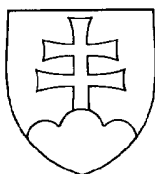


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

278 631

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08F 4/642

C 08F 10/00

(21) Číslo prihlášky: 6865-87

(22) Dátum podania: 24.09.87

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 86.13649

(32) Dátum priority: 26.09.86

(33) Krajina priority: FR

(40) Dátum zverejnenia: 10.12.97

(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: 10.12.97

(86) Číslo PCT:

(73) Majiteľ patentu: SOLVAY et Cie/Société Anonyme/, Bruxelles, BE;

(72) Pôvodca vynálezu: Fiasse Paul, Dr., Bruxelles, BE;
Bernard Albert, Sterrebeek, BE;

(54) Názov vynálezu: **Pevný katalyzátor na báze komplexného chloridu titanitého, použiteľný na stereošpecifickú polymerizáciu alfa-oleínov, a spôsob jeho prípravy**

(57) Anotácia:

Pevný katalyzátor je predaktivovaný uvedením do styku s predaktivátorom tvoreným reakčným produktom 0,1 až 50 mólov organohlinitej zlúčeniny, zvolenej zo zlúčenín všeobecného vzorca $Al-R_nX_{3-n}$, pričom R znamená lineárny alebo vetvený alkylový zvyšok s 2 až 8 atómami uhlíka; X je chlór; n je číslo z rozmedzia $1 \leq n \leq 3$ a 1 mól hydroxyaromatickej zlúčeniny zvolenej zo skupiny zahŕňajúcej diterciárne alkylované monocyklické monofenoly a monoestery kyseliny 3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl) propiónovej.

Oblasť techniky

Vynález sa týka pevného katalyzátora na báze komplexného chloridu titanitého, použiteľného na stereošpecifickú polymerizáciu α -olefinov a spôsobu prípravy tohto katalyzátora.

Doterajší stav techniky

Je známe, že je možné stereošpecificky polymerizovať α -olefiny, ako napríklad propylén, pomocou katalytického systému, obsahujúceho pevnú zložku na báze chloridu titanitého a aktivátor, tvorený organokovovou zlúčeninou, ako je napríklad alkylaluminiumchlorid.

V belgickom patente BE-A-780758 sú opísané komplexné pevné katalyzátory na báze chloridu titanitého s vysokou aktivitou a so zvýšenou vnútornou pórovitosťou, ktorá umožňuje získať polyméry propylénu s veľmi dobrou stereoregularitou.

V belgickom patente BE-A-803875 je opísané predaktivačné spracovanie týchto komplexných pevných katalyzátorov s vysokou aktivitou, ktorá umožňuje skladovanie týchto katalyzátorov pod hexánom dlhý čas bez toho, aby tieto katalyzátory stratili svoje katalytické vlastnosti. Použitý predaktivátor môže byť zvolený zo skupiny, zahŕňajúcej organohlinité zlúčeniny, hlavne zlúčeniny všeobecného vzorca I, zahŕňajúceho zlúčeniny zvolené zo skupiny zahŕňajúcej hydrokarbylhydrokarbyloxyhalogenidy hlinité. V praxi sa však väčšinou používa dietylaluminiumchlorid, etylaluminiumseskvichlorid, etylaluminiumdichlorid a trietylaluminium.

Stereošpecifickosť týchto katalytických komplexov nie je bohužiaľ dostatočná pri všetkých polymerizačných podmienkach, ktoré môžu byť použité pri aplikácii týchto katalyzátorov, a to hlavne pri relatívne vysokých teplotách, pri ktorých sa často vykonáva polymerizácia v plynej fáze. Keď sa ale táto polymerizácia vykonáva pri relatívne nízkych teplotách, potom je možné pozorovať výrazné zníženie katalytickej produktivity.

Preto bola snaha eliminovať tento nedostatok tým, že sa polymerizácia vykonávala v prítomnosti katalytického systému, obsahujúceho uvedené komplexné pevné katalyzátory s vysokou účinnosťou, ktoré boli modifikované tým, že do polymerizačného prostredia bola zavedená tretia zložka, tvorená všeobecne zlúčeninou, majúcou charakter donoru elektrónov (Lewisova báza).

Vo funkcii tejto tretej zložky, schopnej zvýšiť stereošpecifickosť týchto katalytických systémov (pozri napríklad belgický patent BE-A-822941) bol už opísaný veľký počet zlúčenín s charakterom donorov elektrónov rozdielnej povahy. Z tohto veľkého počtu elektrodonorových zlúčenín, schopných plniť uvedenú funkciu tretej zložky, boli hlavne navrhnuté na praktické použitie niektoré fenolické zlúčeniny (patentová prihláška EP-A-0 036 549) a niektoré hydroxyaromatické zlúčeniny (patent US-A-4 478 989).

Zlepšenie stereošpecifickosti, dosiahnuté pomocou zavedenia zavedených elektrodonorových zlúčenín, je však výrazné iba v prípade, kedy sa použije relatívne vysoké množstvo elektrodonorovej zlúčeniny (t.j. kedy je hmotnosť elektrodonorovej zlúčeniny aspoň rovná a často významne vyššia ako hmotnosť komplexného pevného katalyzátora, prítomného v polymerizačnom prostredí).

Okrem toho pritom boli pozorované nepriaznivé sekundárne účinky, hlavne neprijateľné zníženie katalytickej produktivity a parazitné sfarbenie získaného polyméru, nehovoriac o komplikáciách, ku ktorým môže dôjsť pri nevyhnutnom čistení získaného polyméru od zvyšku uvedenej tretej zložky.

5

Vzhľadom na uvedené je teda cieľom vynálezu nájsť pevný katalyzátor s výrazne zvýšenou stereošpecifickosťou, a to bez nevyhnutnosti zavádzať do polymerizačného prostredia uvedenú tretiu zložku.

10

Podstata vynálezu

15

Predmetom vynálezu je pevný katalyzátor na báze komplexného chloridu titanitého, použiteľný na stereošpecifickú polymerizáciu α -olefinov a predaktívovaný uvedením do styku pevného prekurzora vo forme guľovitých častíc s priemerom 5 až 100 μm , tvorených aglomerátom rovnako guľovitých častíc s priemerom 0,05 až 1 μm , pričom špecifický povrch prekurzora je 100 až 250 m^2/g a jeho celková vnútorná porozita je 0,15 až 0,35 cm^3/g , tvorená zlúčeninou všeobecného vzorca

20



25

kde

Rⁿ znamená alkylový zvyšok s 2 až 6 atómami uhlíka, C znamená komplexotvorné činidlo, zvolené zo skupiny zahŕňajúcej alifatické étery, ktorých alifatické zvyšky obsahujú 4 až 6 atómov uhlíka,

30

x znamená číslo menšie ako 0,20 a

Y znamená číslo vyššie ako 0,009,

s organohlinitým predaktivátorom, vyznačujúci sa tým, že predaktivátor je tvorený reakčným produktom 0,1 až 50 mól organohlinitej zlúčeniny, zvolenej zo zlúčenín všeobecného vzorca

35



40

kde

R znamená lineárny alebo vetvený alkylový zvyšok s 2 až 8 atómami uhlíka,

X je chlór,

n je číslo z rozmedzia $1 \leq n \leq 3$,

a 1 mól hydroxyaromatickej zlúčeniny, zvolenej zo skupiny, zahŕňajúcej diterc.-alkylované monocyklické monofenoly a monoestery kyseliny 3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl) propiónovej.

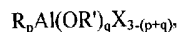
45

Pevný katalyzátor podľa vynálezu je výhodne charakterizovaný tým, že organohlinitá zlúčenina je zvolená zo skupiny zahŕňajúcej trialkylaluminium a dialkylaluminiumchloridy.

50

Pevný katalyzátor podľa vynálezu je výhodne charakterizovaný tým, že predaktivátor je tvorený zlúčeninou všeobecného vzorca

55



60

kde

R znamená rovnaké alebo odlišné lineárne alebo rozvetvené alkylové skupiny s 2 až 8 atómami uhlíka,

OR' znamená aryloxyskupinu, odvodenú od definovanej hydroxyaromatickej zlúčeniny,

X znamená chlór,

p znamená číslo z rozmedzia $0 < p < 3$,

65

q znamená číslo z rozmedzia $0 < q < 2$,

príчем súčet (p+q) je v rozmedzí $0 < (p+q) < 3$.

Predmetom vynálezu je rovnako spôsob prípravy pevného katalyzátora podľa nároku 1, ktorého podstata spočíva v tom, že sa predaktivátor zavedie do suspenzie pevného prekursora v inertnom uhľovodíkovom riedidle v molárnom pomere celkového počiatočného množstva organohlinitej zlúčeniny k množstvu chloridu titaničitého, obsiahnutého v prekuzore, rovnom 10^{-3} až 10, výhodne 10^{-2} až 1 a pevný prekursor a predaktivátor sa udržiavajú v styku počas 5 až 120 minút pri teplote v rozmedzí medzi 0 °C a normálnou teplotou varu použitého inertného uhľovodíkového riedidla.

