



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196270
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 08 05 75
(21) (PV 7298-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 31 03 75
(563679) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/16
C 08 F 10/06

(72)
Autor vynálezu

KARAYANNIS NICHOLAS MARIOS, NAPERVILLE a
GRAMS HAROLD, GLEN ELLYN (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO (Sp. st. a.)

(54) Katalyzátor pro polymeraci olefinů

1

Vynález se týká katalyzátoru pro polymeraci monomerů, obsahujícího alkylhlinitou sloučeninu a hnědou pevnou směs obsahující β -chlorid titanitý. Předmětem vynálezu jsou směsi organohlinité sloučeniny a nové hnědé pevné látky, která je porézní, má velký povrch a obsahuje β -chlorid titanitý a malé množství organického donoru elektronů; jsou vysoce aktivní a dají se použít pro polymeraci α -olefinů, zvláště propylenu, na krystalické polymerní produkty za normálních podmínek pevné, s velkými výtěžky. Vedlejší nízkomolekulární a zejména amorfní polymerní (rozpustné) produkty vznikají v malých množstvích.

V souladu s vynálezem se zjistilo, že nový porézní hnědý materiál s velkým povrchem, obsahující β -krystalickou formu chloridu titanitého a menší množství organického donoru elektronů, například etheru, je při použití spolu s organohlinitou sloučeninou vysoce účinný při polymeraci α -olefinu, například propylenu. Tato hnědá pevná látka je při použití ve směsi s organohlinitou sloučeninou, zejména s dihydrokarbylaluminiumchloridem, pro polymeraci propylenu zvláště účinná vzhledem k tomu, že tyto směsi vykazují výjimečně vysoké polymerační rychlosti a vysoké výtěžky na katalyzátor, a ve srovnání s obchodním chloridem tita-

2

nitým aktivovaným hliníkem, způsobují vznik stejných nebo nižších množství rozpustných podílů (nízkomolekulárních a zejména amorfních polymerních složek). Katalytické směsi podle vynálezu mohou být dále modifikovány aditivami, které jsou schopné snížit rozpustný podíl na podstatně nižší úroveň, aniž by podstatně ovlivnily výtěžek, vztažený na katalyzátor. Navíc jsou tyto katalytické směsi, modifikované nebo nemodifikované, citlivé vůči vodíku, používané jako přenašeč řetězce k řízení molekulové hmotnosti polymerního produktu, a dají se použít při polymeraci v suspenzi, v bloku nebo v parní fázi.

Katalytické směsi používané pro polymeraci α -olefinů, zejména propylenu, se posuzují nejméně ze dvou hledisek: z hlediska jejich aktivity a výtěžku vztaženého na katalyzátor a jejich schopnosti vytvářet vysoce krystalický polymerní produkt s minimem vedlejších nízkomolekulárních a zejména amorfních polymerních produktů. Zvyšování aktivity a výtěžku a snižování rozpustných podílů ovlivňuje mnoho různých faktorů. Jedním z nich je u katalytických směsí na bázi organohlinitých sloučenin a chloridu titanitého krystalická forma chloridu titanitého.

Jsou známy čtyři krystalické modifikace

chloridu titanitého: α , β , γ a δ a v literatuře jsou detailně uvedeny ohybové obrazce měřené práškovou metodou přinejmenším pro první tři modifikace. Při komerční polymeraci propylenu byly preferovány nachové krystalické modifikace, zvláště γ -forma, zatímco hnědá β -forma byla vytrvale odmítána vzhledem ke své aktivitě a zvláště k vysoké produkci rozpustných podílů. Nicméně je v US patentu č. 3 424 774 nárokováno její použití pro cyklotrimerizaci konjugovaných diolefinických látek.

Nedávno byl v jihoafrickém patentu číslo 721 245 popsán porézní chlorid titanitý s velkým povrchem na bázi fialového δ -chloridu titanitého. Ve směsi s organohlinitými sloučeninami je katalyzátor extrémně aktivní a produkuje vysoké výtěžky polypropylenu, které nejsou dopravázeny podstatným zvýšením rozpustného podílu.

