

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226435
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 21/00
C 08 F 4/16

(22) Přihlášeno 12 08 81
(21) [PV 6044-81]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 13 08 80
(24141 A/80) Itálie

(40) Zveřejněno 29 07 83

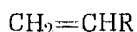
(45) Vydáno 15 05 86

(72) Autor vynálezu PARODI SANDRO, NOCCI ROBERTO, NOVARA, GIANNINI UMBERTO, MILÁN, BARBE PIER CAMILLO, FERRARA, SCATA UMBERTO, FERRARA (Itálie)
(73) Majitel patentu MONTEDISON S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob přípravy katalyzátorů stereoregulární polymerace α -olefinů

1

Vynález se týká způsobu přípravy katalyzátorů stereoregulární polymerace α -olefinů obecného vzorce



kde

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo arylskupinu, a směsí těchto olefinů s ethylenem.

Až dosud známé vysoce účinné a vysoce stereospecifické katalyzátory pro polymerizaci propyleny a vyšších olefinů, které jsou naneseny na nosiči, se získávají reakcí alkylhlinité sloučeniny, částečně ve formě komplexu s elektrondonorní sloučeninou (vnějším donorem), s pevnou složkou obsahující sloučeninu titanu a elektrondonorní sloučeninu (vnitřní donor), které jsou naneseny na halogenidu hořečnatém v účinné formě.

Příklady takových katalyzátorů byly uvedeny v britském patentu č. 1 559 194, a v belgickém patentu č. 868 682.

Rovněž byly popsány vnější donory obsahující sloučeniny křemíku, které obsahují vazby Si—O—Si (zveřejněné japonské patentové přihlášky Sho 79/94 590 a Sho 80/36 203). Mezi různými četnými vnitřními

2

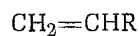
donory již byly citovány sloučeniny jako je methylnmethakrylát a ethylpivalát.

Ve všech známých katalyzátorech, ve kterých se jako vnějšího donoru používá sloučeniny křemíku obsahující vazby Si—O—Si se však jako vnitřního donoru používá esterů kyseliny benzoové a jejich derivátů.

Účinnost těchto katalyzátorů, vyjádřená jako aktivita a stereospecifita se neliší od účinnosti katalyzátorů, které jako vnější donor obsahují ethylbenzoát a podobné estery kyseliny benzoové.

Nyní se neočekávaně zjistilo, že lze zvýšit aktivitu a stereospecifitu známých nosičových katalyzátorů obsahujících jako vnější donor sloučeninu křemíku s vazbami Si—O—Si tím, že se jako vnitřního donoru použije esteru s určitou zvláštní strukturou.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy katalyzátorů stereoregulární polymerace α -olefinů obecného vzorce



kde

R představuje alkylový zbytek obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo aryllový zbytek, a směsí těchto olefinů s ethylenem, v ka-

palné fázi, popřípadě v přítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, nebo v plynné fázi, vyznačující se tím, že se na sebe vzájemně působí

a) trialkylhlinitou sloučeninou nebo alkyhlinitou sloučeninou obsahující alespoň 2 atomy hliníku vázané mezi sebou prostřednictvím atomů kyslíku nebo dusíku nebo skupin vzorce SO_4 nebo SO_3 ,

b) sloučeninou křemíku obsahující alespoň jednu vazbu obecného vzorce $\text{Si}-\text{OR}$, $\text{Si}-\text{OCOR}$ nebo $\text{Si}-\text{NR}_2$, kde R představuje uhlovodíkový zbytek a

c) pevnou složkou obsahující bezvodý halogenid hořčnatý v aktivní formě, jako základ nosiče, přičemž na tomto nosiči je nanesen halogenid titanu nebo halogenalkoxid titanu a ester zvolený z následujících tříd sloučenin:

1) mono- a polyestery nasycených polycarboxylových kyselin, ve kterých je alespoň jedna esterová karboxylová skupina vázaná k terciárnímu nebo kvartérnímu atomu uhlíku nebo k lineárnímu nebo rozvětvenému řetězci obsahujícímu alespoň 4 atomy uhlíku,

2) mono- a polyestery nenasyčených polycarboxylových kyselin, ve kterých jsou alespoň dvě karboxyskupiny vázány k vicinným atomům uhlíku, mezi kterými je dvojná vazba, a ve kterých je alespoň jedna z uhlovodíkových skupin R, které jsou součástí skupin COOR , rozvětvená nasycená nebo nenasyčená skupina s 3 až 20 atomy uhlíku nebo aryllová nebo arylalkylová skupina s 6 až 20 atomy uhlíku,

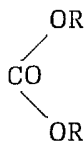
3) mono a diestery aromatických dikarboxylových kyselin obsahujících skupiny COOH v poloze ortho, přičemž alespoň jeden z uhlovodíkových zbytků R, které jsou součástí skupin COOR , obsahuje 3 až 20 atomů uhlíku,

4) mono- a polyestery aromatických hydroxykyselin obsahujících alespoň 2 hydroxyskupiny v poloze ortho,

5) estery aromatických hydroxykyselin, ve kterých je alespoň hydroxyskupina v poloze ortho vůči karboxyskupině,

