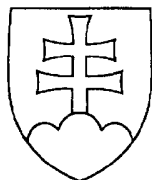


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286102

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. (2006):

C08F 4/00
C08F 10/00
C08F 110/00

- (21) Číslo prihlášky: 747-98
(22) Dátum podania prihlášky: 26. 4. 1990
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: 5. 3. 2008
Vestník ÚPV SR č.: 3/2008
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 20329 A/89
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 28. 4. 1989
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: IT
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 14. 2. 2000
Vestník ÚPV SR č.: 02/2000
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: 27. 2. 2008
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky: 2109-90
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

(73) Majiteľ: HIMONT INCORPORATED, New Castle County, DE, US;

(72) Pôvodca: Sacchetti Mario, Ferrara, IT;
Govoni Gabriele, Renazzo, Ferrara, IT;
Ciarrocchi Antonio, Ferrara, IT;

(74) Zástupca: Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov: Spôsob prípravy polymérov a kopolymérov olefinov a takto získaný polymér alebo kopolymér olefinov

(57) Anotácia:
Spôsob prípravy polymérov a kopolymérov olefinov všeobecného vzorca ($\text{CH}_2=\text{CHR}$), v ktorom R znamená atóm vodíka alebo alkylovú, alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka, sa vykonáva v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho reakčný produkt trialkylhlinitej zlúčeniny a pevnej katalytickej zložky obsahujúcej zlúčeninu titánu, obsahujúcej aspoň jednu väzbu titán - halogén, nanesenú na bezvodom chloride horečnatom ako nosiči, pričom táto zložka má podobu guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 10 do 350 μm , povrchovou plochou v rozmedzí od 20 do 250 m^2/g a porozitou vyššou ako 0,2 cm^3/g , pričom v jej röntgenovom spektre sú a) prítomné odrazy pri uhle $2\theta = 35^\circ$ a $2\theta = 14,95^\circ$ alebo b) nie je už prítomný odraz pri uhle $2\theta = 35^\circ$, pričom je nahradený halogenidom s maximom intenzity v rozmedzí uhlov $2\theta = 33,5^\circ$ až 35° , pričom nie je prítomný odraz pri uhle $2\theta = 14,95^\circ$. Tiež sa opisuje polymér alebo kopolymér týchto olefinov, ktorý je vo forme guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 50 do 5 000 μm , získaný týmto postupom.

SK 286102 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy polymérov alebo kopolymérov olefinov a takto získaných polymérov alebo kopolymérov s použitím katalyzátorov na báze trialkylhliníkovej zložky a špecifickej pevnej katalytickej zložky na báze titánu nanesej na bezvodom chloride horečnatom. Ide sa hlavne o polymerizáciu takých olefinov, ako je napríklad etylén, propylén a ich zmesi.

Doterajší stav techniky

Postupy polymerizácie pri použití katalyzátorov na polymerizáciu olefinov obsahujúcich halogenid titánu nanesený na bezvodom halogenide horčička v aktívnej forme sú v publikáciách podľa doterajšieho stavu techniky a v patentovej literatúre veľmi obsídne opísané.

Od toho času, čo boli na vykonávanie polymerizačných postupov prvýkrát navrhnuté halogenidy horčička v aktívnej forme ako nosičové materiály pre zložky katalyzátorov Ziegler - Natta v patentoch Spojených štátov amerických č. 4 298 718 a 4 495 338, je patentová literatúra vzťahujúca sa k tomuto odboru veľmi rozsiahla.

Najaktívnejšie formy halogenidov horečnatých sú identifikované pomocou röntgenových spektier, pričom sú charakteristické tým, že v ich röntgenovom spektre už nie je prítomný odraz s maximálnou intenzitou obsiahnutý v spektre neaktívnych halogenidov, ale je nahradený halogenidom s maximom intenzity posunutým v smere k nižšiemu uhlu v porovnaní s uhlom, pri ktorom dochádza k odrazu s maximálnou intenzitou pri neaktívnych halogenidoch.

Pri menej aktívnych formách chloridu horečnatého už nie je prítomný odraz s maximálnou intenzitou pri 0,256 nm ($2\nu = 35^\circ$), ale je nahradený halogénom s maximom intenzity v rozmedzí uhlov 2ν 33,5 až 35° ; zatiaľ čo odraz pri $2\nu = 14,95^\circ$ je vždy prítomný.

Postup výroby polyolefinov pri aplikácii katalyzátorov nanesených na chloride horečnatom, použitom ako nosičový materiál, sa takto v priemyselnej praxi podstatne zjednodušil. Bolo to zrejme tak z toho dôvodu, že tieto katalyzátory možno získať vo forme guľovitých častíc a pri polymerizácii s ich použitím vznikajúci polymér duplikuje tvar častíc katalyzátora. V dôsledku toho má získaný polymér dobré morfológické vlastnosti (syknosť a sypnú hmotnosť) a nie je potrebné ho granulovať, čo je, ako je známe, energeticky náročná operácia.

Príklady katalyzátorov s regulovanou veľkosťou častíc sú uvedené v patente Spojených štátov amerických č. 3 953 414.

Pri vykonávaní týchto polymerizačných postupov má polymér (polyetylén), ktorý je možné takto získať s použitím uvedených katalyzátorov, dobré morfológické vlastnosti, ale produktivita týchto katalyzátorov, čo sa týka množstva vyrobeného polyméru, nie je príliš vysoká (zvyčajne sa pohybuje v rozmedzí od 2 000 do 15 000 g/g katalyzátora). Pokiaľ sa výťažok polyméru zvýši na hodnoty vyššie ako 20 000 g/g katalyzátora, sú vzniknuté častice polyméru krehké a ich sypná hmotnosť je veľmi nízka.