US patent č. 3 769 233 popisuje způsob přípravy „katalyzátoru sestávající z fialového $TiCl_3$... z hnědého $TiCl_3$, vzniklého redukcí $TiCl_4$ při teplotě pod asi $100^\circ C$, reakcí hnědého $TiCl_3$ s $TiCl_4$ “. Účelem je převést známou hnědou formu $TiCl_3$ o malém aktivním povrchu na jednu z účinnějších fialových forem, které jsou obecně známé svými vyššími polymeračními rychlostmi a výtěžky a vyšší stereospecifitou.

V US patentu č. 3 058 963 se uvádí polymerace s použitím „katalytické složky nerozpustné v uhlovodících“ vyráběné reakcí například $TiCl_4$ s alkylhlinitou sloučeninou v roztoku.

V US patentu č. 3 116 274 se pro zvýšení stereospecifity polymerace olefinů používají ethery. Postup přípravy zahrnuje smísení etheru, chloridu titaničitého nebo vanadičitého a alkylaluminia, například triethylaluminia nebo seskvichloridu a reakci vzniklého produktu s promotorem pro použití při polymeraci α -olefinů.

US patent č. 3 058 970 popisuje vylepšení stereospecifity polymerace olefinů použitím katalytické složky vzniklé reakcí například chloridu titaničitého a diethylaluminiumchloridu v rozmezí teplot -20 až $40^\circ C$ a následujícím zráním produktu při 40 až $150^\circ C$ siala.

Nyní bylo nalezeno, navzdory všem literárním odkazům, že lze připravit hnědou formu chloridu titanitého, která je vysoce aktivní, poskytuje vysoké výtěžky a nízký rozpustný podíl a dá se použít jako složka katalyzátoru při polymeraci α -olefinů.

Předmětem vynálezu je katalyzátor pro polymeraci olefinů, který obsahuje alkylhlinitou sloučeninu a hnědou pevnou směs obsahující β -chlorid titanitý a až 10 molárních % nejméně jednoho organického elektrondonoru, vybraného ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků. Uvedená hnědá pevná směs má povrch větší než $50\text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší než $0,10\text{ cm}^3/\text{g}$.

Uvedená hnědá pevná směs je předmětem čs. patentu č. 196 269 a lze ji připravit způsobem, který je předmětem čs. patentu číslo 196 271 a který zahrnuje stupně

a) reakce chloridu titaničitého a trihydrokarbylhlinitku, dihydrokarbylaluminiumchloridu nebo bromidu, v molárním poměru titaničité sloučeniny k sloučenině hlinité asi $1:3$ až asi $1:0,5$ při teplotě pod asi $0^\circ C$ v přítomnosti inertní kapaliny rozpouštějící chlorid titaničitý,

b) zvýšení teploty produktu stupně a) na méně než asi $100^\circ C$,

c) reakce pevného produktu stupně b) s nejméně jedním organickým elektrondonorem vybraným ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků, v poměru asi $0,5$ molu donoru na mol pevné látky až asi 5 molů na mol v přítomnosti inertní kapaliny rozpouštějící donor a zahřátí produktu na teplotu vyšší než teplotu místnosti a nižší než asi $80^\circ C$,

d) reakce produktu stupně c) s elektronakceptorem vybraným ze skupiny sestávající z halogenidu titaničitého, tetraalkoxyhalogenidu titaničitého, bromidu hlinitého, chloridu germaničitého a chloridu křemičitého, přičemž akceptor je rozpuštěn v inertní kapalině, a

e) izolace porézní hnědé pevné látky s velkým povrchem, obsahující β -chlorid titanitý a až 10 molárních % uvedeného organického elektrondonoru, z produktu stupně d). Vzniklá pevná látka může být použita s organohlinitou sloučeninou, zejména s dialkylaluminiumchloridem, při polymeraci α -olefinů, zejména propylenu.