6) estery nasycených nebo nenasyčených karboxylových kyselin, ve kterých je alespoň jeden z uhlovodíkových zbytků R a R' , které jsou součástí RCOOR' skupin, nasycený nebo nenasyčený rozvětvený zbytek obsahující 3 až 20 atomů uhlíku, nebo arylalkylový zbytek se 7 až 20 atomy uhlíku nebo R představuje arylskupinu se 3 až 20 atomy uhlíku vázanou k esterové karboxylové skupině přímo nebo prostřednictvím methylenové skupiny, a ve kterých zbytek obecného vzorce R' , pokud představuje lineární uhlovodíkovou skupinu, obsahuje 3 až 20 atomů uhlíku,

7) estery kyseliny uhličitě obecného vzorce



kde alespoň jeden ze symbolů R, které mohou být stejné nebo různé, představuje uhlovodíkovou skupinu obsahující 3 až 20 atomů uhlíku.

Reprezentativními estery, které se hodí pro přípravu složky c), jsou následující látky:

Třída 1.

diethyldiisobutylmalonát, diethyl-n-butylmalonát, diethylfenylmalonát, diethyl-1,2-cyklohexandikarboxylát, dioktylsebakát, diisobutyladipát.

Třída 2.

di-2-ethylhexylmaleát, diisobutylmaleát, diisobutyl-3,4-furandikarboxylát, di-2-ethylhexylfumarát, 2-ethylhexylmonomaleát.

Třída 3.

Diisobutyl-2,3-naftalendikarboxylát, di-n-propyl-, di-n-butyl-, diisobutyl-, di-n-heptyl-, di-2-ethylhexyl-, di-n-oktyl- a dineopentyl-ftalát, monobutyl a monoisobutylestery kyseliny ftalové, ethylisobutylftalát, ethyl-n-butylftalát.

Třída 4.

2,3-diacetoxynaftalen, 1,2-diacetoxybenzen, 1-methyl-2,3-diacetoxybenzen.

Třída 5.

Benzoylethylsalicylát, acetylmethylsalicylát.

Třída 6.

Ethylenglykolpivalát, 1,4-butandiolpivalát, benzyl- a isobutylpivalát, n-propylpivalát, ethyldifenylacetát, isobutylmethakrylát, isobutylakrylát, ethylbentoylacetát, isobutylpyruvát, isobutyl-trans-3-methoxy-2-butenolát.

Třída 7.

fenylethylkarbonát, difenylkarbonát.

Přednostními sloučeninami jsou estery kyseliny maleinové, pivalové, methakrylové, uhličitě a ftalové.

Jak již bylo uvedeno, mohou estery polycarboxylových kyselin obsahovat kromě esterových skupin rovněž neesterifikované karboxyskupiny.

Při přípravě složky c) se estery uvedou do styku s účinným halogenidem hořečnatým nebo s prekursory tohoto halogenidu. Na reakci se může použít předem vytvořených sloučenin, nebo se mohou estery připravovat in situ známými reakcemi, jako například esterifikací alkoholu nebo alkoxidu arylhalogenidem, nebo reakcí anhydridu nebo poloesteru polykarboxylové kyseliny s alkoholem nebo transesterifikací. Esterů se může rovněž používat ve směsi s jinými známými vnitřními donory.

Aktivní halogenidy hořečnaté, které tvoří základ nosiče složky c), jsou halogenidy hořečnaté, které v rentgenovém spektru složky c) vykazují alespoň 30% rozšíření nejintenzivnější difrakční čáry obsažené v práškovém spektru odpovídajícího halogenidu hořečnatého, který má měrný povrch $1 \text{ m}^2/\text{g}$, dále se jedná o halogenidy hořečnaté, ve kterých je uvedená nejintenzivnější čára v difrakčním spektru nahrazena prstencem s maximem intensity posunutým vzhledem k interplanární vzdálenosti nejintenzivnější čáry nebo se jedná o halogenidy hořečnaté, které mají měrný povrch vyšší než $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Měření měrného povrchu halogenidů hořečnatých se provádí na složce c) po jejím zpracování chloridem titaničitým po dobu 2 hodin. Nalezená hodnota se považuje za hodnotu měrného povrchu halogenidu hořečnatého.

Velmi účinnými formami halogenidů hořečnatých jsou formy, které vykazují v práškovém rentgenovém spektru zeslabení relativní intensity nejintenzivnější difrakční čáry obsažené ve spektru odpovídajícího halogenidu hořečnatého s měrným povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a jejím rozšířením za vzniku prstence nebo ty formy, v jejichž spektru je uvedená nejintenzivnější čára nahrazena prstencem, jehož maximum intensity je posunuto vzhledem k interplanární vzdálenosti nejintenzivnější čáry. Měrný povrch shora uvedených forem bývá obvykle vyšší než 30 až $40 \text{ m}^2/\text{g}$ a zejména bývá v rozmezí od 100 do $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Účinné formy jsou rovněž formy, které se získají ze shora uvedených forem tepelným zpracováním složky c) v interních uhlovodíkových rozpouštědlech. Tyto formy vykazují v rentgenových spektrech ostré difrakční čáry na místě prstenců.