Katalytické zložky opísané v citovanom patente Spojených štátov amerických sa získajú z aduktu so zložením $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, ktorý sa sferulizuje v zariadení, v ktorom sa produkt suší a chladí, načo sa necháva reagovať s tetrachloridom titaničitým $TiCl_4$.

V patente Spojených štátov amerických č. 4 399 054 sú opísané katalytické zložky na polymerizáciu olefinov, ktoré možno použiť na polymerizačný postup a získať tak polymér (polypropylén) s dobrou syknosťou a sypnou hmotnosťou. Produktivita tohto katalyzátora nie je príliš vysoká (pohybuje sa medzi 3000 až 9000 g polyméru na gram katalyzátora pri polymerizácii v heptáne pri teplote $70^\circ C$ počas 4 hodín za parciálneho tlaku propylénu 0,7 MPa).

Tieto katalytické zložky sa získavajú z aduktov chloridu horečnatého s alkoholmi, pričom sú vo forme guľovitých častíc obsahujúcich zvyčajne 3 móly alkoholu.

Pred reakciou s chloridom titaničitým $TiCl_4$ sa obsah alkoholu zníži na 2,5 až 2 móly, pričom účelom je úprava katalyzátorov na formu vhodnú na získanie polymérov vo forme guľovitých častíc, ktoré nie sú krehké. Obsah alkoholu sa nikdy neznižuje pod 2 móly (lebo v tomto prípade by sa drasticky znížila aktivita katalyzátora).

V prípade chloridu horečnatého, prinajmenšom pokiaľ sa týka jeho menej aktívnych foriem (to znamená foriem, v ktorých sú v spektre prítomné dva halogény s maximami intenzity v rozmedzí hodnoty uhla 2ν 30,45° až 31° a $33,5^\circ$ až 35°) je ešte prítomný odraz, ktorý je v spektre neaktívneho chloridu horečnatého prítomný pri uhle 2ν 14,95°.

Podstata vynálezu

Podľa predmetného vynálezu bol vyvinutý postup prípravy polymérov a kopolymérov všeobecného vzorca (I)



v ktorom:

R predstavuje atóm vodíka alebo alkylovú alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka, pri ktorom sa používajú katalyzátory, pomocou ktorých je možné pripraviť výsledné polyméry vo forme guľovitých častíc s optimálnymi morfológickými vlastnosťami, to znamená s dobrou sypkosťou a vysokou sypnou hmotnosťou. Okrem toho majú tieto katalyzátory značnú katalytickú aktivitu a stereospecificnosť.

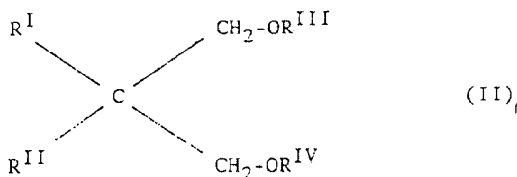
Podstata postupu prípravy polymérov a kopolymérov olefinov všeobecného vzorca $\text{CH}_2=\text{CHR}$, v ktorom R znamená atóm vodíka alebo alkylovú alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka, spočíva podľa predmetného vynálezu v tom, že sa tento postup vykonáva v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho reakčný produkt Al - trialkylovej zlúčeniny a pevnej katalytickej zložky (A) obsahujúcej zlúčeninu titánu, obsahujúcej aspoň jednu väzbu titán - halogén, nanosenej na bezvodom chloride horečnatom ako nosiči, pričom táto zložka má podobu guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 10 do 350 μm , povrchovou plochou v rozmedzí od 20 do 250 m^2/g a porozitou vyššou ako 0,2 cm^3/g , pričom v jej röntgenovom spektre

a) sú prítomné odrazy pri uhle $2\theta = 35^\circ$ a $2\theta = 14,95^\circ$, alebo

b) nie je prítomný odraz pri uhle $2\theta = 35^\circ$, pričom je nahradený halogenidom s maximom intenzity v rozmedzí uhlov $2\theta = 33,5^\circ$ až 35° , pričom nie je prítomný odraz pri uhle $2\theta = 14,95^\circ$.

Vo výhodnom vyhotovení tohto postupu sa použije katalyzátor s pevnou katalytickou zložkou (A), ktorá ďalej obsahuje elektrón - donorovú zlúčeninu v množstve zodpovedajúcom molárnemu pomeru k chloridu horečnatému v rozmedzí od 1 : 4 do 1 : 20.

Táto elektrón - donorová zlúčenina je vo výhodnom vyhotovení zvolená zo súboru zahrnujúceho alkyl-, cykloalkyl- a arylestery kyseliny ftalovej. Výhodná je rovnako elektrón - donorová zlúčenina zvolená zo súboru zahrnujúceho 1,3-diétery všeobecného vzorca (II)



v ktorom znamená

R^{I} a R^{II} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivito predstavujú alkylové, cykloalkylové alebo arylové skupiny obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka a

R^{III} a R^{IV} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivito predstavujú alkylové skupiny obsahujúce 1 až 4 atómov uhlíka.

Vo výhodnom vyhotovení tohto postupu sa pri príprave katalyzátora, použitého pri tomto postupe, použije elektrón - donorová zlúčenina ako externý donor.

Pri vykonávaní polymerizačného postupu podľa vynálezu sa výhodne použije pevná katalytická zložka (A), ktorá obsahuje elektrón - donorovú zlúčeninu zvolenú zo súboru zahrnujúceho alkyl-, cykloalkyl- a arylestery kyseliny ftalovej a externý donor je zvolený zo súboru zlúčenín kremíka všeobecného vzorca (III)



v ktorom:

R^{1} a R^{2} predstavujú alkylové, cykloalkylové alebo arylové zvyšky obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka a R predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka.

Rovnako je výhodný podľa vynálezu polymerizačný postup, pri ktorom sa externý donor zvolí zo súboru zahrnujúceho 1,3-diétery uvedeného všeobecného vzorca (II), v ktorom substituenty majú rovnaký význam, ako bolo uvedené.