Popisovaná hnědá pevná látka má výhodně BET povrch větší než $50\text{ m}^2/\text{g}$, výhodněji více než $80\text{ m}^2/\text{g}$ a nejvýhodněji více než $100\text{ m}^2/\text{g}$. Barvou, rentgenovými práškovými ohybovými obrazci a poměrem chloridu k titanu je anorganická část hnědé pevné látky definována jako v podstatě chlorid titanitý v krystalické modifikaci β . Měření porozity hnědé pevné látky ukazují, že má výhodně objem pórů větší než $0,10\text{ cm}^3/\text{g}$, výhodněji nad $0,15\text{ cm}^3/\text{g}$ a nejvýhodněji nad $0,20\text{ cm}^3/\text{g}$.

Stanovením morfologie hnědé pevné látky elektronovou mikroskopií bylo zjištěno, že je tvořena nepravidelně tvarovanými, poněkud okrouhlými částicemi, které se zdají být shluky ještě menších částic.

Katalytické směsi organohlinité sloučeniny a hnědé pevné látky lze použít při polymeraci α -olefinů v suspenzi, v bloku nebo v parní fázi s výbornými výsledky.

Ačkoli se katalytická složka a organohlinitá sloučenina výhodně používají pro polymeraci propylenu za účelem dosažení vysoké krystalinity polypropylenu, lze jich rovněž použít pro další olefiny s koncovou dvojnou vazbou o 2 až 10 atomech uhlíku, například ethylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, vinylcyklohexan atd. Navíc

jich lze použít pro přípravu kopolymerů typu koncových bloků nebo čistě blokových typů z propylenu a dalšího α -olefinu nebo z propylenu a ethylenu.

Polymerační podmínky, tedy teplota, tlak a koncentrace, používané pro zde popsání katalytické směsi jsou pro polymeraci α -olefinů obecně známé, popřípadě snadno stanovitelné odborníkem.

Při suspenzní polymeraci propylenu s hnědou katalytickou složkou, prováděné ve skleněné láhvi, lze pozorovat, že polymer má během vzniku a až do zastavení polymerace zřetelné hnědé zbarvení, odlišné od nachového až růžového zbarvení, které se vyskytuje v případě, že pro stejný typ polymerace se použije nachová modifikace TiCl_3 , jako například AATiCl_3 . Rovněž polypropylen vzniklý s použitím hnědé katalytické složky při blokové polymeraci je složen výlučně z opákných částic. Totéž platí pro polypropylen vyrobený s hnědou katalytickou složkou suspenzně. Při blokových polymeracích propylenu s použitím hnědé katalytické složky a R_2AlCl bylo nalezeno, že zhruba tři čtvrtiny podílu, který zde byl označen jako extrahovatelný hexanem, se dá odstranit pouhým suspendováním práškového produktu v hexanu po 2 hodiny při 70°C .

Rozpustný nebo extrahovatelný podíl může být dále omezen modifikací dané katalytické směsi nejméně jedním modifikátorem, jako je například amin, výhodně stericky bráněný cyklický amin, aminoxid, ether, organický fosforitan, polyether, například diglym a podobně. Pro další omezení rozpustného podílu lze též použít směsí alkylcínulfidů, jako například bis-(tributyl)-cínulfidu, s aminem, aminoxidem nebo organickým fosforitanem nebo směsí sirovoďku s aminem, aminoxidem nebo organickým fosforitanem. Zdá se, že posledně uvedené směsi jsou pro omezení rozpustného podílu zvláště vhodné, neboť mají pouze mírný vliv na výtežek polymeru.

Vynález je popsán v souvislosti s níže uvedenými příklady, které však jsou pouze ilustrativního charakteru. Alternativy, modifikace a obměny, které budou z příkladů odborníkovi zřejmé, spadají do rozsahu předmětu vynálezu.

Ze všech rozpouštědel a polymeračních prostředí byla před použitím odstraněna voda a ostatní polární látky.