Ostré nejintenzivnější čáry těchto forem nicméně vykazují alespoň 30% rozšíření s ohledem na odpovídající čáru halogenidu hořečnatého s měrným povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Přednostními halogenidy hořečnatými jsou chlorid hořečnatý a bromid hořečnatý. Obsah vody v halogenidech hořečnatých je obvykle nižší než 1 % hmotnostní.

Pod pojmem halogenidy titanu nebo halogenalkoholáty titanu a estery nanesené na aktivním halogenidu hořečnatém se rozumějí systémy, ve kterých jsou shora uvedené sloučeniny chemicky nebo fyzikálně vázány

k nosiči, takže nejsou ze složky c) odstranitelné extrakcí vroucím 1,2-dichlorethanem po dobu 2 hodin.

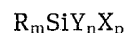
Složky a), b) a c) se spolu nechávají vzájemně reagovat v jakémkoliv pořadí. Přednostně se však složky a) a b) spolu smísí před tím, než se uvádějí do styku se složkou c).

Složka c) se může předem mísit s kteroukoliv ze složek a) a b). Předběžné mísení složek a) a b) se obvykle provádí při teplotě od teploty místnosti do teploty použité na polymeraci.

Předběžná reakce složek c) a b) se rovněž může provádět při vyšších teplotách. Sloučenina b) se rovněž může zavést do složky c) a nechat s ní přímo reagovat. Používá se molárního poměru složky b) vzhledem k halogenované sloučenině titanu nanesené na složce c) alespoň 1 a vzhledem k alkylhlinité sloučenině (složce a) nižším než 20. Přednostně je molární poměr složky b) a složky a) v rozmezí od 0,05 do 0,3.

Ve složce c) je molární poměr mezi halogenidem hořečnatým a halogenovanou sloučeninou titanu, která je na něm nanesena, v rozmezí od 1 do 500 a molární poměr mezi halogenovanou sloučeninou titanu a elektrondonorní sloučeninou nanesenou na halogenidu hořečnatém v rozmezí od 0,1 do 50.

Sloučeniny křemíku, které tvoří složku b), zahrnují sloučeniny obecného vzorce



kde

R představuje alkyl-, alkenyl-, aryl-, arylalkyl-, nebo cykloalkylskupinu s 1 až 20 atomy uhlíku,

Y představuje skupinu obecného vzorce $-\text{OR}'$, $-\text{OCOR}'$, $-\text{NR}'_2$, kde R' má stejný význam jako R a symboly R a R' jsou stejné nebo různé,

X představuje halogen, atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce $-\text{OCOR}''$, nebo $-\text{NR}''_2$, kde R'' má stejný význam jako symbol R' , přičemž R' a R'' jsou stejné nebo různé,

m představuje číslo od 0 do 3,

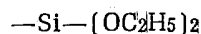
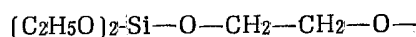
n představuje číslo od 1 do 4,

p představuje číslo 0 nebo 1 a

součet $m+n+p$ je roven 4.

Jinými sloučeninami křemíku, kterých lze použít, jsou sloučeniny, ve kterých jsou dva nebo více atomů křemíku vzájemně vázány prostřednictvím atomů kyslíku nebo dusíku.

Jako příklady těchto sloučenin lze uvést hexaethoxydisiloxan a symetrický difenyltetraethoxydisiloxan vzorce

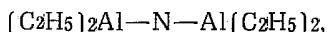
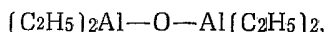


Přednostními sloučeninami křemíku jsou fenylalkoxysilany, jako je fenyltriethoxysilan nebo fenyltrimethoxysilan, difenyldimethoxysilan a -diethoxysilan a monochlorfenyldiethoxysilan, alkylalkoxysilany, jako je ethyltriethoxysilan a ethyltriisopropoxysilan.

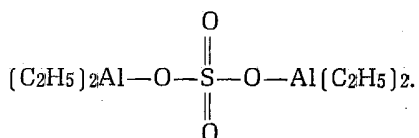
Jako příklady dalších vhodných sloučenin je možno uvést chlortriethoxysilan, acetoxytriethoxysilan, vinyltriethoxysilan, trifenyldimethoxysilan, fenyltricykloethoxysilan, fenyl-diethoxydiethyl aminosilan, tetrafenoxysilan a tetraalkoxysilany, jako je tetramethoxysilan. Sloučenina křemíku se může rovněž připravit „in situ“ například reakcí halogenované sloučeniny křemíku, jako chloridu křemičitého s alkoholem nebo alkoxidem hořečnatým nebo hlinitým.

V katalyzátorech podle vynálezu je sloučenina křemíku přítomna ve vázané formě v pevném produktu reakce různých složek tvořících katalyzátor. Molární poměr mezi sloučeninou křemíku a halogenovanou sloučeninou titanu v katalyzátoru je vyšší než 0,05 a obvykle je v rozmezí od 0,1 do 5.