Spôsob podľa vynálezu je výhodne charakterizovaný tým, že pevný prekursor a predaktivátor sa udržiavajú v styku počas 15 až 90 minút pri teplote 20 až 40 °C.

Spôsob podľa vynálezu je výhodne charakterizovaný tým, že sa predaktivovaný pevný katalyzátor pred jeho použitím pri polymerizácii oddelí od predaktivačného prostredia.

Spôsob podľa vynálezu je výhodne charakterizovaný tým, že sa predaktivovaný pevný katalyzátor pred jeho použitím pri polymerizácii oddelí od predaktivačného prostredia a premyje inertným uhľovodíkovým rozpúšťadlom.

Pevné produkty na báze komplexného chloridu titaničitého, použité ako prekuzory na prípravu predaktivovaných pevných katalyzátorov spôsobom podľa vynálezu, sa môžu získať ľubovoľným známym spôsobom. Všeobecne sa dáva prednosť použitiu pevných produktov získaných spôsobmi, zahŕňajúcimi východiskovú redukciu chloridu titaničitého. Táto redukcia sa môže vykonať pôsobením vodíka alebo kovov, ako sú napríklad horčík alebo hliník. Najlepšie výsledky sa dosiahnu, ak sa vychádza z pevných produktov, vytvorených redukciou chloridu titaničitého s použitím organokovového redukčného činidla. Týmto organokovovým redukčným činidlom môže byť napríklad organohorečnaté redukčné činidlo. Najlepšie výsledky sa však dosiahnu použitím organohlinitej redukčného činidla.

Výhodne použiteľné organohlinité redukčné činidlá sú zlúčeniny, ktoré obsahujú aspoň jeden uhľovodíkový radikál, pripojený priamo k atómu hliníka. Príklady zlúčenín tohto typu sú mono-, di- a trialkylaluminium, ktorých alkylové radikály obsahujú 1 až 12 atómov uhlíka, výhodne 1 až 6 atómov uhlíka, ako napríklad trietylaluminium, izopropylaluminium, diizobutylaluminiumhydrid a etoxydietylaluminium. Zo zlúčenín tohto typu sa najlepšie výsledky dosiahnu s dialkylaluminiumchloridmi a hlavne s dietylaluminiumchloridom.

S účelom získania pevných produktov na báze komplexného chloridu titaničitého (ďalej sú tieto produkty označované ako "prekuzory"), použitých na prípravu predaktivovaných pevných katalyzátorov spôsobom podľa vynálezu, sa uvedené zredukované pevné produkty podrobujú účinku aspoň jedného komplexotvorného činidla, ktoré je všeobecne zvolené zo skupiny, zahŕňajúcej organické zlúčeniny obsahujúce aspoň jeden atóm alebo skupinu, majúci aspoň jeden voľný elektrónový pár, schopný zaistiť koordináciu s atómami titánu alebo hliníka, prítomnými v halogenidoch titánu alebo hliníka.

Výhodne je uvedené komplexotvorné činidlo zvolené zo skupiny, zahŕňajúcej alifatické étery, a hlavne zo skupiny zahŕňajúcej alifatické étery, ktorých alifatické radikály obsahujú 2 až 8 atómov uhlíka, výhodne 4 až 6 atómov uhlíka. Typickým príkladom alifatického éteru, poskytujúceho dobré výsledky, je diizoomyléter.

Tieto spracovania pomocou komplexotvorných čini-

díel s účelom stabilizácie alebo zlepšenia produktivity a/alebo stereospecifičnosti pevných katalyzátorov sú dobre známe a boli v širokej miere opísané v odbornej literatúre.

V tomto zmysle môže teda spracovanie komplexotvorným činidlom s účelom prípravy prekursora spočívať v mletí redukovaného produktu v prítomnosti komplexotvorného činidla. Toto spracovanie môže rovnako spočívať v termickom spracovaní redukovaného pevného produktu v prítomnosti komplexotvorného činidla. Ďalej môže toto spracovanie spočívať v extrakcii redukovaného pevného produktu v prítomnosti zmesných rozpúšťadiel, obsahujúcich kvapalnú uhľovodíkovú zlúčeninu a prídavné polárne rozpúšťadlo, napríklad éter.

Rovnako je možné s uvedeným účelom vykonať redukciiu chloridu titaničitého redukčným organohlinitým činidlom (1) v prítomnosti komplexotvorného činidla tak, že sa napríklad k chloridu titaničitému pridať uhľovodíkový roztok reakčného produktu komplexotvorného činidla s uvedeným produkčným činidlom, načo sa takto získaný redukovaný pevný produkt podrobí termickému spracovaniu v neprítomnosti komplexotvorného činidla alebo v prítomnosti nového množstva komplexotvorného činidla, a to rovnakého s predchádzajúcim komplexotvorným činidlom alebo odlišného od tohto predchádzajúceho činidla. Rovnako je možné vykonať uvedené spracovanie komplexotvorným činidlom tak, že sa komplexotvorné činidlo použije v množstve dostatočnom na vytvorenie homogénneho roztoku pevného produktu na báze chloridu titaničitého, načo sa takto rozpustený pevný produkt opätovne vyzráža zahriatím.

Pri príprave prekursora môže byť spracovanie komplexotvorným činidlom kombinované s aktivačným spracovaním alebo môže predchádzať tomuto aktivačnému spracovaniu. Tieto aktivačné spracovania sú rovnako dobre známe a rovnako boli opísané v odbornej literatúre. Všeobecne sa vykonáva pomocou aspoň jedného činidla, zvoleného zo skupiny zahŕňajúcej anorganické halogénované zlúčeniny, organické halogénované zlúčeniny, interhalogénované zlúčeniny a halogény. Z týchto činidiel možno citovať:

- ako príklady anorganických halogénovaných zlúčenín: halogenidy kovov a nekovov, ako sú napríklad halogenidy titánu a halogenidy kremíka,
- ako príklady organických halogénovaných zlúčenín: halogénované uhľovodíky, ako napríklad halogénované alkány a tetrahalogenidy uhlíka,
- ako príklady interhalogénovaných zlúčenín: napríklad chlorid a bromid jódny,
- ako príklady halogénov: chlór, bróm a jód.

Príklady činidiel, ktoré sú veľmi vhodné na aktivačné spracovanie, sú chlorid titaničitý, chlorid kremičitý, jódbután, monochlóretán, hexachlóretán, chlórmetylbenzén, tetrachlómetán, chlorid jódny a jód. Najlepšie výsledky sa dosiahnu použitím chloridu titaničitého.

Na uvedenú prípravu prekursora nie je rozhodujúcim faktorom fyzikálna forma, v akej sa nachádzajú komplexotvorné činidlá a činidlá na prípadné aktivačné spracovanie. Tieto činidlá môžu byť použité v plynnej forme alebo vo forme kvapaliny, pričom posledná uvedená forma je najčastejšou formou, v ktorej sa tieto činidlá nachádzajú pri bežných teplotných a tlakových podmienkach. Spracovanie komplexotvor-

ným činidlom a prípadne aktivačné spracovanie môžu byť rovnako vykonané v prítomnosti inertného uhľovodíkového riedidla, všeobecne zvoleného zo skupiny zahŕňajúcej alifatické uhľovodíky, cykloalifatické uhľovodíky a aromatické uhľovodíky v kvapalnom skupenstve, ako sú napríklad kvapalné alkány a izoalkány a benzén.

Detailnejšie opísané podmienky najbežnejších spracovaní komplexotvorným činidlom a aktivačných spracovaní môžu byť získané z belgického patentu BE-A-864708, patentu US-A-4 295 991, ako i z dokumentov, citovaných v tomto posledne uvedenom patente.

V ľubovoľnom okamihu prípravy prekursora, a síce po redukčnom spracovaní alebo spracovaní komplexotvorným činidlom alebo po prípadnom aktivačnom spracovaní, ale výhodne po redukčnom spracovaní, môže byť prekursor podrobený spracovaniu, smerujúcemu k zníženiu drobivosti častíc, za ktorých je prekursor tvorený.

Toto spracovanie, nazývané "predpolymerizácia", spočíva v tom, že sa pevný produkt uvedie do styku s nižším alfa-monoolefinom, ako je napríklad etylén alebo lepšie propylén, za polymerizačných podmienok, pričom sa získa pevný produkt, obsahujúci všeobecne asi 5 až 500 hmotn. % "predpolymerizovaného" alfa-monoolefinu. Táto "predpolymerizácia" môže byť výhodne vykonaná v suspenzii pevného produktu v inertnom uhľovodíkovom riedidle, ktoré bolo už definované v predchádzajúcom texte, v čase nevyhnutnom na získanie požadovaného množstva predpolymerizovaného alfa-monoolefinu na uvedenom pevnom produkte. Prekursor, získaný týmto spôsobom, je menej drobivý a umožňuje získať polyméry s dobrou morfológiou dokonca i v prípadoch, kedy sa polymerizácia vykonáva pri pomerne vysokých teplotách.