Rentgenová ohybová měření práškovou metodou byla prováděna s materiály v zatavených skleněných trubkách běžným způsobem s použitím difraktometru. Měření porozity byla prováděna na vysokotlakém rtuťovém porozimetru (420 MPa) firmy American Instrument Company, Silver Springe, Md.

Měření povrchu byla prováděna jednobodovou BET metodou s použitím směsi 10 % dusíku a 90 % hélia. Vzorek byl předem za teploty místnosti po dobu asi 1 hodiny podroben působení pomalého proudu uvedené

směsi plynů, pak chlazen na teplotu kapalného dusíku po dobu asi 45 minut za účelem adsorpce dusíku a nakonec zahřát na teplotu místnosti a složení desorbovaného plynu bylo změřeno detektorem tepelné vodivosti.

Chemické analýzy byly prováděny rozpuštěním zvážených vzorků katalyzátoru v methanolu nebo vodě okyselené kyselinou sírovou. Alikvotní díly tohoto roztoku byly použity ke stanovení titanu a hliníku atomovou absorpcí a chloru Volhardovou titrací. Ether byl stanoven neutralizací methanolicých roztoků nebo extrakcí vodných roztoků hexanem a nastříknutím získaných vzorků do kolony plynového chromatografu, kalibrované standardními roztoky obsahujícími relevantní ether.

Hnědá katalytická složka, která je zde popisována, tvoří při rozkladu rozpuštěním ve zředěné kyselině sírové nachový roztok a při rozkladu rozpuštěním v $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ modrý roztok.

Suspenzní rychlosti jsou gramy krystalického polymeru (celkový polymer minus rozpustný podíl) na gram hnědé pevné látky (počítané jako TiCl_3) za hodinu polymerace. Blokové rychlosti jsou gramy celkového polymeru na gram hnědé pevné látky (počítané jako TiCl_3) za hodinu polymerace.

Uváděné hmotnosti jsou hmotnosti použité hnědé pevné látky. Při výpočtu molů hnědé pevné látky byl malý obsah organických látek obecně zanedbáván.

Příklad 1

Do 300ml baňky s kulatým dnem se uvede 24,6 ml suchého hexanu a 12,5 ml chloridu titaničitého. Baňka a její obsah jsou po celou dobu přípravy chráněny vrstvou suchého dusíku. Roztok se míchá magnetickým míchadlem a ochladí ledovou lázní, udržovanou na teplotě -1°C . K roztoku chloridu titaničitého se během tří hodin přidá po kapkách 74,8 ml diethylaluminiumchloridu v hexanu (24,4 % hm. diethylaluminiumchloridu, hustota roztoku $0,739 \text{ g/cm}^3$). Po ukončení přidavku alkylu se suspenze 15 minut míchá při -1°C , opatří se chladičem a pak se v průběhu 1 hodiny zahřeje na 65°C . Poté se suspenze 1 hodinu míchá při 65°C . Po ochlazení na teplotu místnosti se pevná látka promyje pěti 42 ml podíly suchého hexanu: dekantace při posledním promývání se provádí při 65°C .

Pevná látka se dekantuje, přidá se 144 ml suchého hexanu a 21,3 ml isopentyletheru a suspenze se 1 hodinu míchá při 35°C . Pevná látka se pak promyje pěti 42ml podíly suchého hexanu dekantací.

K dekantované pevné látce se přidá 70,8 ml 20,3% (obj.) zásobního roztoku chloridu titaničitého v hexanu (46,3 ml chloridu titaničitého plus 181,8 ml hexanu). Suspenze se 2 hodiny míchá při 62 až 65°C a ochla-

dí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 42ml podíly suchého hexanu a dekantací při posledním promývání při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml suchého hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,295 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědě zbarvenou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,8 w, 5,4 s; 2,89 w, 2,77 s b, 2,15 m, 1,96 w, 1,78 m-s b, 1,48 w, vb, 1,14 vvw.

Měřením povrchu suché hnědé pevné látky byla získána hodnota kolem 106 m²/g.

Analýzou hnědě zbarvené pevné látky bylo zjištěno, že obsahuje 22,5 % titanu, 0,6 % hliníku, 59,8 % chloru a 10,0 % isopentyletheru.