Alkylhlinité sloučeniny, které tvoří složku a), zahrnují trialkylhliníky, jako je například triethyl-, triisobutyl-, a triisopropylhliník a sloučeniny obsahující dva nebo více atomů hliníku vázaných k sobě prostřednictvím heteroatomů, jako jsou sloučeniny těchto vzorců:



a



Jak již bylo uvedeno, rovněž lze použít alkylhlinitých sloučenin, ve kterých jsou atomy hliníku spojeny skupinami, jako jsou skupiny vzorce SO_4 nebo SO_3 .

Alkylhlinitých sloučenin se může použít ve směsi s alkylaluminiumhalogenidy, jako například s diethylaluminiumchloridem.

Složka c) se připravuje známými způsoby. Jeden z těchto způsobů spočívá ve společném mletí halogenidu hořečnatého a elektrondonorní sloučeniny podle vynálezu tak dlouho, dokud spektrum rentgenové difrakce mletého produktu nevykazuje shora uvedené odchylky od spektra halogenidu hořečnatého a pak se nechá rozemletý produkt reagovat se sloučeninou titanu. Příprava tohoto typu je popsána v britském patentu č. 1 559 194.

Podobné způsoby přípravy jsou popsány v patentech USA č. 4 107 413, 4 107 414 a 4 107 415.

Další metoda spočívá v reakci aduktu ha-

logenidu hořečnatého s alkoholem se sloučeninou titanu v přítomnosti elektrondonorní sloučeniny, která neobsahuje reaktivní atomy vodíku. Tato metoda je popsána v belgickém patentu č. 868 682.

Podle další metody, která je popsána ve zveřejněné patentové přihlášce NSR DOS 3 022 738 se adukt halogenidu hořečnatého s alkoholem nechává v kapalně formě reagovat s halogenovanou sloučeninou titanu a elektrondonorní sloučeninou.

Další metody jsou popsány v publikované patentové přihlášce NSR DOS 2 924 029, patentu USA č. 4 220 554 a v italské patentové přihlášce č. 27 261/79.

Další metoda spočívá ve společném mletí halogenidu hořečnatého s halogenovanou sloučeninou titanu a elektrondonorní sloučeninou tak dlouho, dokud nedojde k aktivaci halogenidu hořečnatého, načež se na rozemletý produkt působí v suspenzi halogenovaným uhlovodíkem, jako je 1,2-dichlorethan, chlorbenzen, methylenchlorid a hexachlorethan.

Toto zpracování se provádí při teplotě od 40 °C do teploty varu halogenovaného uhlovodíku, obvykle po dobu od 1 do 4 hodin.

Podle další metody se porézní nosič, jako oxid křemičitý nebo oxid hlinitý, který má nízký obsah hydroxyskupin, (přednostně méně než 1 % hmotnostní) napustí kapalným aduktem halogenidu hořečnatého s alkoholem a pak se na vzniklý produkt působí přebytkem chloridu titaničitého obsahujícího rozpuštěnou elektrondonorní sloučeninu. Tenao postup je popsán například v patentové přihlášce NSR č. 3 022 728 nebo v belgickém patentu č. 868 682.

Ve všech shora uvedených případech obsahuje konečný produkt halogenid hořečnatý v aktivní formě, definované shora.

Jiné známé metody, které vedou ke tvorbě halogenidu hořečnatého v aktivní formě nebo k nosičovým složkám na bázi halogenidu hořečnatého obsahujícího titan, ve kterých je halogenid hořečnatý obsažen v aktivní formě, jsou založeny na těchto reakcích:

reakce Grignardova činidla nebo sloučeniny obecného vzorce MgR_2 , kde R představuje uhlovodíkový zbytek, nebo komplexů těchto sloučenin obecného vzorce MgR_2 a trialkylhlinitých sloučenin s halogenáčními činidly, jako jsou sloučeniny obecného vzorce AlX_3 nebo AlR_mX_n , kde X představuje halogen, R představuje uhlovodíkový zbytek a součet $m+n$ je roven 3, chlorid křemičitý a sloučenina vzorce $HSiCl_3$;

reakce Grignardova činidla se silanolem nebo polysiloxanem, vodou nebo alkoholem a další reakce s halogenáčním činidlem nebo s chloridem titaničtým;

reakce hořčíku s alkoholem a halogenovodíkovou kyselinou nebo reakce hořčíku s hydrokarbylhalogenidem a alkoholem;

reakce oxidu hořečnatého s chlorem nebo s chloridem hlinitým;

reakce hydratovaného halogenidu hořečnatého vzorce $MgX_2 \cdot nH_2O$ (X =halogen) s halogenačním činidlem nebo chloridem titaničitým;

reakce mono nebo dialkoxidů hořčíku nebo karboxylátů hořčíku s halogenačním činidlem.

Halogenidy titanu s halogenalkoxyd titanu zahrnují zejména tetrahalogenidy titanu, trihalogenidy titanu a trihalogenalkoxyd titanu.

Přednostními sloučeninami jsou chlorid titaničitý, bromid titaničitý a 2,6-dimethylfenoxytrichlortitan.

Trihalogenidy titanu se získávají známými způsoby, například redukcí chloridu titaničitého hliníkem nebo organohlinitou sloučeninou nebo vodíkem.

V případě trihalogenidů titanu, může být za účelem dosažení zlepšené účinnosti katalyzátoru vhodné provést oxidaci titanu, případně jen částečnou, buď během přípravy složky c) nebo po ní.