S účelom ďalej opísanej transformácie prekursora na predaktivovaný pevný katalyzátor môže byť prekursor použitý ako taký, t.j. bez toho, aby bol separovaný z reakčného prostredia, v ktorom bol pripravený alebo výhodne po separácii z uvedeného reakčného prostredia a prípadnom premytí inertným uhľovodíkovým riedidlom, ktoré už bolo definované v predchádzajúcom texte.

Výhodná metóda prípravy pevných produktov na báze komplexného chloridu titanitého, použiteľných ako prekursorov na prípravu predaktivovaných pevných katalyzátorov spôsobom podľa vynálezu je opísaná v belgickom patente BE-A-780758. Táto metóda spočíva v redukcii chloridu titaničitého pomocou organohlinitého redukčného činidla (1), ktorým je v tomto prípade výhodne dialkylaluminíumchlorid, ktorého alkylové reťazce obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka, za miernych podmienok. Po prípadnom termickom spracovaní takto získaného redukovaného pevného produktu sa tento redukovaný produkt podrobí spracovaniu komplexotvorným činidlom, ktoré už bolo definované v predchádzajúcom texte. Nakoniec sa vykoná spracovanie chloridom titaničítym, a takto vytvorený pevný produkt na báze komplexného chloridu titanitého sa separuje z reakčného prostredia a prípadne premyje inertným uhľovodíkovým riedidlom, ktoré už bolo definované v predchádzajúcom texte a ktoré je výhodne zvolené zo skupiny zahŕňajúcej kvapalné alifatické uhľovodíky, obsahujúce 3 až 12 atómov uhlíka, pričom toto riedidlo je napokon riedidlom, ktoré môže byť použité v priebehu celej prípravy uvedeného pevného produktu.

Uvedená výhodná metóda prípravy pevných produktov, opísaná v predchádzajúcom odstavci, vedie k časticiam pevného produktu na báze komplexného chloridu

titanitého, ktoré sú rovnako opísané v uvedenom belgickom patente BE-A-780758. Tieto častice sú guľovité a majú všeobecne priemer 5 až 100 mikrometrov a najčastejšie ich priemer je 10 až 50 mikrometrov. Sú tvorené aglomerátmi rovnako guľovitých mikročastíc, ktorých priemer je rovný 0,05 až 1 mikrometer, najčastejšie 0,1 až 0,3 mikrometra, pričom tieto mikročastice sú extrémne pórovité. Z toho vyplýva špecifický povrch týchto častíc vyšší ako 75 m²/g a najčastejšie ležiaci v rozmedzí od 100 do 250 m²/g a celková pórovitosť vyššia ako 0,15 cm³, ktorá však najčastejšie je v rozmedzí od 0,20 do 0,35 cm³/g. Vnútroštruktúrna pórovitosť uvedených mikročastíc prispieva najvyššou mierou k uvedenej celkovej pórovitosti častíc, ako to dokazuje vysoká hodnota objemu pórov, zodpovedajúca pórom s priemerom menším ako 20 nanometrov, ktorá je vyššia ako 0,11 cm³/g a ktorá najčastejšie je v rozmedzí od 0,16 do 0,31 cm³/g.

Pevné produkty na báze komplexného chloridu titanitého (prekursorov), získané s použitím výhodných podmienok metódy, opísanej v belgickom patente BE-A-780758, zodpovedajúce všeobecnému vzorcu



v ktorom

Rⁿ znamená alkylový radikál, obsahujúci 2 až 6 atómov uhlíka,

C znamená komplexotvorné činidlo, definované,

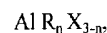
x je ľubovoľné číslo nižšie ako 0,20 a

y je ľubovoľné číslo vyššie ako 0,009 a všeobecne nižšie ako 0,20.

Ako variant tejto metódy prípravy je možné uviesť uvedenú metódu, spočívajúcu v predpolymerizácii redukovaného pevného produktu po prípadnom tepelnom spracovaní a pred spracovaním komplexotvorným činidlom nižším alfa-monoolefinom (propylénom) za polymerizačných podmienok. Táto predpolymerizácia sa vykonáva v suspenzii redukovaného pevného produktu v už definovanom inertnom uhľovodíkovom riedidle pri teplote asi 20 až 80 °C počas 1 až 60 minút.

Pri spôsobe podľa vynálezu sa prekursor, pripravený opísaným spôsobom, uvedie do styku s organohlinitým predaktivátorom, ktorý obsahuje reakčný produkt uvedenej organohlinitkej zlúčeniny s uvedenou hydroxyaromatickou zlúčeninou.

Uvedená organohlinitá zlúčenina je zvolená zo skupiny zahŕňajúcej trialkylaluminium a alkylaluminiummonoalkylaluminium- di- a alkylaluminiumseskvihalogenidy všeobecného vzorca



v ktorom R znamená rovnaké alebo rozdielne alkylové skupiny, obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka, X znamená atóm halogénu a n znamená číslo z rozmedzia 0 < n < 3.

V uvedenom všeobecnom vzorci R výhodne znamená lineárny alebo rozvetvený alkylový radikál, obsahujúci 2 až 8 atómov uhlíka, X výhodne znamená chlór a n výhodne znamená číslo z rozmedzia 1 < n < 3.

Ako príklady uvedených organohlinitých zlúčenín je možné uviesť:

trialkylaluminium, ako napríklad trimetylaluminium, trietylaluminium, tri-n-propylaluminium, tri-n-butyl-

-aluminium, tri-izobutylaluminium, tri-n-hexylaluminium, triizohexylaluminium, tri-2-metyl-pentylaluminium a tri-n-oktylaluminium,

dialkylaluminiummonohalogenidy, ako napríklad dietylaluminium-monochlorid, di-n-propylaluminiummonochlorid a diizobutylaluminiummonochlorid, dietylaluminiummonofluorid, dietylaluminiummonobromid a dietylaluminiummonojodid, a

alkylaluminiumdi- a alkylaluminiumseskvihalogenidy, ako napríklad metylaluminiumseskvi-chlorid, etylaluminiumseskvi-chlorid, etylaluminiumdichlorid a izo- butylaluminiumdichlorid.

Veľmi dobré výsledky sa však dosiahnu s trialkylaluminiami a s dialkylaluminiumchloridmi, hlavne s trietylalumi-niom a dietylaluminiummonochloridom.

Uvedené hydroxyaromatické zlúčeniny sú zvolené zo skupiny, zahŕňajúcej diterc.-alkylované monocyklické monofenoly a monoestery kyseliny 3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl) propiónovej.

Ako príklady uvedených hydroxyaromatických zlúčenín je možné uviesť:

- monocyklické monofenoly, di-terc.-alkylované v polo-hách orto vzhľadom na hydroxylovú skupinu, ako na-príklad 2,6-diterc.- butylfenol, 2,6-diterc.-butyl-4-me-tylfenol, 3,5-diterc.butyl -4-hydroxy- α - hydroxyben-zén, 2,6-diterc.decyl-4-metoxifenol, 2,6-diterc.butyl-4-izopropylfenol, 2,6-dicyklohexyl-4-metyl- fenol, 2,6-diizopropyl-4-metoxifenol a 2,6-diterc.butyl-4- sek.-butylfenol,
- monoestery kyseliny 3-(3',5'-diterc.butyl-4-hydroxyfe-nyl) propiónovej, ako napríklad 3-(3',5'-diterc.butyl-4- hydroxy- fenyl) propiónan metylatý, 3-(3',5'-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl) propiónan etylatý, 3-(3',5'-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl) propiónan n-propylatý, 3-(3',5'-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl) propiónan n-butylatý, 3-(3',5'-diterc.butyl -4-hydroxyfenyl) propiónan n-oktylatý, 3-(3',5'-diterc.butyl -4-hydroxyfenyl) pro-piónan n-dodecylatý a 3-(3',5'-diterc. butyl-4-hydroxy-fenyl) propiónan n-oktadecylatý.

Veľmi dobré výsledky sa dosiahnu použitím mono-cyklických monofenolov, diterc. alkylovaných v obi-dvoch polohách orto vzhľadom na hydroxylovú skupinu, hlavne použitím 2,6-diterc.butyl- 4-metylfenolu a mono-esteru kyseliny 3-(3',5'-diterc.butyl-4- hydroxyfenol) pro-piónovej a obzvlášť použitím 3-(3',5'-diterc. butyl-4-hy-droxyfenyl)propiónanu n-oktadecylatého, pričom najmä použitie poslednej uvedenej zlúčeniny dodáva pevným katalyzátorom výbornú stereospecifickosť.