Příklad 2

Do 50 ml baňky s kulatým dnem se uvede 49,2 ml suchého hexanu a 25 ml chloridu titaničitého. Baňka a její obsah jsou během přípravy chráněny vrstvou suchého dusíku. Roztok se pomalu míchá magnetickým míchadlem a chladí ledovou lázní o teplotě -1 °C. Během 3 hodin se přidá po kapkách 149,6 ml diethylaluminiumchloridu v hexanu (24,4 % hm. diethylaluminiumchloridu, hustota roztoku 0,739 g/cm³). Po ukončení přidávání alkyly se suspenze pomalu 15 minut míchá při -1 °C, opatří se chladičem a pak během 1 hodiny zahřeje na 65 °C. Poté se suspenze 1 hodinu pomalu míchá při 65 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti se pevná látka promyje pěti 84ml podíly suchého hexanu; dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C.

Pevná látka se dekantuje, přidá se 288 ml hexanu a 42,6 ml isopentyletheru a suspenze se 1 hodinu pomalu míchá při 35 °C. Pevná látka se pak promyje pěti 84ml podíly suchého hexanu a výsledná suspenze se rozdělí na čtyři stejné díly.

Jeden díl se dekantuje a k pevné látce se přidá 54,5 ml 13% (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 2 hodiny pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25ml podíly suchého hexanu; dekantace při posledním promytí se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se dalších 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,141 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,8 w, 5,4 s,

2,75 b s, 2,14 m, 2,00 m-s, 1,96 w, 1,77 bs, 1,52 w, 1,49 vw, 1,13 vw.

Analýzou hnědé pevné látky byly získány hodnoty 26,6 % titanu, 0,6 % hliníku, 58,2 procenta chloru a 9,5 % isopentyletheru.

Příklad 3

Postup je stejný jako v příkladu 2 s výjimkou, že po rozdělení suspenze na 4 stejné díly se jeden díl dekantuje a k pevné látce se přidá 35,4 ml 20,3% (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 105 minut pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25 ml díly suchého hexanu; dekantace při posledním promývání se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,158 g hnědé pevné látky.

Práškový rentgenový ohybový obrazec, měřený pro suchou hnědou pevnou látku, vykazuje vrcholy odpovídající 5,9 vw, 5,4 s, 2,9 w, 2,75 b m, 2,12 m, 1,99 m-s, 1,95 w, 1,77 w a 1,48 w.

Analýzou hnědé pevné látky byly získány hodnoty 26,2 % titanu, 0,7 hliníku, 59,4 % chloru a 6,3 % isopentyletheru.

Příklad 4

Postup je stejný jako v příkladu 1 s výjimkou, že po promytí pevné látky pěti 42ml díly suchého hexanu dekantací se k pevné látce přidá 35,4 ml 20,3% (obj.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu. Suspenze se 105 minut pomalu míchá při 65 °C a ochladí se na teplotu místnosti. Pevná látka se promyje pěti 25ml díly suchého hexanu, dekantace při posledním promytí se provádí při 65 °C. Pevná látka se dekantuje a přidá se 50 ml hexanu. 1,0 ml konečné suspenze obsahuje 0,158 g hnědě zbarvené pevné látky.

Příklad 5

Postup je stejný jako v příkladu 4 s výjimkou, že na komplex chlorid titanitý — isopentylether se působí 40% (obj.) roztokem chloridu germaničitého v hexanu.

Příklad 6

Polymerace propylenu se provádějí v tlakové láhvi při 0,28 MPa a 70 °C v dvouhodinových cyklech s níže uvedenými množstvími hnědé katalytické složky, 1,0 ml 24,4 % (hm.) diethylaluminiumchloridu a 200 ml hexanu jako polymeračního prostředí.