K tomu účelu se může používat halogenů nebo jodhalogenů.

Přednost se dává katalyzátorům, ve kterých se složka c) získává z chloridu hořečnatého, chloridu titaničitého a esterů kyseliny maleinové, pivalové nebo ftalové a ve kterých se jako složky b) používá fenylobo ethyltriethoxysilanu nebo difenyldimethoxy- nebo difenyldiethoxysilanu.

Jako složky a) se s výhodou používá trialkylhliníku, jako triethylhliníku nebo triisobutylhliníku.

Složka c) se připravuje způsoby popsanými v britském patentu č. 1 559 194, belgickém patentu č. 868 682, zveřejněné patentové přihlášce NSR DOS 2 924 029, patentu USA 4 220 554, italské patentové přihlášce 27 261/79 nebo zveřejněné patentové přihlášce NSR DOS č. 3 022 738.

Přednostním způsobem přípravy složky c) je rovněž postup, který zahrnuje společné mletí chloridu hořečnatého, chloridu titaničitého a esteru, po kterém se na rozemletý produkt působí halogenovaným uhlovodíkem, jako 1,2-dichlorethanem.

Polymerace α -olefinů za použití katalyzátorů podle vynálezu se provádí známými způsoby, tj. polymerace se provádí v kapalně fázi buď v přítomnosti, nebo v nepřítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, nebo v plynné fázi nebo rovněž kombinovaným postupem zahrnujícím stupeň polymerace v kapalně fázi a stupeň polymerace v plynné fázi.

Polymerační teplota je obvykle od 40 do 160 °C, ale přednostně se pracuje při teplotě od 60 do 90 °C za tlaku buď atmosférického, nebo za tlaku vyššího, než je tlak atmosférický.

Jako regulátoru molekulové hmotnosti se může použít vodíku nebo jiných regulátorů známého typu.

Katalyzátorů podle vynálezu se obzvláště účelně používá na polymeraci propylenu, 1-

-butenu, styrenu a 4-methylpentenu. Katalyzátorů se může rovněž známým způsobem použít na polymeraci směsí propylenu a ethylenu za vzniku modifikovaných polypropylenů, které mají lepší rázovou houževnatost za nízkých teplot (tzv. blokových kopolymerů propylenu a ethylenu) nebo za účelem získání nepravidelných krystalických kopolymerů propylenu s menšími množstvími ethylenu.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklady 1 až 10

Do autoklávu z nerezové oceli o celkovém objemu 3 l, vybaveného magnetickým míchadlem a thermočlánkem, který se thermostatuje na teplotu 60 °C a udržuje pod tlakem pomocí dusíkové atmosféry, se předloží 1000 ml suspenze 5 mmolů triethylhliníku, fenytriethoxysilanu (PES) a pevné katalytické složky připravené způsobem popsaným v příkladu 1 italské patentové přihlášky č. 27 261/79 s tím rozdílem, že se místo ethylbenzoátu použije esterů uvedených v tabulce I. Jako rozpouštědla pro suspenzi se použije odplyněného a bezvodého n-heptanu. Do autoklávu se rovněž uvádí propylen. Takto připravené katalytické složky vykazují prášková rentgenová spektra, ve kterých je nejintenzivnější difrakční čára objevující se ve spektru chloridu hořečnatého s měrným povrchem 1 m²/g pokud se týče intenzity zeslabena a je nahrazena rozšířeným prstencem.

Autokláv se uzavře, uvede se do něho 0,02 MPa vodíku, teplota se zvýší na 70 °C a současně se uvádí propylen do celkového tlaku 0,7 MPa.

Během polymerace se tlak udržuje na konstantní hodnotě kontinuálním přiváděním monomeru. Po 4 hodinách se polymerace skončí rychlým ochlazením a odplyněním reakční směsi. Polymer se oddělí od rozpouštědla filtrací a pak se vysuší proudem horkého dusíku (70 °C). Z filtrátu se izoluje podíl polymeru rozpustný v rozpouštědle a jeho množství se přičte k množství polymeru rozpustného ve vroucím n-heptanu pro výpočet isotaktického indexu (I.I.).

V tabulce I jsou uvedeny tyto údaje: množství použité katalytické složky obsah titanu v této složce, molární poměr fenytriethoxysilanu k triethylaluminii, výtěžek polymeru s ohledem na zavedenou katalytickou složku, index isotakticity (I.I.), měrný povrch, pevné katalytické složky a limitní viskozitní číslo (η) stanovené v tetralinu při teplotě 135 °C.

Příklad 11

Opakuje se postup podle příkladu 8 za

stejných polyrečnicích podmínek, jako jsou podmínky použité v příkladech 1 až 10 s tím rozdílem, že se použije pevných katalytických složek připravených postupem podle příkladu 7 německé patentové přihlášky DOS č. 2 643 143.

Katalytická složka vykazuje práškové spektrum, ve kterém je nejintenzivnější difrakční čára objevující se ve spektru chloridu hořečnatého s měrným povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$ co do relativní intenzity snížena a nahrazena rozšířeným prstencem.