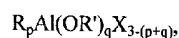
Všeobecné podmienky, za ktorých sa uvádza do styku organohlinité zlúčeniny s hydroxyaromatickou zlúče-ninou, nie sú vôbec kritickým faktorom, pokiaľ vedú k chemickej reakcii medzi týmito dvoma zlúčeninami. Vše-obecne sa pracuje v kvapalnej fáze, napríklad tak, že sa zmieša organohlinité zlúčeniny s hydroxyaromatickou zlúčeninou v neprítomnosti kvapalného riedidla, alebo organohlinité zlúčeniny býva často kvapalná za normál-ných teplotných a tlakových podmienok. Rovnako možno uvedenú reakciu organohlinitej zlúčeniny s hydroxyaro-matickou zlúčeninou vykonať už v definovanom inernom uhl'ovodíkovom riedidle.

Molárny pomer, v ktorom sa organohlinité zlúčeniny uvádza do reakcie s hydroxyaromatickou zlúčeninou, sa môže meniť v širokých medziach. Všeobecne sa používa 0,1 až 50 mól organohlinitej zlúčeniny na mól hydroxya-romatickej zlúčeniny. Výhodne sa používa 15 až 0,5 mól

organohlinitej zlúčeniny na mól hydroxyaromatickej zlúčeniny. Veľmi dobré výsledky boli zaznamenané použitím organohlinitej zlúčeniny a hydroxyaromatickej zlúčeniny v molárnom pomere asi 1 až 3.

Organohlinité a hydroxyaromatické zlúčeniny môžu byť uvedené do styku všeobecne pri teplotách asi 0 až 90 °C, výhodne pri teplote blízkej teplote okolia (25 °C) a ich zmes sa takto udržiava v čase nevyhnut-nom na to, aby spolu mohli chemicky reagovať. Vše-obecne tento čas je 5 minút až 5 hodín. Táto reakcia je najčastejšie sprevádzaná vývojom plynu, čo umožňuje vyhodnocovať postup reakcie.

Presná chemická štruktúra reakčného produktu or-ganohlinitej zlúčeniny a hydroxyaromatickej zlúčeniny nie je s určitosťou známa. Je však prakticky isté, že tento produkt zodpovedá aspoň čiastočne vzorcu:



v ktorom

R ktorý má uvedený význam, znamená rovnaký uh-l'ovodíkový radikál alebo rovnaké uhl'ovodíkové radikály, ako radikál alebo radikály, obsiahnutý alebo obsiahnuté v organohlinitej zlúčenine,

OR' znamená aryloxy-skupinu, odvodenú od hydroxy-aromatickej zlúčeniny,

X znamená atóm halogénu,

p znamená číslo z rozmedzia $0 < p < 3$, výhodne číslo z rozmedzia $0,1 < p < 2,5$,

q znamená číslo z rozmedzia $0 < q < 2$, výhodne číslo z rozmedzia $0,5 < q < 1,5$, pričom súčet $(p+q)$ je v rozmedzí $0 < (p+q) < 3$.

Pri spôsobe podľa vynálezu sa opísaným spôso-bom získaný organohlinitý predaktivátor uvedie do styku s prekurzorom.

Predaktivátor sa používa vo forme roztoku v inernom uhl'ovodíkovom riedidle, prípadne použitom na jeho prípravu. Tento roztok obsahuje reakčný produkt organohlinitej zlúčeniny s hydroxyaromatickou zlúče-ninou, prípadne sprevádzaný prebytkom použitej a ne-zreagovanej organohlinitej zlúčeniny alebo hydroxya-romatickej zlúčeniny.

V tomto prípade sa dáva prednosť zavádzania roztoku predaktivátora, obsahujúceho uvedený reakč-ný produkt a prípadne jednu nezreagovanú reakčnú zložku do suspenzie prekurzora v rovnakom uhl'ovo-díkovom riedidle. Táto suspenzia sa všeobecne udr-žiava na teplote medzi 0 °C a normálnou teplotou varu inertného uhl'ovodíkového riedidla, v ktorom bol predaktivátor rozpustený, výhodne pri teplote 20 až 40 °C, počas asi 5 až 120 minút, výhodne počas 15 až 90 minút.

Pritom sa použije také množstvo prekurzora a predaktivátora, že molárny pomer východiskového množstva organohlinitej zlúčeniny k množstvu chlori-du titanitého, prítomného v prekurzore, je rovný 10^{-3} až 10, výhodne 10^{-2} až 1. Dobré výsledky sa dosiahli použitím molárneho pomeru celkového východiskové-ho množstva organohlinitej zlúčeniny k množstvu chloridu titanitého, prítomného v prekurzore, ktorý je rovný 0,05 až 0,5. Po skončení tohto predaktivačného spracovania sa takto predaktivovaný pevný katalyzátor výhodne oddeli od predaktivačného prostredia a pre-myje sa s účelom odstránenia nefixovaného zvyšku predaktivátora, výhodne inertným uhl'ovodíkovým rie-

didlom rovnakého charakteru, aký má riedidlo, použité na prípravu prekursora a roztoku predaktivátora.

Oddelený a premytý predaktivovaný pevný katalyzátor môže byť potom prípadne vysušený. Môže byť napríklad vysušený do tej miery, že jeho obsah zvyškového kvapalného uhlíkovodíkového riedidla je nižší ako 1 hmotn. %, výhodne nižší ako 0,5 hmotn. %, vzťahujúc na hmotnosť chloridu titanitého, ktorý obsahuje, použitím postupu, opísaného v belgickom patente BE-A-846911 (Solvay et Cie).

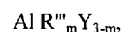
Takto získaný predaktivovaný pevný katalyzátor obsahuje vždy určité množstvo predaktivátora, fixovaného na pevný produkt, pričom nie je možné odštiepiť toto množstvo predaktivátora čiste fyzikálnymi separačnými metódami. Toto množstvo predaktivátora je všeobecne 5 až 500 g na kg chloridu titanitého, prítomného v pevnom produkte, výhodne 50 až 300 g/kg. Preto predaktivovaný pevný katalyzátor, pripravený spôsobom podľa vynálezu, obsahuje menej chloridu titanitého na jednotku hmotnosti, ako ho obsahuje pevný produkt použitý ako prekursor na jeho prípravu. I keď predaktivovaný pevný katalyzátor obsahuje všeobecne aspoň 50 hmotn. % chloridu titanitého, vzťahujúc na celkovú hmotnosť predaktivovaného pevného katalyzátora, obsahuje predaktivovaný pevný katalyzátor len zriedka viac ako asi 80 hmotn. % chloridu titanitého.

Vonkajšia morfológia častíc predaktivovaného pevného katalyzátora pripraveného podľa vynálezu sa vôbec neodlišuje od vonkajšej morfológie častíc prekursora, použitých na výrobu predaktivovaného pevného katalyzátora. Ak sú teda častice predaktivovaného pevného katalyzátora pripravené z guľovitých častíc prekursora, tvorených aglomerátmi guľovitých pórovitých mikročastíc, potom majú vyrobené častice predaktivovaného pevného katalyzátora v podstate rovnakú štruktúru, rovnaké rozmery a rovnaký tvar ako východiskové častice prekursora. Ale častice predaktivovaného pevného katalyzátora sú menej pórovité, čo znamená, že tieto častice už nemajú vysoký špecifický povrch, vyplývajúci z vysokého objemu pórov prekursorových častíc.

Po premytí a prípadnom vysušení môžu byť predaktivované pevné katalyzátory, pripravené spôsobom podľa vynálezu, bezprostredne uvedené do styku s inertným uhlíkovodíkovým riedidlom, napríklad s riedidlom, ktoré už bolo definované v predchádzajúcom texte a ktoré je rovnako použiteľné ako riedidlo pri suspenznej polymerizácii.

Predaktivované pevné katalyzátory, pripravené spôsobom podľa vynálezu, môžu byť rovnako podrobené "predpolymerizačnému" spracovaniu, ktoré už bolo opísané v predchádzajúcom texte v súvislosti s prekursorom. Tieto predaktivované katalyzátory môžu byť skladované pod hexánom alebo v suchej forme, výhodne za chladu, po dlhý čas, bez toho, aby pritom došlo k strate ich vlastností.