TABULKA I

Příklad	Hmotnost (g)	Rychlost g/g/h	Rozpustný podíl %
1	0,0875	253	10,9
1	0,0875	219	2,5*
4	0,0754	213	5,4
2	0,0843	165	6,0
5	0,099	106	19,6
3	0,0948	195	5,7
	**0,2	65	6,0
	**0,2	35	2,2*

* Při těchto polymeracích bylo přidáno 0,008 ml bis-(tributyl)cínsulfidu (BTS) a 0,004 ml 2,4,6-kollidinu (Coll).

** V těchto případech bylo místo hnědého chloridu titanitého použito komerčně dostupného AATiCl₃ (Stauffer Chemical Company).

Příklad 7

Polymerace se provádějí při 71 °C asi 1 hodinu v reaktoru o objemu 3,8 litru při tlaku propylenu vyšším než 1,75 MPa a při nízkém parciálním tlaku vodíku s použitím

1200 ml hexanu jako polymeračního prostředí. Jako katalyzátor se používá diethylaluminiumchlorid, hnědý chlorid titanitý, BTS a Coll v molárním poměru 2,8/1,0/0,014/0,027.

TABULKA II

Příklad	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
3	0,1	2002	2,1**
4	0,1	2170	4,2
4	0,1	2226	2,5
4	0,1	2320	1,5**
3	0,1	1215	3,3**, ***
4	0,1	1422	4,4***
4	0,1	1583	1,7**, ***
*	0,4	628	2,6
*	0,4	401	4,6***

* AATiCl₃, Stauffer Chemical Company.

** Molární poměr diethylaluminiumchloridu, chloridu titanitého, BTS a Coll 2,8/1,0/0,028/0,054.

*** Čtyřhodinové cykly.

Příklad 8

Polymerace propylenu v kapalně fázi (blokové) se provádějí v 1litrovém reaktoru po

dobu 2 hodin při 71 °C za tlaku propylenu 3,22 MPa a s malým množstvím vodíku. V každém cyklu se použije 0,3 ml 24,4% (hm.) roztoku diethylaluminiumchloridu v hexanu.

TABULKA III

Příklad a množství (g)	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)	Extrahovatelný podíl (%)
4 0,03	3084	4,8	11,0
4 0,03	3187	1,6	4,6**
2 0,021	2390	1,3	4,2**
4 0,028	2322	0,9	2,7**, ***
* 0,05	1186	4,3	6,8
* 0,05	797	3,3	3,8

* AATiCl₃, Stauffer Chemical Company

** 0,0025 ml BTS a 0,00125 Coll

*** 0,32 ml 24,4% (hm.) roztoku diethylaluminiumchloridu v hexanu.

Příklad 9

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví přidávkem 80 ml hexanu a 40 ml chloridu titaničitého do 500ml baňky a ochlazením na 0 °C. K tomuto roztoku se během 3 hodin přidá 247 ml 24,4% (hm.) diethylaluminiumchloridu (0,739 g/ml). Vzniklá suspenze se zahřeje na teplotu místnosti, 1 hodinu zahřívá při teplotě 65 °C a promyje se. Stanoví se koncentrace suspenze.

25 ml posledně uvedené suspenze (asi 6 g pevné látky) se uvede do 200ml baňky, dekantuje se a přidá se 40 ml hexanu. Pak se přidá 8,8 ml oktyletheru a suspenze se 1 hodinu zahřívá při teplotě 35 °C. Produkt se promyje hexanem.

Z posledně uvedené suspenze se dekantuje pevná látka, k níž se přidá 12 ml hexanu a 4 ml chloridu titaničitého. Směs se pak 2 hodiny zahřívá při 65 °C, vzniklá hnědá pevná látka se promyje hexanem a alikvotní podíly suspenze se použijí při polymeraci.

Příklad 10

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 9 s těmito výjimkami:

1. 24,6 ml hexanu a 12,5 ml chloridu titaničitého se ochladí na 0 °C a přidá se 74,8 ml diethylaluminiumchloridu.