V tabulce I jsou uvedeny tyto údaje: sah titanu v pevné katalytické složce, množství uvedené složky, molární poměr mezi triethylhliníkem a PES a výsledky polymerace.

Příklad 12

Pevná katalytická složka připravená postupem popsaným v příkladu 11 se suspenduje v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle Isopar G (směs isoparafinických uhlovodíků o teplotě varu v rozmezí od 158 do 172°C) a suspenze se 24 hodin zahřívá na 120°C . Katalytická složka, která se takto získá, vykazuje práškové spektrum, v němž má nejintenzivnější difrakční čára podobu ostré čáry, šířka maxima v polovině jeho výšky je však o 30 % větší, než odpovídající šířka maxima v rentgenovém práškovém spektru chloridu hořečnatého o měrném povrchu $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Takto připravené katalytické složky se použije za stejných polymeračních podmínek, jako jsou podmínky popsané v příkladu 11.

Charakteristika pevné katalytické složky a výsledky polymerace jsou uvedeny v tabulce I.

Srovnávací příklady 1 a 2

Opakuje se postup popsaný v příkladě 1 s tím rozdílem, že se jako pevné katalytické složky použije složky připravené podle příkladu 1 italské patentové přihlášky číslo 27 261/79. Práškové rentgenové spektrum této složky se podobá spektru složky z příkladu 1. Výsledky polymeračních testů jsou uvedeny v tabulce I.

Srovnávací příklad 3

Opakuje se postup popsaný v příkladě 11 s tím rozdílem, že se použije katalytické složky připravené podle příkladu 7 německé patentové přihlášky DOS č. 2 643 143. Práškové rentgenové spektrum této složky je podobné spektru katalytické složky podle příkladu 11. Výsledky polymeračních zkoušek jsou uvedeny v tabulce I.

Příklady 13 až 18

Opakuje se postup popsaný v příkladě 1 za použití pevné katalytické složky připravené následujícím způsobem:

Bezvodý chlorid hořečnatý, ester uvedený v tabulce II a chlorid titaničitý v molárním poměru 1 : 1, vzhledem k esteru, se společně melou ve vibračním mlýně o celkovém objemu 1 litru, který obsahuje 3 kg koulí z nerezové oceli o průměru 16 mm.

Mletí se provádí po dobu 72 hodin a za použití koeficientu plnění rovného 100 g/l celkového objemu (za vakua), při teplotě uvnitř mlýnu 25°C . Plnění mlýnu, mletí a vyprazdňování mlýnu se provádí pod atmosférou dusíku.

10 g společně rozemletého produktu se uvede na 2 hodiny do styku s 1,2-dichlorethanem při 80°C . Po této době se 1,2-dichlorethan odfiltruje při 80°C a zbývající pevný produkt se několikrát promyje n-heptanem při teplotě místnosti až do vymizení chlorových iontů ve filtrátu a pak se udržuje v heptanové suspenzi.

Katalytické složky připravené tímto způsobem vykazovaly rentgenové práškové spektrum, ve kterém je nejintenzivnější difrakční čára objevující se ve spektru chloridu hořečnatého o měrném povrchu $1 \text{ m}^2/\text{g}$ co do relativní intenzity zeslabena a je nahrazena rozšířeným prstencem.

Typ esteru, charakteristika pevné katalytické složky a výsledky polymeračních testů jsou uvedeny v tabulce II.

Příklady 19 až 26

Opakuje se postup popsaný v příkladě 1 s tím rozdílem, že se použije pevné katalytické složky připravené podle příkladu 3 italské patentové přihlášky č. 26 908 A/78.

K suspenzi aduktu chloridu titaničitého a esteru se pomalu přidává pevný adukt vzorce $\text{MgCl}_2 \cdot 2,5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve formě kulovitých částic. Molární poměr chloridu titaničitého k ethylalkoholu je 10 a molární poměr hořčíku k esteru je rovněž 10.

Vzniklá směs se zahřeje na 100°C a 2 hod. se udržuje při této teplotě. Pak se pevný produkt odfiltruje při teplotě 100°C a zpracuje se dvouhodinovým působením 110 ml chloridu titaničitého při teplotě 120°C . Po tomto zpracování se chlorid titaničitý odstraní filtrací a pevný produkt se promývá n-heptanem o teplotě postupně klesající od 90°C do teploty místnosti až do vymizení chlorových iontů ve filtrátu. Výsledný produkt se udržuje v heptanové suspenzi.

Shora uvedeným způsobem připravené katalytické složky vykazují podobná rentgenová spektra, jako jsou spektra katalytických složek podle příkladů 1 až 10.

Estery, charakteristika pevných katalytických složek a výsledky polymeračních testů jsou uvedeny v tabulce III.

Srovnávací příklad 4

Opakuje se příklad 19 s tím rozdílem, že se jako pevné katalytické složky použije

složky připravené podle příkladu 3 italské patentové přihlášky č. 26 908 A/78. Rentgenové spektrum této katalytické složky se podobá spektrům katalytických složek připravených podle příkladů 1 až 10. Charakteristika pevného produktu a výsledky polymeračního testu jsou uvedeny v tabulce III.