Do rozsahu predmetného vynálezu rovnako patrí polymér alebo kopolymér olefinov $\text{CH}_2=\text{CHR}$, v ktorých R znamená atóm vodíka alebo alkylovú alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka, pričom tento polymér alebo kopolymér je vo forme guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 50 do 5 000 μm , ktorý bol získaný uvedeným postupom.

Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu ide o kryštalický propylénový homopolymér alebo propylén - etylénový kopolymér obsahujúci menší podiel etylénu, pričom je vo forme poréznych častíc.

V postupe podľa vynálezu sa na prípravu katalyzátorov použijú katalytické zložky, ktoré majú podobu guľovitých častíc so stredným priemerom častíc v rozmedzí od 10 do 350 μm , pričom tieto zložky obsahujú zlúčeninu titánu s aspoň jednou väzbu titán - halogén a prípadne elektrón - donorovú zlúčeninu a tieto látky sú nanosené na nosičovom materiáli tvorenom chloridom horečnatým. Tieto katalytické zložky majú špecifický povrch 20 až 250 m^2/g , porozitu vyššiu ako 0,2 cm^3/g a spravidla v rozmedzí od 0,2 do 0,5 cm^3/g a vykazujú röntgenové spektrum (CuKalfa), v ktorom:

a) sú prítomné odrazy pri $2\theta = 35^\circ$ a $14,95^\circ$ (charakteristické pre chlorid horečnatý) alebo

b) odraz pri $2\theta = 35^\circ$ je nahradený halogénom s maximom intenzity v rozmedzí uhla 2θ od $33,5^\circ$ do 35° a nie je prítomný odraz pri $2\theta = 14,95^\circ$.

Čo sa týka definície röntgenového spektra chloridu horečnatého, je možné odkázať na normu ASTM D-3854. Registrácia spektra sa vykonáva s použitím medenej antikatódy a Kalfa žiarenia.

Spektrum, ktoré má vlastnosti uvedené v odseku (a), je charakteristické pre katalytické zložky s povrchovou plochou pod 70 až 80 m²/g a porozitou nad 0,4 cm³/g. Spektrum s vlastnosťami uvedenými v odseku (b) zodpovedá zložkám so špecifickým povrchom nad 60 m²/g a porozitou v rozmedzí od 0,25 do 0,4 cm³/g.

Katalytické zložky použité na vykonávanie postupu podľa vynálezu majú takú distribúciu objemu pórov, že viac ako 50 % pórov má väčší polomer ako 10 nm. Pri zložkách, ktoré majú špecifický povrch nižší ako 100 m²/g, má viac ako 70 % pórov polomer nad 10 nm.

Ako už bolo uvedené, s použitím špecifikovaných katalytických zložiek je možné získať katalyzátory vhodné na výrobu olefinových polymérov a kopolymérov vo forme guľovitých častíc s cennými morfológickými vlastnosťami (vysokou hodnotou sypkej hmotnosti, dobrou sypkosťou a mechanickou odolnosťou). Stredný priemer polymerizačných častíc je v rozmedzí od 50 do 5 000 μm.

Katalyzátory získané zo zložiek so špecifickým povrchom nižším ako 100 m²/g a porozitou vyššou ako 0,4 cm³/g je možné výhodne použiť na výrobu polymérov etylénu (HDPE a LLDPE). Tieto katalyzátory majú vysokú aktivitu a získaný sférický polymér má atraktívne morfológické vlastnosti (veľmi vysokú sypnú hmotnosť, sypkosť a mechanickú odolnosť).

Katalyzátory, získané zo zložiek, ktorých povrchová plocha (alebo špecifický povrch) je vyššia ako 60 až 70 m²/g a ich porozita je nižšia ako 0,4 cm³/g, sa vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu používajú na prípravu kryštalických homopolymérov a kopolymérov propylénu a na prípravu tzv. impaktných kopolymérov (to znamená kopolymérov s vysokou rázovou húževnatosťou), ktoré sa vyrobia sekvenčnou polymerizáciou (1) propylénu a (2) zmesou etylénu s propylénom.

Rovnako sa výhodne používajú pri príprave etylén - propylénových kaučukov (EP kaučukov) alebo etylén - propylén - diénových kaučukov (EPDM kaučukov) a propylénových polymerizačných hmôt, ktoré tieto kaučuky obsahujú.

Podľa predmetného vynálezu sa prekvapujúco zistilo, že možno pri použití katalyzátorov podľa vynálezu vyrobiť tieto typy kaučukov vo forme guľovitých častíc s dobrou sypkosťou a dobrou sypnou hmotnosťou, pretože až doteraz nebolo možné pripravovať elastomérmé polyméry uvedeného typu vo forme sypkých granulátov v dôsledku neprekonateľných problémov so zanášaním reaktorov a/alebo aglomeráciou častíc.

Hlavné v prípade polypropylénu je možné s použitím stereospecifických katalyzátorov vyrobených z vyššie špecifikovaných zložiek, so špecifickým povrchom približne v rozmedzí od asi 60 do asi 70 m²/g, porozitou nižšou ako 0,4 cm³/g a röntgenovým spektrom typu (b), získať postupom podľa predmetného vynálezu kryštalické homopolyméry propylénu a propylén - etylénové kopolyméry obsahujúce menšie podiely etylénu, ktorých hodnota porozity je významne zvýšená, čo ich robí veľmi atraktívnymi pri príprave masterbečov (predzmesí) s pigmentmi a/alebo inými prísadami.

Podľa predmetného vynálezu sa rovnako prekvapujúco zistilo tiež to, že katalyzátory podľa vynálezu sú vysoko aktívne, hoci chlorid horečnatý, ktorý je v nich obsiahnutý, poskytuje röntgenové spektrum, ktoré je charakteristické pre nízkoaktívne formy chloridu horečnatého.