2. K promyté pevné látce z 1. se přidá 144 ml hexanu a 20,1 ml benzylisopentyletheru.

3. K pevné látce z 2. se přidá 60,4 ml 11,9% (hm.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu.

Příklad 11

Opakuje se příklad 10 s výjimkou, že v

kroku 3. se použije 79,5 ml 9,04% (hm.) roztoku chloridu titaničitého v hexanu.

Příklad 12

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 9 s těmito výjimkami:

1. 196,8 ml hexanu a 100 ml chloridu titaničitého se ochladí na 0 °C a přidá se 594,8 ml 25% roztoku Et₂AlCl. K promyté a dekantované pevné látce se přidá 400 ml hexanu.

2. K 50 ml suspenze z 1. se přidá 181 ml hexanu, 14,2 ml isopentyletheru a 5,9 ml n-butyletheru.

3. K promyté pevné látce z 2. se přidá 56 ml hexanu a 14,2 ml chloridu titaničitého.

Příklad 13

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 12 s výjimkou, že místo isopentyl- a n-butyletheru se použije 15,4 ml isobutylvinyletheru.

Příklad 14

Zásobní roztok hnědé katalytické složky se připraví jako v příkladu 12 s výjimkou, že místo isopentyl- a n-butyletheru se použije 11,8 ml anisolu.

Příklad 15

Následující suspenzní polymerace se provádějí při 70 °C a tlaku propylenu 0,28 MPa po dobu 2 hodin v tlakových lahvích s použitím 80 mg hnědé pevné látky z příkladu 9, 182 mg Et₂AlCl, 9,5 mg BTS a 3,7 mg Coll.

TABULKA IV

Příklad	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
*6	61	3,2

* Srovnání se provádí s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, připravenou podobně jako v příkladu 1 až 4, která má rychlost 178 a rozpustný podíl 1,3 %.

Příklad 16

Následující suspenzní polymerace se provádějí jako v příkladu 15 s výjimkou, že se

použije asi 0,08 g hnědé katalytické složky a 1 ml 25% roztoku Et₂AlCl a nepoužije se BTS ani Coll.

TABULKA V

Příklad	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
10*	68,5	20,3
11*	51,7	21,5
12***	161	4,2
13**	58	17,2
14**	65	15,5

Srovnání se provádí vždy s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, vyrobenou podobně jako v příkladech 1 až 4.

- * rychlost 165, rozpustný podíl 6,1,
- ** rychlost 157, rozpustný podíl 5,8,
- *** rychlost 170, rozpustný podíl 5,4.

Příklad 17

Následující suspenzní polymerace se provádějí jako v příkladu 16 s výjimkou, že se použije 0,008 ml BTS a 0,004 ml Coll.

TABULKA VI

Příklad	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
12	159	1,2
13	55	11,6
14	56	7,2

* Srovnání pro 12, 13 a 14 se provádí s hnědou katalytickou složkou s obsahem isopentyletheru, vyrobenou podobně jako v příkladech 1 až 4, která má rychlost a rozpustný podíl 178 a 1 %, resp. 164 a 1,2 %, resp. 164 a 1,2 %.

Příklad 18

Hnědá katalytická složka byla vyrobena postupem podle příkladu 1 s těmito množstvími činidel:

- 196,8 ml hexanu
100 ml chloridu titaničitého
598,4 ml Et₂AlCl
336 ml hexanu při každém promývání,
- 1152 ml hexanu
170 ml isopentyletheru
336 ml hexanu při každém promývání,
- 448 ml hexanu přidaného odděleně od
113,6 ml chloridu titaničitého
336 ml hexanu při každém promývání.

Výsledná hnědá pevná látka má povrch 147 m²/g a objem pórů 0,197 cm³/g. Analýzou byly získány hodnoty 26,6 % Ti, 58,5 % Cl, 0,36 % Al a 6,41 % isopentyletheru. Práškový rentgenový ohybový obrazec vykazuje vrcholy odpovídající 5,9 m, 5,4 s,

2,75 vs br, 2,13 w, 1,98 m, 1,94 w, 1,77 m br, 1,72 w, 1,47 w br, 1,23 w, 1,13 w br.