Příklady 27 až 29

Opakuje se postup popsáný v příkladě 1 s tím rozdílem, že se jako pevné katalytické složky použije složky připravené podle příkladu 1 německé patentové přihlášky DOS č. 3 022 738, při jejíž přípravě se místo ethylbenzoátu použije esterů kyseliny ftalové uvedených v tabulce IV a zpracování chloridem titaničitým se provádí při 120 °C.

Rentgenové spektrum takto získané katalytické složky se podobá spektrům složek připravených v příkladech 1 až 10.

Typ esteru a vzájemné poměry jsou uvedeny v tabulce IV.

V tabulce IV jsou rovněž uvedeny polymerační podmínky a výsledky polymeračních testů.

Srovnávací příklad 5

Opakuje se příklad 27 s tím rozdílem, že se jako pevné katalytické složky použije složky připravené podle příkladu 1 německé patentové přihlášky č. 3 022 738.

Pracovní podmínky a výsledky polymeračního testu jsou uvedeny v tabulce III.

Příklady 30 až 34

Opakuje se postup popsáný v příkladě 8 s tím rozdílem, že se namísto fenyltriethoxysilanu použije ekvimolárního množství alkoxysilanů uvedených v tabulce V.

Charakteristika použitých katalytických složek a výsledky polymeračních zkoušek jsou uvedeny v tabulce V.

Tabulka I

Příklad číslo	Ester	Pevná katalytická složka		Obsah Ti v pevné složce [% hmot.]	Měrný povrch [m ² /g]	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES [mol/mol]	Katalyzátor [mg]	Polymerace		I.I. [%]	η [dl/g]
		MgCl ₂ ester mletí [mol/mol]	3					Výtěžek g pol. g kat. složky	8		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	diisobutyl-2,3-naftalen- dikarboxylát	14	2,3	—	10	35	7 750	92,7	1,1		
2	di-2-ethylhexylmaleát	14	1,8	296	10	25	6 600	94	1,1		
3	diisobutylmaleát	14	2,9	—	10	54	5 700	92,2	1,2		
4	isobutylacetát	7	3,2	—	10	32	5 700	91,2	1,8		
5	isobutylpivalát	7	2,6	—	10	22	9 700	92,9	1,3		
6	diethyl-diisobutylmalonát	14	2,4	—	10	47	4 750	94,3	1,7		
7	di-n-butylftalát	14	2,6	—	20	35	9 600	91,2	1,3		
8	diisobutylftalát	14	2,4	350	20	36	16 100	91,8	1,3		
9	diisobutylftalát	14	2,4	350	10	38	13 200	95,5	1,2		
10	di-2-ethylhexylsebakát	14	2,3	—	10	52	4 500	94,8	1,2		
11	diisobutylftalát	8	3,0	—	10	17	15 000	97,5	1,6		
12	diisobutylftalát	8	1,4	21,8	10	14	7 000	97,2	1,5		
srovnávací příklad 1	ethylbenzoát	7	2,0	266	10	46	6 000	90,6	1,4		
srovnávací příklad 2	ethylbenzoát	7	2,0	266	5	47	4 000	92,7	1,6		
srovnávací příklad 3	ethylbenzoát	7	1,5	—	3,33	60	2 400	91,3	1,2		

Tabulka II

Příklad číslo	Ester	Pevná katalytická složka		Měrný povrch m ² /g	Al(C ₂ H ₅) ₃ PES mol/mol	Katalyzátor mg	Polymerace		I. I. %	η dl/g
		MgCl ₂ ester mletí mol/mol	Obsah Ti v pevné složce % hmot.				Výtěžek g pol. g kat. složky			
13	difenylkarbonát	8	2	—	10	29	6050	93,2	1,5	
14	1,2-dihydroxyacetátbenzen	6	1,3	—	10	41	6100	92,1	1,4	
15	ethyldifenylacetát	5	1,9	—	10	38	6400	91,1	1,2	
16	diisobutylfitalát	7	1,4	157	20	19	9100	98	1,3	
17	diisobutylfitalát	7	1,4	157	100	20	9000	94,3	1,1	
18	isobutylbenzoylacétát	7	2,1	—	10	42	5900	95,4	1,2	

Tabulka III

Příklad číslo	Ester	Pevná katalytická složka		Katalyzá- tor mg	Polymerace		η dl/g
		Obsah Ti v pevné složce % hmot.	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ PES mol/mol		Výtěžek g polymeru g kataly- tic. složky	I. I.	
1	2	3	4	5	6	7	8
19	dioktylfthalát	2,7	20	19	12 100	92,2	1,8
20	diisobutylfthalát	2,4	20	22	13 900	96,9	1,2
21	dineopentylfthalát	3,5	20	15	18 500	97	1,2
22	difenylfthalát	2,6	10	25	11 000	94,5	1,8
23	diethylbutylmalonát	3,9	10	29	12 800	93,3	1,7
24	benzylbutylfthalát	3,1	20	24	14 000	96,1	1,4
25	mono-2-ethylhexyl- maleát	2,8	10	50	8 000	92,5	1,3
26	monoisobutylfthalát	3,1	10	24	10 000	94,3	1,6
srovná- vací pří- klad 4	ethylbenzoát	3,8	5	38	6 850	91,5	1,5