Konečne je rovnako prekvapujúce a celkom neočakávateľné to, že chlorid horečnatý je prítomný v kryštalickej forme, pričom má röntgenové spektrum charakterizované pozri v odseku (b).

Tieto uvedené katalytické zložky sa pripravujú rôznymi spôsobmi. Vo výhodnom vyhotovení tohto postupu sa vychádza z aduktu chloridu horečnatého a alkoholu, v ktorom je alkohol prítomný v takom molárnom množstve, že je adukt pri teplote miestnosti pevný, ale topí sa pri teplote v rozmedzí od 100 °C do 130 °C.

Molárne množstvo alkoholu kolíše v závislosti od rôznych typov alkoholov.

Alkoholy vhodné na uvedené účely majú všeobecný vzorec (ROH), kde R predstavuje alkylovú, cykloalkylovú alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 12 atómov uhlíka. Rovnako sa môžu používať zmesi týchto alkoholov. Ako príklady týchto alkoholov je možné uviesť metanol, etanol, propanol, butanol, 2-etylhexanol a ich zmesi.

V prípade alkoholov, ako je etanol, propanol a butanol, je počet použitých mólov tohto alkoholu asi 3 na 1 mól chloridu horečnatého. Alkohol a chlorid horečnatý sa spolu zmiešajú v inertnom uhlíkovodíkovom kvapalnom prostredí, s ktorým sa adukt nemieša a pri teplote, pri ktorej je adukt v roztavenom stave. Táto zmes sa intenzívne mieša (napríklad s použitím zariadenia Ultra Turrax T-45N rotujúceho pri frekvencii otáčania 2 000 až 5 000 otáčok za minútu (Jouke a Kunkel K.G. IKG Werkel)).

Takto získaná emulzia sa v priebehu veľmi krátkeho času ochladí. Pritom adukt stuhne vo forme guľovitých častíc požadovaných rozmerov. Častice sa vysušia a potom sa z nich odstráni časť alkoholu zahrievaním na teplotu 50 až 130 °C.

Čiastočne dealkoholizovaný adukt má podobu guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 50 do 350 μm , špecifickým povrchom v rozmedzí od 10 do 50 m^2/g a porozite v rozmedzí od 0,6 do 2 cm^2/g (stanovené ortuťovým porozimetrom).

5 Čím vyšší je stupeň dealkoholizácie, tým vyššia je porozita. Distribúcia objemu pórov je taká, že viac ako 50 % pórov má polomer vyšší ako 1 000 nm.

Táto dealkoholizácia sa vykonáva tak dlho, kým obsah alkoholu nie je vyšší ako 2 móly na mól chloridu horečnatého MgCl_2 . Vo výhodnom vyhotovení je obsah alkoholu v rozmedzí od 0,15 do 1,5 mólov, výhodne 0,3 až 1,5 mólov na mól chloridu horečnatého.

10 Ak sa dealkoholizácia dovedie až k hodnotám nižším ako 0,2 mólu alkoholu na mól chloridu horečnatého, podstatne sa zníži katalytická aktivita.

Čiastočne dealkoholizovaný adukt sa potom suspenduje v chladnom tetrachloride titaničitom TiCl_4 v koncentrácii 40 až 50 g/l, suspenzia sa zahreje na teplotu 80 až 135 $^\circ\text{C}$ a udržiava sa pri tejto teplote počas 0,5 až 2 hodín. Prebytok chloridu titaničitého sa za horúca odstráni filtráciou alebo sedimentáciou.

15 Pokiaľ má byť obsah alkoholu veľmi nízky (zvyčajne menej ako 0,5 % hmotnostného), opakuje sa ešte jedno alebo niekoľko spracovaní s chloridom titaničitým.

V prípadoch, keď sa pripravuje katalytická zložka obsahujúca elektrón - donorovú zlúčeninu, pridáva sa táto elektrón - donorová zlúčenina k chloridu titaničitému v množstve zodpovedajúcom jej molárnemu pomeru vzhľadom na chlorid horečnatý v rozmedzí od 1 : 6 do 1 : 16.

20 Po spracovaní chloridom titaničitým sa pevná látka premyje uhl'ovodíkom (napríklad hexánom alebo heptánom) a potom sa vysuší.

Podľa iného postupu sa roztavený adukt vo forme emulzie v inertnom uhl'ovodíku vedie rúrkou vhodnej dĺžky, pričom sa udržiava v turbulentnom pohybe a potom sa zachytáva v inertnom uhl'ovodíku, ktorý sa udržiava pri nízkej teplote. Tento postup je opísaný v patente Spojených štátov amerických č. 4 399 054, ktorý tu slúži ako odkazový materiál. I v tomto prípade sa častice podrobujú čiastočnej dealkoholizácii a reakcii s chloridom titaničitým.

Ako variant opísaných postupov je možné uviesť postup, pri ktorom sa zlúčenina titánu, hlavne ak ide o látku, ktorá je pevná pri teplote miestnosti, ako je napríklad chlorid titaníty TiCl_3 , rozpustí v roztavenom adukte, ktorý sa potom dealkoholizuje uvedenou metódou a podrobí reakcii s halogenačným činidlom schopným reagovať s hydroxyskupinami a separovať ich, ako napríklad s chloridom kremičitým SiCl_4 .

30 Vo východiskovom roztavenom adukte môžu byť okrem zlúčenín titánu a prípadne iných prechodových kovov tiež prítomné pomocné nosičové látky, ako chlorid hlinitý AlCl_3 , bromid hlinitý AlBr_3 a chlorid zinočnatý ZnCl_2 .