Pri polymerizácii sa predaktivovaný pevný katalyzátor, pripravený spôsobom podľa vynálezu, používa spoločne s aktivátorom, zvoleným zo skupiny, zahŕňajúcej organokovové zlúčeniny kovov z I.A, II.A, II.B a III.B skupiny periodického systému prvkov (verzia, publikovaná v Kirk - Othmer Encyklopédia of Chemical Technology, 2. úplné vydanie, zväzok 8, 1965, str. 94), výhodne zvoleným zo skupiny, zahŕňajúcej zlúčeniny všeobecného vzorca:



v ktorom

- 5 R'''' znamená uhlíkovodíkový radikál, obsahujúci 1 až 18 atómov uhlíka, výhodne 1 až 12 atómov uhlíka, zvolený zo skupiny zahŕňajúcej alkylové radikály, arylóvé radikály, arylalkylové radikály, alkylarylové radikály a cykloalkylové radikály, pričom najlepšie výsledky sa dosiahnu, ak je R'''' zvolený zo skupiny, zahŕňajúcej alkylové radikály s 2 až 6 atómami uhlíka,
- 10 Y znamená halogén, zvolený zo skupiny, zahŕňajúcej fluór, chlór, bróm a jód, pričom najlepšie výsledky sa dosiahnu, ak znamená Y chlór,
- 15 a znamená ľubovoľné číslo z rozmedzia $0 < m < 3$, výhodne číslo z rozmedzia $1,5 < m < 2,5$, pričom najlepšie výsledky sa dosiahnu, ak m je rovné 2.
- 20 Maximálnu aktivitu a stereospecifickosť katalytického systému zaručuje dietylaluminiumchlorid.
- 25 Takto definované katalytické systémy sa používajú pri polymerizácii olefinov, ktoré sú koncovo nenasýtené a ktorých molekula obsahuje 2 až 18 atómov uhlíka, výhodne 2 až 6 atómov uhlíka, ako sú napríklad etylén, propylén, 1-butén, 1-pentén, 1-metylbutén, 1-hexén, 3-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-pentén a vinylcyklohexén. Obzvlášť zaujímavé sú na stereospecifickú polymerizáciu propylén, 1-butén a 4-metyl-1-pentén, z ktorých rezultujú kryštalické, silne izotaktické polyméry. Katalytické systémy podľa vynálezu sa rovnako používajú pri kopolymerizácii uvedených alfa-olefinov medzi sebou, ako i s diolefinmi, obsahujúcimi 4 až 18 atómov uhlíka.
- 30 Výhodne sú týmito diolefinmi nekonjugované alifatické diolefíny, ako sú napríklad 1,4-hexadién, nekonjugované monocyklické diolefíny, ako napríklad 4-vinylcyklohexén, alicyklické diolefíny, majúce endocyklický mostík, ako napríklad dicyklopentadién, metylénbornon a etylénbornon a konjugované alifatické diolefíny, ako napríklad butadién alebo izoprén.
- 35 Uvedené katalytické systémy sa tiež používajú pri výrobe kopolymérov, nazývaných blokovými kopolymérmi, ktoré sú vytvorené z alfa-olefinov a diolefinov. Tieto blokové kopolyméry zahŕňajú reťazce, tvorené niekoľkými polymérnymi blokmi, z ktorých každý je zložený z monomérnych jednotiek jedného druhu, pričom reťazce každého bloku majú premennú dĺžku. V danom prípade každý blok pozostáva z homopolyméru alfa-olefinu alebo zo štatistického kopolyméru, obsahujúceho alfa-olefin a aspoň jeden kopolymér zo skupiny, zahŕňajúcej alfa-olefiny a diolefíny. Alfa-olefiny a diolefíny sú zvolené z uvedených alfa-olefinov a diolefinov.
- 40 Predaktivované pevné katalyzátory podľa vynálezu sú obzvlášť vhodné na výrobu homopolymérov propylénu a kopolymérov, obsahujúcich celkom aspoň 50 % hmotn. propylénu, výhodne aspoň 75 hmotn. % propylénu.
- 45 Polymerizácia môže byť vykonaná ľubovoľným známym spôsobom, a síce v roztoku alebo v suspenzii v rozpúšťadle alebo v inertnom uhlíkovodíkovom riedidle, ktoré bolo napríklad definované v súvislosti s prípravou pevného katalyzátora a ktoré je výhodne zvolené zo skupiny, zahŕňajúcej bután, pentán, hexán,
- 50
- 55
- 60
- 65

heptán, cyklohexán, metylcyklohexán alebo ich zmesi.

Polymerizáciu je rovnako možné vykonávať v monoméri alebo v monomérech, udržiavaných v kvapalnom stave alebo tiež v plynnej fáze. Použitie predaktívovaných pevných katalyzátorov podľa vynálezu je veľmi výhodné v prípade polymerizácie v plynnej fáze. Použitie uvedeného katalytického systému s výraznou stereospecifickou podľa vynálezu je špeciálne výhodné v prípadoch, kedy pri polymerizácii dochádza k vzniku amorfných a lepkavých vedľajších produktov, ktorých eliminácia nie je v silách danej technológie.

Pri polymerizácii môže byť všeobecne použitá teplota 20 až 200 °C, výhodne teplota 50 až 90 °C, pričom najlepšie výsledky sa dosiahnu pri použití teploty 65 až 85 °C. Pokiaľ ide o polymerizačné tlakové podmienky, môže sa použiť všeobecne tlak atmosférický až tlak 5 MPa, výhodne tlak 1 až 3 MPa. Tento tlak je samozrejme funkciou použitej polymerizačnej teploty.

Polymerizácia môže byť vykonávaná kontinuálne alebo diskontinuálne.

Výroba už uvedených blokových kopolymérov môže byť tiež vykonávaná ľubovoľným známym spôsobom. Dáva sa prednosť použitiu dvojstupňového postupu, spočívajúceho v polymerizácii alfa-olefinu, všeobecne propylénu, metódou opísanou v predchádzajúcom texte v spojitosti s homopolymerizáciou. Potom sa polymerizuje iný alfa-olefin a/alebo diolefin, všeobecne etylén v prítomnosti ešte aktívneho homopolymérneho reťazca. Táto druhá polymerizácia sa môže vykonávať až potom, čo bol celkom alebo čiastočne odstránený monomér, ktorý nezreagoval počas prvého stupňa.

Organokovová zlúčenina a predaktívovaný pevný katalyzátor môžu byť do polymerizačného prostredia pridané oddelene. Rovnako je možné uviesť ich pred zavedením do polymerizačného reaktora do vzájomného styku pri teplote -40 až 80 °C v čase, ktorý je závislý od použitej teploty, pohybuje sa od jednej hodiny do niekoľkých dní.

Celkové množstvo použitej organokovovej zlúčeniny nie je kritickým faktorom; toto množstvo je všeobecne vyššie ako 0,1 mmól na liter riedidla, kvapalného monoméru alebo objemu reaktora, výhodne vyššie ako 0,5 mmól na liter.

Množstvo použitého predaktívovaného pevného katalyzátora je stanovené v závislosti od jeho obsahu chloridu titanitého. Všeobecne je zvolené takým spôsobom, že polymerizačné prostredie obsahuje viac ako 0,01 mmól chloridu titanitého na liter riedidla, kvapalného monoméru alebo objemu reaktora, výhodne viac ako 0,05 mmól na liter.

Vzájomný pomer množstva organokovovej zlúčeniny a predaktívovaného pevného katalyzátora rovnako nie je kritickým faktorom. Všeobecne sú tieto množstvá zvolené tak, že molárny pomer organokovovej zlúčeniny k chloridu titanitému, obsiahnutému v pevnom produkte, je rovný 0,5 až 20, výhodne 1 až 15. Najlepšie výsledky sa však dosiahnu pri uvedenom molárnom pomere, rovnom 2 až 12.

Molekulárna hmotnosť polymérov, vyrobených spôsobom podľa vynálezu, môže byť regulovaná tým, že sa do polymerizačného prostredia pridá aspoň jedno činidlo, regulujúce molekulovú hmotnosť rezultujúceho polyméru, ako je napríklad vodík, dietylzinok, alkoholy, étery a alkylhalogenidy.

Stereospecifickosť predaktívovaných pevných katalyzátorov podľa vynálezu je vyššia ako stereospecifickosť

komplexných katalyzátorov, opísaných v belgickom patente BE-A-780758, keď sú pripravené z týchto posledne uvedených katalyzátorov. Navyše ich stereospecifickosť zostáva nezmenená po dlhý čas, i keď sú skladované pri pomerne vysokej teplote. Rovnako je nevyhnutné pri ich použití pridávať do polymerizačného prostredia zvyčajnú opísanú tretiu zložku s účelom zlepšenia ich stereospecifickosti, ako je napríklad éter alebo ester. Je však samozrejmé, že pridanie takejto tretej zložky do polymerizačného prostredia, obsahujúceho predaktívovaný pevný katalyzátor podľa vynálezu, spadá rovnako do rozsahu vynálezu; toto pridanie však vedie nanajvýš iba k zlepšeniu stereospecifickosti okrajového rozsahu.

Pri homopolymerizácii propylénu v prítomnosti predaktívovaných pevných katalyzátorov podľa vynálezu je množstvo amorfného polypropylénu, stanovené meraním hmotnosti polypropylénu, rozpustného vo vriacom heptáne, vo vzťahu k pevnému polypropylénu, vyrobenému počas polymerizácie, vždy nižšie ako 3 %. Túto kvalitu má i vyrobený pevný polypropylén dokonca i v prípade, kedy bol pri polymerizácii použitý predaktívovaný pevný katalyzátor, ktorý bol pred použitím skladovaný pri relatívne vysokej teplote (45 °C) počas niekoľkých týždňov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V nasledujúcej časti opisu je vynález bližšie objasnený formou konkrétnych príkladov vynálezu, ktoré majú iba ilustračný charakter a ktoré rozsah vynálezu nijako neobmedzujú.