Tabulka IV

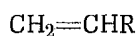
Příklad Číslo	Ester	Pevná katalytická složka			Obsah Ti v pev- né složce % hmot.	Al(C ₂ H ₅) ₃		Katalyzátor mg	Polymerace		I. I. %	η dl/g
		MgCl ₂ ester mletí mol/mol				PES mol/mol	Výtěžek g polymeru		g katalyt. složky			
27	dioktylfthalát	4,7			1,9	20		27	12 000		93,9	1,5
28	isobutylfthalát	4,7			3,8	20		32	10 000		96,5	1,4
29	neopentylfthalát	9,4			1,9	20		30	12 800		97,8	1,0
srovnáva- cí příklad 5	ethylbenzoát	5			3,1	10		49	7 900		94,2	1,5

Tabulka V

Příklad číslo	Alkoxysilan	Polymerace Katalyzátor mg	Výtěžek g polymeru	I. I. %	η dl/g
			g katalytické složky		
30	ethyltriethoxysilan	33,4	11 000	89,3	1,2
31	chlorfenyldiethoxysilan	44,6	9 800	91,0	1,3
32	difenyldiethoxysilan	25,1	14 300	92,4	1,0
33	fenyldiethoxysilan	31,2	13 200	91,5	1,3
34	difenyldimethoxysilan	22,2	18 200	93,1	1,5

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy katalyzátorů stereo-regulární polymerace α -olefinů obecného vzorce



kde

R představuje alkylový zbytek obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo arylový zbytek, a směs těchto olefinů s ethylenem, v kapalně fázi, popřípadě v přítomnosti inertního uhlovodíkového rozpouštědla, nebo v plynné fázi, vyznačující se tím, že se na sebe vzájemně působí

a) trialkylhlinitou sloučeninou nebo alkyhlinitou sloučeninou obsahující alespoň 2 atomy hliníku vázané mezi sebou prostřednictvím atomů kyslíku nebo dusíku nebo skupin vzorce SO_4 nebo SO_3 ,

b) sloučeninou křemíku obsahující alespoň jednu vazbu obecného vzorce $\text{Si}-\text{OR}$, $\text{Si}-\text{OCOR}$ nebo $\text{Si}-\text{NR}_2$, kde R představuje uhlovodíkový zbytek a

c) pevnou složkou obsahující bezvodý halogenid hořečnatý v aktivní formě, jako základ nosiče, přičemž na tomto nosiči je nanesen halogenid titanu nebo halogenalkoxid titanu a ester zvolený z následujících tříd sloučenin:

1) mono- a polyestery nasycených polykarboxylových kyselin, ve kterých je alespoň jedna esterová karboxylová skupina vázaná k terciárnímu nebo kvartérnímu atomu uhlíku nebo k lineárnímu nebo rozvětvenému řetězci obsahujícímu alespoň 4 atomy uhlíku,

2) mono- a polyestery nenasyčených polykarboxylových kyselin, ve kterých jsou alespoň dvě karboxyskupiny vázány k vicinálním atomům uhlíku, mezi kterými je dvojná vazba, a ve kterých je alespoň jedna z uhlovodíkových skupin R, které jsou

součástí skupin COOR, rozvětvená nenasyčená nebo nasycená skupina se 3 až 20 atomy uhlíku nebo arylová nebo arylalkylová skupina se 6 až 20 atomy uhlíku,

3) mono- a diestery aromatických dikarboxylových kyselin obsahujících skupiny COOH v poloze ortho, přičemž alespoň jeden z uhlovodíkových zbytků R, které jsou součástí skupin COOR, obsahuje 3 až 20 atomů uhlíku,

4) mono- a polyestery aromatických hydroxykyselin obsahujících alespoň dvě hydroxyskupiny v poloze ortho,

5) estery aromatických dyoxykyselin, ve kterých je alespoň hydroxyskupina v poloze ortho vůči karboxyskupině,

6) estery nasycených nebo nenasyčených karboxylových kyselin, ve kterých je alespoň jeden z uhlovodíkových zbytků R a R' které jsou součástí RCOOR' skupin, nasycený nebo nenasyčený rozvětvený zbytek obsahující 3 až 20 atomů uhlíku nebo arylalkylový zbytek se 7 až 20 atomy uhlíku nebo R představuje arylskupinu se 3 až 20 atomy uhlíku, a ve kterých zbytek obecného vzorce R', pokud představuje lineární uhlovodíkovou skupinu, obsahuje 3 až 20 atomů uhlíku a

7) estery kyseliny uhličitě vzorce $\text{CO}(\text{OR})_2$, ve kterých alespoň jeden ze symbolů R, které mohou být stejné nebo různé, představuje uhlovodíkovou skupinu obsahující 3 až 20 atomů uhlíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že halogenidem hořečnatým ve složce c) je chlorid hořečnatý nebo bromid hořečnatý, halogenidem titanu je halogenid titaničitý a ester je zvolen z třídy 2, 3, 6 nebo 7 uvedených v bodě 1.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že sloučeninou křemíku ve složce b) je fenyldi- nebo -trialkoxysilan nebo alkyl-di- nebo -trialkoxysilan.