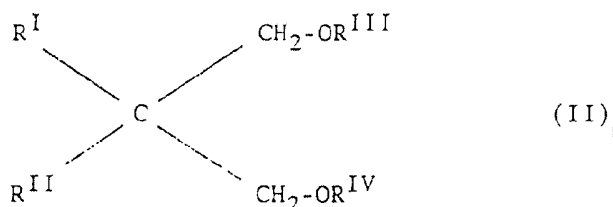
35 Zo zlúčenín titánu vhodných na prípravu katalytických zložiek je možné okrem chloridu titaníty TiCl_3 a chloridu titaničitého TiCl_4 a podobných iných halogenidov uviesť tiež iné zlúčeniny obsahujúce aspoň jednu väzbu titán - halogén, ako sú napríklad halogénalkoholáty, ako je napríklad trichlórfenoxytitán a trichlórbutoxytitán.

Okrem toho sa môže zlúčenina titánu používať v zmesiach s inými zlúčeninami prechodných kovov, ako sú napríklad halogenidy a halogénalkoholáty vanádu, zirkónia a hafnia.

40 Ako už bolo uvedené, môže katalytická zložka použitá v postupe podľa predmetného vynálezu tiež obsahovať elektrón - donorovú zlúčeninu (vnútorný donor). Táto zlúčenina je potrebná v tých prípadoch, keď je nutné uvedené katalytické zložky použiť na stereoregulárnu polymerizáciu olefinov, ako sú napríklad propylén, 1-butén a 4-metyl-1-pentén.

Tieto elektrón - donorové zlúčeniny je možné zvoliť zo súboru zlúčenín zahrnujúceho étery, estery, amíny a ketóny.

45 Vo výhodnom vyhotovení sú týmito zlúčeninami alkylestery, cykloalkylestery a arylestery polykarboxylových kyselín, ako je napríklad kyselina ftalová a maleínová, étery všeobecného vzorca (II):



v ktorom:

50 R^{I} a R^{II} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivu predstavujú alkylové, cykloalkylové alebo arylové skupiny obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka a

R^{III} a R^{IV} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivu predstavujú alkylové skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka.

Étery tohto typu sú opísané v patentovej prihláške Spojených štátov amerických č. USSN 359 234, podanej 31. mája 1989, ktorá je tu uvedená ako odkazový materiál.

Ako reprezentatívne príklady týchto zlúčenín je možné uviesť n-butylftalát, diizobutylftalát, di-n-oktylftalát, 2-metyl-2-izopropyl-1,3-dimetoxypropán, 2-metyl-2-izobutyl-1,3-dimetoxypropán, 2,2-diizobutyl-1,3-dimetoxypropán a 2-izopropyl-2-izopentyl-1,3-dimetoxypropán.

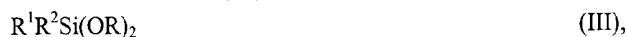
Vnútrotný (interný) donor je zvyčajne prítomný v množstve zodpovedajúcom molárnemu pomeru k horčíku 1 : 8 až 1 : 14. Zlúčenina titánu, ktorej množstvo je vyjadrené ako množstvo titánu, je prítomná v množstve 0,5 až 10 % hmotnostných.

Ako ko-katalyzátory sa používajú v prípade postupu podľa predmetného vynálezu alkyhlinikové zlúčeniny, ktoré sa volia hlavne zo súboru zahrnujúceho trialkylhlinité zlúčeniny, ako je napríklad trietylhlínik, triizobutylhlínik a tri-n-butylhlínik.

Pomer Al/Ti je vyšší ako 1 a spravidla sa pohybuje v rozmedzí od 20 do 800.

V prípade stereoregularnej polymerizácie alfa-olefinov ako je napríklad propylén alebo 1-butén, sa okrem alkyhlinikovej zlúčeniny zvyčajne tiež používa ešte elektrón - donorová zlúčenina (vonkajšia alebo externá elektrón - donorová zlúčenina). Táto zlúčenina môže byť rovnaká ako uvedená elektrón - donorová zlúčenina, ktorá sa používa ako interný donor, alebo môže ísť o odlišnú zlúčeninu.

V prípadoch, keď sa ako interný donor používa ester polykarboxylovej kyseliny, hlavne ftalát, zvolí sa externý donor prednostne zo zlúčenín kremíka všeobecného vzorca (III):



v ktorom:

R^1 a R^2 predstavujú alkylové, cykloalkylové alebo arylové zvyšky obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka a

R predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka.

Ako príklad týchto silanových derivátov je možné uviesť metylcyklohexyl-dimetoxysilán, difenyldimetoxysilán a metyl-terc.-butyldimetoxysilán.

Rovnako je možné výhodne použiť 1,3-diétery uvedeného všeobecného vzorca.

Pokiaľ je interným (vnútrotným) donorom niektorý z týchto diéterov, potom nie je potrebné používať externý (vonkajší) donor, pretože stereospecificita katalyzátora je už i tak dostatočne vysoká.

Katalyzátory obsahujúce interný donor sa používajú pri príprave lineárneho nízko hustotného polyetylénu (LLDPE) s obmedzenou distribúciou molekulových hmotností. Ako už bolo uvedené, tieto katalyzátory sa používajú pri polymerizácii olefinov všeobecného vzorca (I)



v ktorom:

R predstavuje vodík alebo alkylovú alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka, a zmesi týchto olefinov, prípadne tiež s diénom.

Vlastné praktické vykonanie polymerizačného postupu podľa vynálezu sa uskutočňuje známym spôsobom, buď v kvapalnej fáze v prítomnosti alebo neprítomnosti inertného uhl'ovodíkového riedidla, alebo v plynnej fáze.

Rovnako je možné použiť podľa vynálezu kombinované prevádzkové postupy v kvapalnej a v plynnej fáze, pri ktorých sa v jednom alebo viacerých stupňoch polymerizácia vykonáva v kvapalnej fáze a v jednom alebo viacerých nasledujúcich stupňoch v plynnej fáze.

