]	Doba po- lymerace [h]	Počet pokusů	Akti- vita	Index isotak- ticity
S-4	Ø	Ø	50	48	4	2	1065	88,6
S-4	Ø	Ø	50	48	4	3	998	98,1
{opako- vání}								
20	3,4 % d,l-fenchonu	Ø	50	48	3	3	830	90,5
21	3,5 % d,l-fenchonu	Ø	45	48	3	2	702	92,7
22	3,5 % d,l-fenchonu	3,3 % I ₂	50	43	3	3	987	91,5
23	3,5 % d,l-fenchonu	3,3 % I ₂	50	43	4	1	964	91,4
24	3,4 % d,l-fenchonu	3,5 % stearamidu	50	48	3	2	856	93,8
25	3,4 % d,l-fenchonu	3,5 % stearamidu	50	48	4	1	986	86,5
26	5,1 % thujonu (α a β)	Ø	50	48	3	2	1014	92,3
27	5,2 % thujonu (α a β)	2,2 % NaBr	50	48	3	2	1054	92,5
28	5,2 % thujonu (α a β)	2,3 % terc. fosforečnanu vápenatého	50	48	3	2	978	95,0
29	3,1 % menthonu	Ø	47 až 50	48	3	2	1115	92,1
30	3,1 % menthonu	Ø	47 až 50	48	4	+	1179	91,2
31 ³⁾	3,1 % menthonu	3,6 % I ₂	50	48	3	1	543	86,2
32	3,3 % menthonu	3,0 % I ₂	50	48	3	2	864	93,5
33	3,1 % menthonu	3,1 % lauronu	50	48	4	1	1021	93,4
34	3,1 % menthonu	3,1 % lauronu	50	48	3	2	765	92,1

1) TS = třetí složka

2) „Cab-O-Sil“ koloidní kysličník křemičitý (Cabot Corporation)

3) Praviděpodobně znečištěn, pozorována 25% aglomerace.

Příklady 35 až 49

Aby se prokázala účinnost přidávání terpenických ketonů in situ, provede se série pokusů, při kterých se do autoklávu přidá látka na bázi chloridu titanitého, pak kafr a dále 8 ml 20% (hmot. roztoku diethylaluminiumchloridu v heptanu. V příkladě 51 se přidá 92 ml roztoku diethylaluminium-

chloridu. Použitý chlorid titanitý je TiCl_3 . 1,1, který odpovídá produktu TiCl_3 . A z předcházejících příkladů, který byl mlet 48 hodin při 50 až 60 °C a potom z něho byly odstraněny větší kousky a jemné částice. Použije se zařízení a postupu popsaného v příkladě 1 část B. (V příkladě 46 se nejprve nadávkuje diethylaluminiumchlorid, pak kafr a pak TiCl_3 . 1,1).

Tabulka 3

Příklad	„ TiCl_3 . 1,1“ (mg)	% hmot. kafru vztaženo na „ TiCl_3 . 1,1“	Aktivita	Index isotakticity
S-5 (7 pokusů)	358,1 (průměrně)	—	934 ± 67	89,0 ± 1,3
35	663,1	0,23	783	92,2
36	532,6	0,23	821	90,5
37	642,9	5,5	822	89,9
38	580,4	5,5	891	90,4
39	517,8	11,0	1045	91,4
40	638,2	11,0	855	92,5
41	472,4	13,3	825	92,7
42	548,1	22,0	828	90,1
43	623,1	22,0	849	91,6
44	716,8	44,0	827	89,5
45	558,5	44,0	831	90,4
46	623,6	75,0	733	88,8
47	442,2	100,0	805	91,8
48	651,8	100,0	762	89,1
49	519,3	200,0	331	89,8
50	650,8	200,0	35	55,1
51	587,8	200,0	670	89,6

Příklad 52

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1 a 50,0 g TiCl_3 . H se mele s 5,6 % hmot. kafru, vztaženo na TiCl_3 . H 48 hodin při teplotě 43 °C. Produkt „ TiCl_3 . H“ se získá redukcí chloridu titaničitého vodíkem a je obchodně dostupný od Stauffer Chemical Company, Specialty Chemicals Division, Westport, Connecticut, USA). Polymerace se provádí způsobem popsaným v příkladě 1 a použije se na ní dvou dávek mleté katalytické složky, jedné o hmotnosti 571,1 mg

a druhé o hmotnosti 605,7 mg. Průměrná aktivita je 584 a průměrný index isotakticity je 85,5.