V týchto príkladoch majú nasledujúce symboly ďalej definovaný význam:

- I.I znamená index izotakticity polyméru, definovaný ako podiel polyméru, počítaný v % a vzťahujúce sa na celkové množstvo získaného pevného polyméru, ktorý je nerozpustný vo vriacom heptáne,
- G znamená modul pružnosti v šmyku polyméru, meraný pri teplote 100 °C a pre uhol torzie 60 oblúkových stupňov, pričom teplota formy je ustálená na 70 °C a dĺžka spracovania je 5 minút (normy BS 2782 - časť I. - metóda 150A, ISO 458/I, metóda B, DIN 53447 a ASTM D 1043); tento modul je vyjadrený v daN/cm²,
- MFI tavný index, meraný pod zaťaženie 2,16 kg pri teplote 230 °C a vyjadrený v g/10 min. (norma ASTM D 1238),
- PSA zdanlivá špecifická hmotnosť nerozpustného podielu polyméru, meraná po strasení a vyjadrená v g/l,
- α katalytická aktivita, vyjadrená zvyčajne v gramoch nerozpustného polyméru v polymerizačnom prostredí, získaného za hodinu a na gram chloridu titanitého, obsiahnutého v predaktívovanom pevnom katalyzátore.

Príklad 1

A. Príprava prekurzora (pevný produkt na báze komplexného chloridu titanitého)

Do reaktora s objemom 800 ml, vybaveného miešadlom s dvoma lopatkami a otáčajúcim sa rýchlosťou 400 otáčok za minútu, sa zaviedie pod atmosférou dusíka 90 ml bezvodého hexánu a 60 ml čistého chloridu titaničitého. Tento hexánový roztok chloridu titaničitého

tého sa ochladí na teplotu $0 (\pm 1) ^\circ\text{C}$. V priebehu 4 hodín sa k tomuto roztoku pridá roztok, tvorený 190 ml hexánu a 70 ml dietylalumíniumchloridu, pričom sa udržiava teplota v reaktore na hodnote $0 (\pm 1) ^\circ\text{C}$.

Po pridaní roztoku, obsahujúceho dietylalumíniumchlorid a hexán, je reakčné prostredie tvorené suspenziou jemných častíc a toto prostredie sa mieša pri teplote $1 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ počas 15 minút, načo sa počas jednej hodiny zahreje na teplotu $25 ^\circ\text{C}$ a na tejto teplote sa udržiava počas jednej hodiny, načo sa v priebehu jednej hodiny zahreje na asi $65 ^\circ\text{C}$. Pri tejto teplote sa reakčné prostredie mieša počas dve hodiny.

Kvapalná fáza sa potom oddelí od pevného produktu a izolovaný pevný produkt sa potom sedemkrát premyje 200 ml bezvodého hexánu, pričom sa pri každom premytí pevný produkt v bezvodom hexáne suspenduje.

Takto získaný redukovaný pevný produkt sa potom suspenduje v 456 ml riedidla (hexán) a k tejto suspenzii sa pridá 86 ml diizoomyléru. Rezultujúca suspenzia sa mieša pri teplote $50 ^\circ\text{C}$ počas jednej hodiny. Potom sa takto spracovaný pevný produkt oddelí od kvapalnej fázy.

Oddelený pevný produkt sa suspenduje v 210 ml hexánu a k získanej suspenzii sa pridá 52 ml chloridu titaničitého; táto suspenzia sa mieša (150 otáčok za minútu) pri teplote $70 ^\circ\text{C}$ dve hodiny. Kvapalná fáza sa potom odstráni filtráciou a pevný produkt na báze komplexného chloridu titaničitého sa štrnásťkrát premyje 270 ml hexánu.

B. Predaktívacia

Do reaktora s obsahom 800 ml, vybaveného lopatkovým miešadlom, otáčajúcim sa rýchlosťou 150 otáčok za minútu, sa zavedie 70 g pevného produktu na báze komplexného chloridu titaničitého (obsahujúceho asi 820 g chloridu titaničitého na kilogram tohto produktu), suspendovaného v 280 ml hexánu. Do tohto reaktora sa potom pomaly zavedie (v priebehu 30 minút) 120 ml roztoku predaktívátora (označovaného ďalej ako predaktívátor A) v hexáne, predbežne pripraveného zmiešaním jedného litra hexánu, 80 g dietylalumíniumchloridu (organohlinitej zlúčeniny) a 176,2 g 3-(3',5'-diterc. butyl-4-hydroxyfenyl) propiónanu n-oktadecylnatého (hydroxyaromatická zlúčenina).

Molárny pomer organohlinitej zlúčeniny k hydroxyaromatickej zlúčenine, použitých na prípravu predaktívátora, je teda rovný 2, zatiaľ čo molárny pomer predaktívátora A k pevnému produktu na báze komplexného chloridu titaničitého (vyjadrený v móloch organohlinitej zlúčeniny, počiatočne použitých na mól chloridu titaničitého, prítomného v pevnom produkte) má hodnotu 0,2.

Roztok predaktívátora je zavedený do reaktora až 15 minút potom, čo bol pozorovaný koniec vývoja plynu počas miešania organohlinitej zlúčeniny a hydroxyaromatickej zlúčeniny. Rezultujúca suspenzia po pridaní predaktívátora A sa mieša počas jednej hodiny pri teplote $30 ^\circ\text{C}$.

Po dekantácii sa rezultujúci predaktívovaný pevný katalyzátor päťkrát premyje 100 ml bezvodého hexánu, pričom sa pri každom z týchto premytí katalyzátor vždy znova suspenduje v novej dávke bezvodého hexánu, načo sa katalyzátor vysuší vo fluidnom lôžku prúdom dusíka pri teplote $70 ^\circ\text{C}$ počas dvoch hodín.

Takto získaný predaktívovaný pevný katalyzátor obsahuje 641 g chloridu titaničitého, 12 g hliníka, 31 g diizoomyléru a množstvo odhadované na asi 250 g predaktívátora A na jeden kilogram predaktívovaného katalyzátora.

C. Polymerizácia propylénu v suspenzii kvapalného monoméru v prítomnosti predaktívovaného pevného katalyzátora

Do autoklávu s obsahom 5 litrov, ktorý bol predbežne vysušený a udržiavaný pod atmosférou dusíka, sa zavedie pod prúdom dusíka:

- 400 mg dietylalumíniumchloridu (vo forme roztoku v hexáne s koncentráciou 200 g/l (atómový pomer Cl/Al je nastavený na hodnotu 1,02 pridaním etylaluminiumdichloridu),

- 100 mg predaktívovaného pevného katalyzátora (molárny pomer dietylalumíniumchloridu k chloridu titaničitému, prítomnému v pevnom produkte, má teda hodnotu asi 8),

- vodík pod parciálnym tlakom 0,1 MPa,

a

- 3 litre kvapalného propylénu.

Reakčná zmes sa v reaktore mieša pri teplote $65 ^\circ\text{C}$ počas 3 hodín. Potom sa odplyní prebytočný propylén a izoluje sa vytvorený polypropylén v množstve 643 g suchého polypropylénu.

Aktivita a predaktívovaného pevného katalyzátora je 3340, produktivita sa zvýši na 6430 g polypropylénu/g predaktívovaného pevného katalyzátora.

Získaný polypropylén má nasledujúce vlastnosti:

I.I = 98,1 %

G = 678 daN/cm²

MFI = 3,16 g/10 min.

PSA = 510 g/l.

Príklady 1R až 5R

Tieto príklady predstavujú porovnávacie príklady.

Príklad 1R

Pripraví sa pevný produkt na báze komplexného chloridu titaničitého spôsobom, opísaným v časti A príkladu 1, ale tento pevný produkt sa podrobí predaktívácii, opísanej v časti B príkladu 1.

Tento pevný produkt sa vysuší spôsobom, uvedeným v príklade 1, pričom sa získa produkt, obsahujúci 811 g chloridu titaničitého, 2,8 g hliníka a 61 g diizoomyléru.

Potom sa vykoná polymerizačný proces v prítomnosti takto získaného nepredaktívovaného pevného katalyzátora za podmienok presne rovnakých, aké boli použité v časti C príkladu 1. Po skončení polymerizácie sa získa 785 g suchého polypropylénu.

Aktivita a teda je 3230 a produktivita dosahuje hodnoty 7850 g polypropylénu/g pevného katalyzátora.

Tento polypropylén má nasledujúce vlastnosti:

I.I = 94,9 %

G = 572 daN/cm²

MFI = 7,3 g/10 min.

PSA = 490 g/l.

Výrazné rozdiely v obsahu podielu nerozpustného vo vriacom heptáne a v hodnotách modulov G získaných polymérov za porovnateľných podmienok podľa príkladu 1 a 1R preukazujú vyššiu stereospecifickosť katalytického systému, obsahujúceho predaktívovaný pevný katalyzátor podľa príkladu 1.