Pri vykonávaní postupu prípravy polymérov a kopolymérov podľa vynálezu sa polymerizačná teplota zvyčajne pohybuje v rozmedzí od 20 do 150 °C, výhodne v rozmedzí od 60 do 90 °C, pričom polymerizačný postup prebieha za atmosférického tlaku alebo vyššieho tlaku.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Postup prípravy polymérov a kopolymérov podľa vynálezu s použitím špecifických katalyzátorov, bližšie charakteristiky týchto katalyzátorov a výsledky dosiahnuté pri týchto polymerizačných postupoch budú v ďalšom bližšie opísané pomocou konkrétnych príkladov vyhotovenia, ktoré sú však iba ilustratívne a nijako neobmedzujú rozsah predmetného vynálezu.

Hodnoty uvedené v týchto príkladoch a v texte vzťahujúcom sa na príslušné charakteristiky získaných produktov boli získané nasledujúcimi postupmi:

Vlastnosť	Metóda
Index toku taveniny MII	ASTM-D 1238
Index toku taveniny MIE	ASTM-D 1238
Index toku taveniny MIF	ASTM-D 1238
Obsah frakcie rozpustnej v xyléne	(pozri stanovenie uvedené pred príkladmi)

Index izotakticity (I.I.):

hmotnostný percentuálny podiel polyméru nerozpustného v xyléne pri 25 °C; v podstate sa zhoduje s hmotnostným percentuálnym podielom polyméru nerozpustného vo vriacom n-heptáne,

5 Povrchová plocha (alebo špecifický povrch):

B.E.T. (pomocou zariadenia SORPTOMATIC 1800 - C. Erba)

Porozita:

ak nie je uvedené inak, meria sa porozita metódou B.E.T. (pozri hore), porozita sa vypočíta z integrálnej krivky závislosti distribúcie pórov od veľkosti samotných pórov.

10 Porozita (ortuťová metóda):

sa zistí tak, že sa vzorka so známym objemom ponorí do známeho množstva ortuti umiestnenej v dilatometri a postupne sa hydraulicky zvyšuje tlak ortuti. Tlak pri vtláčaní ortuti do pórov je závislý od priemeru pórov. Meranie sa vykonáva pomocou porozimetra „Porosimeter 2000 Series,, (C. Erba). Celková porozita sa vypočíta z objemového úbytku ortuti a z hodnôt použitého tlaku.

15 Sypná hmotnosť

DIN - 53194

Sypkosť

sa meria ako doba, ktorú potrebuje množstvo 100 g polyméru na to, aby pretieklo nálevkou s priemerom výtokového otvoru 1,25 cm, ktorej steny majú uhol sklonu vertikály 20°,
Morfológia ASTM-D 1921-63

20

Stanovenie percentuálneho podielu rozpustného v xyléne

Percentuálny podiel polyméru rozpustného v xyléne sa stanovuje takto: 2 g polyméru sa rozpustia v 250 ml xylénu za miešania pri teplote 135 °C. Po 20 minútach sa roztok nechá ochladiť za stáleho miešania až na teplotu 25 °C.

25

Po 30 minútach sa vyvráždaná látka odfiltruje cez filtračný papier, roztok sa odparí v prúde dusíka a zvyšok sa za vákuu vysuší pri teplote 80 °C do konštantnej hmotnosti.

Zo zistených hodnôt sa vypočíta percentuálny obsah polyméru rozpustného v xyléne pri teplote miestnosti.

30

Príklady

Príprava aduktov chloridu horečnatého s alkoholom

Adukty chloridu horečnatého s alkoholom vo forme guľovitých častíc sa pripravujú postupom opísaným v príklade 2 patentu Spojených štátov amerických č. 4 399 054, ale s tým rozdielom, že sa pracuje s frekvenciou otáčania 3 000 otáčok za minútu namiesto 10 000 otáčok za minútu.

35

Tento adukt sa potom čiastočne dealkoholizuje teplom za zvyšujúcej sa teploty v rozmedzí od 30 do 180 °C v prúde dusíka.

Príprava pevnej katalytickej zložky

40

Do jednolitrovej nádoby vybavenej spätným chladičom a mechanickým miešadlom bolo pod prúdom dusíka uvedených 625 ml chloridu titaničitého $TiCl_4$ a potom sa k nemu za miešania pri teplote 0 °C pridalo 25 g čiastočne dealkoholizovaného aduktu. Zmes bola potom v priebehu jednej hodiny zahriata na teplotu 100 °C, pričom po dosiahnutí teploty 40 °C bol pridaný diizobutylftalát (DIBF) v množstve zodpovedajúcom molárnemu pomeru Mg/DIBF = 8.

45

Teplota bola potom udržiavaná počas 2 hodín na hodnote 100 °C, načo bola kvapalina dekantovaná a za horúca odsatá. K zvyšku bolo pridaných 550 ml chloridu titaničitého $TiCl_4$ a táto zmes bola potom znova zahrievaná počas 1 hodiny pri teplote 120 °C. Po usadení sa kvapalina za horúca odsala a pevný zvyšok bol potom šesťkrát premytý 200 ml podielmi bezvodého hexánu pri teplote 60 °C a trikrát pri teplote miestnosti. Pevná látka bola potom vysušená vo vákuu.

50

Polymerizácia propylénu

Do štvorlitrového autoklávu z nehrdzavejúcej ocele vybaveného miešadlom a termostatickým systémom, ktorý bol odplyňovaný dusíkom pri teplote 70 °C v čase 1 hodinu a potom propylénom, bol zavedený pri teplote 30 °C bez miešania, ale pod slabým prúdom propylénu, katalytický systém tvorený suspenziou uvedenej pevnej katalytickej zložky v 80 ml hexánu a obsahujúcej 0,76 g trietylhlinitika a 8,1 mg difenyldimetoxysilánu (DPMS). Uvedená suspenzia bola pripravená bezprostredne pred testom.