Příklad 6

Opakuje se příklad 52 pouze s tím rozdílem, že se nepoužije kafru a mletí se provádí 48 hodin při 50 °C. Provedou se dva polymerační pokusy za použití 556,6 mg a 532,1 mg katalytické složky. Průměrná aktivita je 367 a průměrný index isotakticity je 87,6.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytická složka, vyznačená tím, že sestává z látky na podkladě chloridu titanitého zvolené ze skupiny zahrnující

a) látku získanou redukcí chloridu titaničitého kovem,

b) látku získanou redukcí chloridu titaničitého vodíkem,

c) látku získanou redukcí chloridu titaničitého organokovovou sloučeninou a

d) látku získanou mletím chloridu titanitého a halogenidu kovu ze III. skupiny periodického systému a z monocyklického monoterpenického ketonu, přičemž keton je v katalytické složce obsažen v množství od

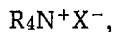
2,5 do 10 % hmotnostních, vztaženo na látku na bázi chloridu titanitého.

2. Katalytická složka podle bodu 1 vyznačená tím, že jako monoterpenický keton obsahuje nasycený monocyklický monoterpenický keton zvolený ze skupiny zahrnující menthon a karvomenthon.

3. Katalytická složka podle bodu 1 vyznačená tím, že jako monoterpenický keton obsahuje nasycený bicyklický monoterpenický keton zvolený ze skupiny zahrnující thujon, karon, verbanon, verbenon, kafr a fenchon.

4. Katalytická složka podle bodu 1 vyznačená tím, že dále obsahuje sloučeninu zvolenou ze skupiny zahrnující iontové slou-

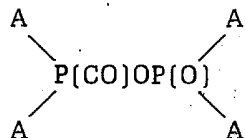
čeniny a polární sloučeniny v množství 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na monoterpenický keton, přičemž uvedené iontové sloučeniny jsou zvoleny ze souboru zahrnujícího iontové soli kovů IA a IIA skupiny periodického systému, které jako anionty obsahují halogenidové, síranové, dusičnanové, stearátové, borátové, křemičitanové, hlinitanové, citrátové nebo thiosulfátové anionty, soli kyseliny stearové a mědi nebo zinku, kvartérní amoniové soli obecného vzorce



kde

R představuje vodík, alkyl nebo arylskupinu a

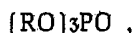
X znamená halogenidový nebo sulfátový anion, jemně rozdělenou vodorozpustnou amonnou sůl amidopolyfosfátu vzniklou reakcí kyslíčnicku fosforečného za suchých podmínek v plynném stavu s bezvodým amoniakem, soli kyseliny citrónové s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin a železem, alkylestery kyselých síranů alkalických kovů, halogeny, které nejsou plynné a jejich směsi a uvedené polární sloučeniny jsou zvoleny ze souboru zahrnujícího kyselá alkylpyrofosfáty obecného vzorce



kde

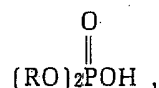
A představuje skupinu OR nebo OH a

R představuje C₁—C₄ alkylskupinu, s touto podmínkou, že alespoň jeden ze symbolů A představuje skupinu OR, trialkylfosfáty obecného vzorce



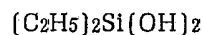
kde

R představuje alkylskupinu, polymerní křemičitě sloučeniny zvolené ze skupiny zahrnující amorfní kysličník křemičitý a siloxany, dialkylfosforečné kyseliny obecného vzorce

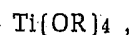


kde

R představuje alkylskupinu, dialkylmaleáty a fumaráty, reakční produkt sloučeniny vzorce



a titanátu vzorce



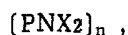
kde

R představuje alkylskupinu, sloučeniny obecného vzorce



kde

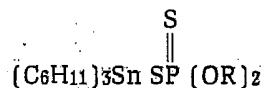
R představuje alkylskupinu, polyakrylamid, pevné prvky zvolené ze skupiny zahrnující grafit, amorfní uhlík a síru, škrob, alkylketony s touto podmínkou, že celkový počet atomů uhlíku ve dvou alkylskupinách je 20 až 30, epoxidy a jejich polymerní deriváty, trialkylboráty, močovinu a alkylsubstituované močoviny, alkylendiamintetraoctové kyseliny, vodorozpustné ethery celulózy, ftalocyaninová barviva zvolená ze skupiny zahrnující ftalocyanin, ftalocyanin mědi, chlorovaný ftalocyanin mědi a sulfonovaný ftalocyanin mědi, C₁—C₄ akryláty, sloučeniny obecného vzorce



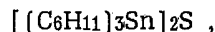
kde

X představuje chlor nebo brom a

n představuje číslo od 2 do 4, sloučeniny obecného vzorce



nebo



kde

R představuje C₁—C₄ alkylskupinu, α-olefiny, které nejsou plynné, a jejich směsi.