Príklad 2R

Pevný produkt na báze komplexného chloridu titaničitého, pripravený postupom, opísaným v časti A príkladu 1, sa predaktívuje roztokom obsahujúcim iba

hydroxyaromatickú zlúčeninu. Možno pozorovať čiastočné rozpustenie pevného produktu, ktorý má inak formu veľmi jemných zŕn. Polymerizačný test, vykonaný postupom, opísaným v časti C príkladu 1, je v tomto prípade vykonaný s takým množstvom katalyzátora, ktorý obsahuje 70 mg chloridu titanitého.

Získa sa 535 g polypropylénu, čo zodpovedá aktivite a iba 2550. Tento polypropylén má formu jemných zŕn a jeho PSA je iba 100 g/l, čo vylučuje možnosť jeho použitia.

Príklad 3R

V tomto príklade sa zopakujú časti A a B príkladu 1 s jedinou výnimkou, spočívajúcou v tom, že suspenzia pevného produktu na báze komplexného chloridu titanitého je zlúčená postupne najprv s roztokom organohlinitej zlúčeniny v hexáne a 15 minút po skončení prídavku uvedeného roztoku organohlinitej zlúčeniny s roztokom hydroxyaromatickej zlúčeniny v hexáne. Hodnoty molárnych pomerov oddelene pridanej organohlinitej zlúčeniny a hydroxyaromatickej zlúčeniny, ako i organohlinitej zlúčeniny a množstva chloridu titanitého, prítomného v pevnom produkte sú 2, resp. 0,2. Izolovaný pevný katalyzátor obsahuje 757 g chloridu titanitého na kilogram katalyzátora.

Polymerizačný test vykonaný postupom opísaným v časti C príkladu 1, umožňuje izolovať s aktivitou rovnou 3090 iba polypropylén, majúci formu nemanipulovateľných blokov.

Príklad 4R

Zopakuje sa postup podľa príkladu 3R, pričom sa však obráti poradie zavedenia roztokov organohlinitej zlúčeniny a hydroxyaromatickej zlúčeniny. Je možné pozorovať rovnaký jav ako v príklade 2R, a sice čiastočné rozpustenie pevného produktu.

Polymerizačný test, vykonaný postupom opísaným v časti C príkladu 1, umožňuje izolovať s aktivitou a 3450 iba polypropylén, majúci formu veľmi veľkých zŕn, ktorých PSA je rovné iba 200 g/l, čo vylučuje možnosť jeho použitia.

Príklad 5R

Pevný produkt na báze komplexného chloridu titanitého, pripravený postupom opísaným v príklade 1R (t. j., že ide o nepredaktívovaný katalyzátor), sa použije pri polymerizačnom teste, vykonanom postupom, opísaným v časti C príkladu 1 s výnimkou, spočívajúcou v tom, že sa do polymerizačného prostredia zavedie okrem dietylalumíniumchloridu, pevného produktu, vodíka a propylénu ešte produkt Irganox 1076 v takom množstve, že molárny pomer tohto produktu k chloridu titanitému, prítomnému v pevnom produkte, je asi 0,2.

S aktivitou a rovnou 3286 sa získa polypropylén s nasledujúcimi vlastnosťami:

I.I = 95,2 %
G = 575 daN/cm²
MFI = 5,2 g/10 min.
PSA = 505 g/l.

Príklad 2

Postupom, opísaným v častiach A a B príkladu 1, sa pripraví predaktívovaný pevný katalyzátor s výnimkou, že sa produkt 3-(3',5'-diterc. butyl-4-hydroxyfenyl)propiónan n-oktadecylatý nahradí 2,6-diterc. butyl-4-metyl-fenolom, komerčne dodávaným firmou SHELL pod o-

značením Ionol CP.

Takto získaný predaktívovaný pevný katalyzátor obsahuje 632 g TiCl₃, 14 g hliníka, 30 g diizoamyléteru a množstvo predaktívátora, odhadované na asi 170 g na kilogram katalyzátora. Tento katalyzátor je použitý pri polymerizačnom teste, opísanom v časti C príkladu 1.

Tento test umožňuje izolovať s aktivitou a 3230 polypropylén, majúci nasledujúce vlastnosti:

I.I = 95,9 %
G = 653 daN/cm²
MFI = 9 g/10 min.
PSA = 500 g/l.

Príklad 3

Predaktívovaný pevný katalyzátor, pripravený postupom opísaným v častiach A a B príkladu 1, sa použije pri polymerizácii propylénu v suspenzii v hexáne za ďalej opísaných podmienok.

Do autoklávu s obsahom 5 litrov z neoxidovateľnej ocele, prepláchnutého niekoľkokrát dusíkom, sa pridá 1 liter vyčisteného a bezvodého hexánu. Potom sa do autoklávu postupne pridá 400 mg dietylalumíniumchloridu (vo forme hexánového roztoku s koncentráciou 200 g/l) a množstvo pevného katalyzátora, ktoré je ekvivalentné asi 51 mg chloridu titanitého. Molárny pomer dietylalumíniumchloridu k chloridu titanitému sa teda rovná asi 10.

Autokláv sa vyhreje na teplotu 65 °C a tlak v ňom sa udržiava na hodnote atmosferického tlaku pozvoľným odplynovaním. Potom sa v autokláve realizuje absolútny tlak vodíka 0,03 MPa, načo sa do autoklávu zavádza propylén, až sa dosiahne celkový tlak pri uvedenej teplote 1,19 MPa. Tento tlak sa počas polymerizácie udržiava na konštantnej hodnote zavádzaním plynného propylénu.

Po 3 hodinách sa polymerizácia zastaví odplynovaním propylénu.

Obsah autoklávu sa sfiltruje v Buchnerovej nálevke, trikrát premyje 0,5 l hexánu a vysuší za zníženého tlaku pri teplote 60 °C. Izoluje sa 251 g polypropylénu, nerozpustného v hexáne. V hexáne, použitom na polymerizáciu a premývanie bolo zistených 0,75 g rozpustného polyméru, čo zodpovedá množstvu asi 0,3 %. Aktivita a má hodnotu 1643. Produktivita dosahuje hodnoty 3157 g polypropylénu/g predaktívovaného pevného katalyzátora.

Polypropylén, nerozpustný v hexáne, má nasledujúce vlastnosti:

I.I = 98,2 %
G = 654 daN/cm²
MFI = 2,9 g/10 min.
PSA = 503 g/l.

Príklad 6R

Tento príklad je porovnávacím príkladom.

V prítomnosti pevného katalyzátora, pripraveného postupom, opísaným v príklade 3 s výnimkou, spočívajúcou v tom, že sa vypustí predaktivačné spracovanie a obsahujúceho 735 g chloridu titanitého na kilogram katalyzátora, sa vykoná polymerizačný test za rovnakých podmienok, ako sú opísané v príklade 3.

S aktivitou a rovnou 1719 sa získa polypropylén, ktorého 1 % je rozpustné v polymerizačnom hexáne a v premývacom hexáne a ktorého časť, nerozpustná v hexáne, má nasledujúce vlastnosti:

I.I = 95,7 %

G = 591 daN/cm²
 MFI = 9,5 g/10 min.
 PSA = 479 g/l.

Príklad 4

Pripraví sa predaktívovaný pevný katalyzátor postupom, všeobecne opísaným v stupňoch A a B príkladu 1. Ale po spracovaní suspenzie redukovaného pevného produktu miešaním pri teplote 65 °C počas dvoch hodín sa táto suspenzia ochladí na teplotu asi 55 °C; vtedy sa zavedie do plynnej časti reaktora propylén pod tlakom 0,2 MPa. V tomto zavádzaní sa pokračuje v čase nevyhnutnom (asi 45 minút) na získanie 100 g polymerizovaného propylénu na 1 kilogram pevného katalyzátora. Suspenzia takto "predpolymerizovaného" pevného produktu sa potom ochladí na teplotu 40 °C a v príprave sa potom pokračuje, ako je to uvedené v časti A príkladu 1.

Finálne získaný predaktívovaný pevný katalyzátor obsahuje 611 g chloridu titanitého, 9 g hliníka, 14 g diizoamyléteru a množstvo predaktívátora A, odhadované na asi 143 g na jeden kilogram katalyzátora.

Tento predaktívovaný pevný katalyzátor sa použije pri polymerizácii propylénu, zahŕňajúcej prvý stupeň, vykonávaný v kvapalnom monoméri a druhý stupeň, vykonávaný v plynnej fáze za podmienok, detailnejšie opísaných v nasledujúcom texte.

Do autoklávu s obsahom 5 litrov, použitom v príkladoch 1 a 3, sa zavedie pod prúdom dusíka:

- 800 mg dietylalumíniumchloridu a
- množstvo pevného katalyzátora, ekvivalentné 100 mg chloridu titanitého.

Molárny pomer dietylalumíniumchloridu k chloridu titanitému je teda asi 10.