55

Potom bol autokláv uzatvorený, načo bol do neho zavedený 1 Nl vodíka. Za miešania bolo potom privedených 1,2 kg kvapalného propylénu a teplota sa zvýšila v priebehu 5 minút na 70 °C, pričom táto hodnota bola udržiavaná konštantná počas 2 hodín.

Na konci tohto testu bolo miešanie zastavené a všetok nezreagovaný propylén bol odstránený. Autokláv bol potom ochladený na teplotu miestnosti, načo bol po dosiahnutí tejto teploty okamžite polymér vybraný, 3 hodiny bol sušený v sušiarňi v prúde dusíka pri teplote 70 °C a potom bol analyzovaný.

5 Kopolymerizácia etylénu s 1-buténom (LLDPE)

Opísaný autokláv bol odplynovaný s použitím propánu namiesto propylénu. Do autoklávu bol potom pri teplote miestnosti pod slabým prúdom propánu privedený katalytický systém obsahujúci 25 ml hexánu, 1,05 g triizobutylhliníka a uvedenej katalytickej zložky pri teplote miestnosti. Tlak v autokláve bol potom zvýšený na 0,55 MPa privedením vodíka a potom na hodnotu 0,2 MPa privedením etylénu, pričom prebehla predpolymerizácia etylénu až do spotrebovania 15 g etylénu. Teplota v priebehu predpolymerizácie bola 45 °C.

10 Propán a vodík boli z autoklávu vypustené, autokláv bol prepláchnutý vodíkom a potom v ňom bola namiešaná plynná fáza obsahujúca 37,0 g etylénu, 31,9 g 1-buténu a vodík s tlakom 0,18 MPa (celkový tlak bol 1,5 MPa).

15 Do autoklávu bola potom v priebehu 2 hodín pri teplote 70 °C privádzaná zmes etylénu a 1-buténu v hmotnostnom pomere 9 : 1.

Nakoniec bol autokláv odplynovaný, načo bol rýchlo ochladený na teplotu miestnosti.

Oddelený kopolymér bol potom sušený počas 4 hodín pri teplote 70 °C v sušiarňi s cirkuláciou dusíka.

Polymerizácia etylénu

20 Pri tomto postupe bol použitý 2,5 litrový autokláv z antikorovej ocele vybavený miešadlom a termostatickým systémom, ktorý bol prepláchnutý rovnakým spôsobom, ako bolo uvedené v súvislosti s polymerizáciou propylénu, iba s tým rozdielom, že bol použitý etylén namiesto propylénu.

25 V ďalšom postupe bolo pri teplote 45 °C v prúde vodíka privedených 900 ml roztoku obsahujúceho 0,5 g/l triizobutylhliníka v bezvodom hexáne a bezprostredne na to bola katalytická zložka suspendovaná v 100 ml uvedeného roztoku.

Potom bola teplota rýchlo zvýšená na 70 °C, načo bol zavedený vodík až do dosiahnutia tlaku 0,3 MPa a etylén až do dosiahnutia tlaku 0,105 MPa. Tieto podmienky boli udržiavané počas 3 hodín, pričom bol postupne nahrádzaný spotrebovaný etylén. Na konci polymerizačnej reakcie bol autokláv rýchlo odvetraný a ochladený na teplotu miestnosti.

30 Polymerizačná suspenzia bola potom prefiltrovaná a pevný zvyšok bol vysušený osemhodinovým sušením pod atmosférou dusíka pri teplote 60 °C.

Príklad 1

35 Adukt so zložením $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ (Et = etyl) vo forme guľovitých častíc, získaný uvedeným všeobecným postupom, bol dealkoholizovaný až do dosiahnutia molárneho pomeru $EtOH/MgCl_2$ zodpovedajúceho 1,7. Získaný produkt mal nasledujúce vlastnosti.

porozita (ortuť)	0,904 cm ³ /g
povrchová plocha	9,2 m ² /g
sypná hmotnosť	0,607 g/cm ³

40 Z tohto aduktu bola spracovaním chloridom titaničitým, vykonávaným uvedeným všeobecným postupom, získaná pevná katalytická zložka vo forme guľovitých častíc, ktorá mala tieto vlastnosti:

obsah titánu	2,5 % hmotnostné
obsah diizobutylfthalátu	8,2 % hmotnostné
porozita	0,405 cm ³ /g
45 povrchová plocha	249 m ² /g
sypná hmotnosť	0,554 g/cm ³

Röntgenové spektrum tejto zložky neobsahovalo odrazy pri uhle $\nu = 14,95^\circ$ a namiesto toho bol prítomný halogén s maximálnou intenzitou pri $2\nu = 34,72^\circ$.

50 Táto katalytická zložka bola potom použitá pri polymerizácii propylénu, ktorá bola vykonaná rovnakým spôsobom, ako je uvedený všeobecný postup. S použitím 0,01 g zložky sa získalo 430 g polyméru s nasledujúcimi vlastnosťami:

podiel frakcie rozpustnej v xyléne pri 25 °C	2,4 %
index toku taveniny MIL	2,5 g/10 minút
sypná hmotnosť	0,48 g/cm ³

55 morfológia: 100 % guľovité častice s priemerom v rozmedzí od 1 000 do 5 000 μm
sypkosť: 10 sekúnd.

Príklad 2

60 Podľa tohto príkladu bol čiastočnou dealkoholizáciou (vykonávanou rovnakým spôsobom ako v príklade 1) aduktu vo forme guľovitých častíc so zložením $MgCl_2 \cdot 3EtOH$, ktorý bol rovnako pripravený rovnakým

postupom ako v príklade 1, získaný adukt s molárnym pomerom EtOH/MgCl₂ rovnajúcim sa 1,5, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

	porozita (ortuť)	0,946 cm ³ /g
	povrchová plocha	9,1 m ² /g
5	sypaná hmotnosť	0,564 g/cm ³

S použitím tohto aduktu bola spracovaním chloridom titaničitým, opísaným skôr, získaná katalytická zložka vo forme guľovitých častíc, ktorá mala nasledujúce vlastnosti:

	obsah titánu	2,5 % hmotnostné
	obsah dibutylftalátu	8,0 % hmotnostné
10	porozita	0,389 cm ³ /g
	povrchová plocha	221 m ² /g
	sypaná hmotnosť	0,555 g/cm ³

V röntgenovom spektre tejto zložky neboli prítomné odrazy pri uhle 2 v 14,95°. Je iba prítomné halo s maximom intenzity pri 2 v 2,5780°.