Příklad 19

Hnědá katalytická složka se vyrobí stejně jako v příkladu 18. Výsledná hnědá pevná látka má povrch 101 m²/g a objem pórů 0,193 cm³/g. Analýzou byly získány hodnoty 26,8 % Ti, 60,0 % Cl, 0,36 % Al a 6,26 % isopentyletheru.

Příklad 20

Hnědá katalytická složka se vyrobí stejně jako v příkladu 19 s výjimkou, že isopentylether se před použitím predestiluje nad sodíkem. Výsledná hnědá pevná látka má povrch 89 m²/g a objem pórů 0,188 cm³/g.

Příklad 21

Polymerace propylenu se provádí stejně jako v příkladu 6.

TABULKA VII

Příklad	Hmotnost (g)	Rychlost (g/g/h)	Rozpustný podíl (%)
18	0,08	259	5,0
	0,08	263	3,9
19	0,08	264	5,7
	0,08	240	5,2
20	0,08	173	6,4
	0,08*	168	1,4

* Použije se 0,008 ml BTS a 0,004 ml Coll.

Příklad 2

Polymerace propylenu se provádějí jako v příkladu 8.

TABULKA VIII

Příklad	Hmotnost [g]***	Rychlost [g/g/h]	Extrahovatelný podíl [%]
18	0,05*	3065	3,6
	0,05**	2276	3,8
19	0,05*	1766	2,9
	0,05**	1393	2,8

* 2hodinový cyklus

** 4hodinový cyklus

*** použije se poměr hnědá pevná látka/Etz AlCl/BTS/Coll o hodnotě 1,0/3,0/0,03/0,06.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro polymeraci olefinů vyznačený tím, že obsahuje alkylhlinitou sloučeninu a hnědou pevnou směs obsahující β -chlorid titanitý a až 10 molárních % nejméně jednoho organického elektrondonoru, vybraného ze skupiny sestávající z etherů, thioetherů, thiolů, ketonů, esterů, amidů, aminů, fosfinů a stibinů uhlovodíků, přičemž uvedená hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,10 cm³/g.

2. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že organický elektrondonor je vybrán ze skupiny sestávající z etherů.

3. Katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že organický elektrondonor je tvořen jednou sloučeninou, a to etherem.

4. Katalyzátor podle bodu 2 vyznačený tím, že ethery jsou nižší alkylethery.

5. Katalyzátor podle bodu 3 vyznačený tím, že ether je nižší alkylether.

6. Katalyzátor podle bodu 4 vyznačený tím, že nižší ethery jsou isopentylether a n-butylether.

7. Katalyzátor podle bodu 5 vyznačený tím, že nižší alkylether je isopentylether.

8. Katalyzátor podle bodu 2 vyznačený tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a uvedenou pevnou směs, přičemž ethery jsou nižší alkylethery.

9. Katalyzátor podle bodu 3 vyznačený tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a uvedenou hnědou pevnou směs, přičemž ether je nižší alkylether.

10. Katalyzátor podle bodu 4 vyznačený tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a uvedenou hnědou pevnou směs, přičemž nižší alkylethery jsou isopentylether a n-butylether.

11. Katalyzátor podle bodu 5 vyznačený

tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a uvedenou hnědou pevnou směs, přičemž nižší alkylether je isopentylether.

12. Katalyzátor podle bodu 4 vyznačený tím, že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.

13. Katalyzátor podle bodu 5 vyznačený tím, že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.

14. Katalyzátor podle bodu 6 vyznačený tím, že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.

15. Katalyzátor podle bodu 7 vyznačený tím, že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.

16. Katalyzátor podle bodu 4 vyznačený tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.

17. Katalyzátor podle bodu 5 vyznačený tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.

18. Katalyzátor podle bodu 6 vyznačený tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.

19. Katalyzátor podle bodu 7 vyznačený tím, že obsahuje dialkylaluminiumchlorid a že hnědá pevná směs má povrch větší než 80 m²/g a objem pórů větší než 0,15 cm³/g.