V autokláve sa realizuje absolútny tlak vodíka 0,02 MPa. Potom sa za miešania zavedú 2 litre kvapalného propylénu a autokláv sa vyhreje na teplotu 60 °C. Obsah sa polymerizuje 30 minút pri uvedenej teplote. Potom sa autokláv odplyní na tlak 1,5 MPa, pričom sa súčasne vyhrieva na teplotu 70 °C. Potom sa v autokláve realizuje absolútny tlak vodíka 0,1 MPa, načo sa do autoklávu zavádza propylén až do okamihu, kedy sa dosiahne pri uvedenej teplote celkový tlak 2,8 MPa. Po 3 hodinách sa polymerizácia zastaví odplynením propylénu, načo sa izoluje vytvorený polypropylén v množstve 1150 g suchého polypropylénu.

Aktivita a predaktívovaného pevného katalyzátora sa rovná 3286 a produktivita dosahuje hodnoty 7027 g polypropylénu/g predaktívovaného pevného katalyzátora. Tento propylén má nasledujúce vlastnosti:

I.I = 97,9 %
 G = 698 daN/cm²
 MFI = 3 g/10 min.
 PSA = 520 g/l.

5

10

Príklad 7R

Tento príklad je porovnávacím príkladom.

Pripraví sa predaktívovaný pevný katalyzátor postupom, opísaným v príklade 4, pričom sa však vypustí predaktivačné spracovanie. Tento pevný produkt obsahuje na 1 kilogram 718 g chloridu titanitého, 3,8 g hliníka a 84 g diizoamyléteru. Použitie pri polymerizačnom teste, vykonanom za podmienok, opísaných v príklade 4, umožňuje získať s aktivitou a rovnou 3168 polypropylén, charakterizovaný nasledujúci vlastnosťami:

15

20

I.I = 96,4 %
 G = 620 daN/cm²
 MFI = 3 g/10 min.
 PSA = 516 g/l.

25

Príklady 5 až 7

Pripravajú sa predaktívované pevné katalyzátory za podmienok uvedených v príklade 4 s výnimkou, spočívajúcou v tom, že sa modifikuje molárny pomer organohlinitej zlúčeniny a hydroxyaromatickej zlúčeniny, použitých na prípravu predaktívátora A (pozri časť B príkladu 1), čo sa týka príkladov 5 a 6, ako i molárny pomer predaktívátora A a pevného produktu na báze komplexného chloridu titanitého (vyjadrené v móloch) počiatočne použitej organohlinitej zlúčeniny na mól chloridu titanitého, prítomného v pevnom produkte (pozri časť B príkladu 1), čo sa týka príkladu 7.

30

35

Tieto predaktívované pevné katalyzátory sa použijú pri testovacích polymerizáciách propylénu v suspenzii v hexáne za podmienok, uvedených v príklade 3.

40

Jednotlivé podmienky prípravy uvedených pevných katalyzátorov, ako i výsledky uvedených testovacích polymerizácií sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke I.

45

Tabuľka I

Príklad	5	6	7
Príprava predaktívovaných pevných katalyzátorov			
organohlinitá zlúčenina (mól/mól)	50	10	10
hydroxyaromatická zlúčenina			
organohlinitá zlúčenina (mól/mól)	1	1	0,2
obsah TiCl ₃ v pevnom produkte			
obsah TiCl ₃ v predaktívovanom pevnom katalyzátore (g/kg)	724	672	709

Tabuľka I - pokračovanie

Príklad	5	6	7
Výsledky polymerizácie			
aktivita (g polypropylénu/g TiCl_3 .h)	2160	2160	2130
polypropylén, rozpustný v polymerizačnom hexáne (v % celkového polypropylénu)	1,1	0,8	1,1
I.I (%)	97,3	98,2	97,4
G/daN (cm^2)	678	688	689
MFI (g/10 min.)	7,1	5,0	7,7
PSA (g/l)	502	502	504

Príklad 8

Pripraví sa predaktivovaný pevný katalyzátor podľa príkladu 4, ktorý sa použije pri polymerizačnom teste, vykonanom za podmienok uvedených v časti C príkladu 1 s výnimkou, že sa reaktor prevádzkuje za miešania pri teplote 75 °C počas dvoch hodín.

Za týchto podmienok umožňuje predaktivovaný pevný katalyzátor získať s aktivitou a rovnou 5010 polypropylén, charakterizovaný nasledujúcimi vlastnosťami:

I.I = 98,1 %

G = 688 daN/cm²

MFI = 5,9 g/10 min.

PSA = 510 g/l.

Príklady 9 a 10

Pripraví sa predaktivované pevné katalyzátory za podmienok, uvedených v častiach A a B príkladu 1 s výnimkou spočívajúcou v tom, že sa ako organohlinitá zlúčenina použije trietylalumínium (príklad 9) alebo etylalumíniumchlorid (príklad 10).

Tieto predaktivované pevné katalyzátory sa použijú pri testovacích polymerizáciách propylénu v suspenzii v kvapalnom monoméri za podmienok všeobecne uvedených v časti C príkladu 1.

Vlastnosti použitých katalyzátorov, ako i výsledky uvedených testovacích polymerizácií, sú uvedené v nasledujúcej tabuľke II.

Tabuľka II

Príklad	9	10
Charakter organohlinitej zlúčeniny použitej na prípravu predaktivovaného pevného katalyzátora dichlorid	trietylalumínium	etylalumínium-
Obsah TiCl_3 v predaktivovanom pevnom katalyzátore (g/kg)	648	713
Aktivita (g polypropylénu/g TiCl_3 .h)	3136	2875
Vlastnosti polypropylénu		
I.I (%)	98,0	97,7
G (daN/cm ²)	645	667
MFI (g/10 min.)	3,4	3,7
PSA (g/l)	504	490

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Pevný katalyzátor na báze komplexného chloridu titanitého, použiteľný na stereošpecifickú polymerizáciu α -olefinov a predaktivovaný uvedením do styku pevného

5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že pevný prekursor a predaktivátor sa udržiavajú v styku počas 15 až 90 min. pri teplote 20 až 40 °C.

6. Spôsob podľa nároku 4 alebo 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa predaktivovaný pevný katalyzátor pred jeho použitím pri polymerizácii oddelí od predaktivačného prostredia.

7. Spôsob podľa nároku 4 alebo 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa predaktivovaný pevný katalyzátor pred jeho použitím pri polymerizácii oddelí od predaktivačného prostredia a premyje inertným uhlíkovodíkovým rozpúšťadlom.



kde

R'' znamená alkylový zvyšok s 2 až 6 atómami uhlíka,
C znamená komplexotvorné činidlo, zvolené zo skupiny, zahrňujúcej alifatické étery, ktorých alifatické zvyšky obsahujú 4 až 6 atómov uhlíka,

x znamená číslo menšie ako 0,20 a

Y znamená číslo vyššie ako 0,009,
s organohlinitým predaktivátorom, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že predaktivátor je tvorený reakčným produktom 0,1 až 50 mól organohlinitej zlúčeniny, zvolenej zo zlúčenín všeobecného vzorca



kde

R znamená lineárny alebo vetvený alkylový zvyšok s 2 až 8 atómami uhlíka,

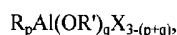
X je chlór,

n je číslo z rozmedzia $1 \leq n \leq 3$,

a 1 mól hydroxyaromatickej zlúčeniny, zvolenej zo skupiny, zahrňujúcej diterc.-alkylované monocyklické monofenoly a monoestery kyseliny 3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl) propiónovej.

2. Pevný katalyzátor podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že organohlinitá zlúčenina je zvolená zo skupiny, zahrňujúcej trialkylalumínium a dialkylalumíniumchloridy.

3. Pevný katalyzátor podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že predaktivátor je tvorený zlúčeninou všeobecného vzorca



kde

R znamená rovnaké alebo odlišné lineárne alebo rozvetvené alkylové skupiny s 2 až 8 atómami uhlíka,

OR' znamená aryloxyskupinu, odvodenú od hydroxyaromatickej zlúčeniny, vybranej zo skupiny, definovanej v nároku 1,

X znamená chlór,

p znamená číslo z rozmedzia $0 < p < 3$,

q znamená číslo z rozmedzia $0 < q < 2$,

pričom súčet (p+q) je v rozmedzí $0 < (p+q) \leq 3$.

4. Spôsob prípravy pevného katalyzátora podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa predaktivátor zavedie do suspenzie pevného prekursora v inertnom uhlíkovodíkovom riedidle v molárnom pomere celkového počiatočného množstva organohlinitej zlúčeniny k množstvu chloridu titanitého, obsiahnutému v prekursor, rovnom 10^{-3} až 10, výhodne 10^{-2} až 1 a pevný prekursor a predaktivátor sa udržiavajú v styku počas 5 až 120 min. pri teplote v rozmedzí medzi 0 °C a normálnou teplotou varu použitého inertného uhlíkovodíkového riedidla.

Koniec dokumentu