15 Táto katalytická zložka bola potom použitá na polymerizáciu propylénu, ktorá bola vykonaná rovnakým spôsobom ako v príklade 1.

S použitím 0,015 g tejto katalytickej zložky bolo pri vykonávaní tohto postupu získaných 378 g polypropylénu, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

	obsah frakcie rozpustnej v xyléne pri 25 °C	2,6 %
20	index toku taveniny MIL	2,8 g/10 minút
	sypaná hmotnosť	0,395 g/cm ³
	morfológia: 100 % guľovité častice s priemerom v rozmedzí od 1 000 do 5 000 μm	
	syklosť:	12 sekúnd.

25 Príklad 3

Podľa tohto postupu bol čiastočnou dealkoholizáciou (vykonávanou rovnakým spôsobom ako v príklade 1) aduktu vo forme guľovitých častíc so zložením MgCl₂.3EtOH, ktorý bol rovnako pripravený rovnakým postupom ako v príklade 1, získaný adukt s molárnym pomerom EtOH/MgCl₂ rovnajúcim sa 1, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

30	porozita (ortuť)	1,208 cm ³ /g
	povrchová plocha	11,5 m ² /g
	sypaná hmotnosť	0,535 g/cm ³

S použitím tohto aduktu bola spracovaním chloridom titaničitým, čo bolo vykonané rovnakým spôsobom, ako je uvedené v predchádzajúcich príkladoch, získaná katalytická zložka vo forme guľovitých častíc, ktorá mala nasledujúce vlastnosti:

35	obsah titánu	2,5 % hmotnostné
	obsah dibutylftalátu	6,8 % hmotnostné
	porozita	0,261 cm ³ /g
	povrchová plocha	66,5 m ² /g
40	sypaná hmotnosť	0,440 g/cm ³

V röntgenovom spektre takto získanej katalytickej zložky bol prítomný odraz pri uhle 2 v 14,95° i pri 2 v 35°.

Tento katalyzátor bol potom použitý na polymerizáciu propylénu, ktorá bola vykonaná rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Podľa tohto postupu bolo s použitím 0,023 g katalytickej zložky získaných 412 g polypropylénu, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

45	obsah frakcie rozpustnej v xyléne pri 25 °C	3,0 %
	index toku taveniny MIL	3,2 g/10 minút
	sypaná hmotnosť	0,395 g/cm ³
	morfológia: 100 % guľovité častice s priemerom v rozmedzí od 500 do 5 000 μm	
50	syklosť:	12 sekúnd.

Rovnakým spôsobom, ako je uvedené v súvislosti s opisom kopolymerizácie etylénu s buténom a s použitím 0,0238 g katalytickej zložky bolo podľa tohto vyhotovenia získaných 240 g kopolyméru, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

	obsah viazaného buténu	8,3 % hmotnostné
55	obsah frakcie rozpustnej v xyléne pri teplote miestnosti	12,2 %
	index toku taveniny MIE	12 g/10 minút
	index toku taveniny MIF	12 g/10 minút
	pomer MIF/MIE	30

60 morfológia: 100 % guľovité častice s priemerom v rozmedzí od 500 do 5 000 μm.

Príklad 4

Podľa tohto vyhotovenia bol čiastočnou dealkoholizáciou (vykonávanou spôsobom podľa príkladu 1) aduktu so zložením $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ vo forme guľovitých častíc, ktorá bola vykonaná rovnakým postupom ako v predchádzajúcich príkladoch, pripravený adukt so zložením $EtOH/MgCl_2$ rovnajúcim sa 0,4, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

porozita (ortuť)	1,604 cm^3/g
povrchová plocha	36,3 m^2/g
sypná hmotnosť	0,410 g/cm^3

Spracovaním takto získaného nosičového materiálu chloridom titaničitým pri teplote 135 °C s koncentráciou 50 g/l, vykonávaným trikrát vždy počas 1 hodiny bola pripravená katalytická zložka vo forme guľovitých častíc, ktorá po odstránení prebytkového chloridu titaničitého, premytí a vysušení vykazovala nasledujúce vlastnosti:

obsah titánu	2,6 % hmotnostné
porozita	0,427 cm^3/g
povrchová plocha	66,5 m^2/g

V röntgenovom spektre tejto zložky bol prítomný tak odraz pri uhle 2 v 14,95°, ako aj pri 2 v 35°.

V ďalšom postupe bolo použitých 0,012 g tejto katalytickej zložky na polymerizáciu etylénu, ktorá bola vykonaná rovnakým spôsobom, ako je uvedené v opísanom všeobecnom postupe. Podľa tohto vyhotovenia bolo pripravených 400 g polyetylénu, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

index toku taveniny MIE	0,144 g/10 minút
index toku taveniny MIF	0,87 g/10 minút
pomer MIF/MIE	61,6
morfológia:	100 % guľovité častice s priemerom v rozmedzí od 1 000 do 5 000 μm
sypkosť:	12 sekúnd
sypná hmotnosť	0,38 g/cm^3 .

Príklad 5

Podľa tohto vyhotovenia bol čiastočnou dealkoholizáciou (vykonávanou rovnakým spôsobom podľa príkladu 1) aduktu so zložením $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ vo forme guľovitých častíc vykonanou rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich príkladoch, pripravený adukt s molárnym pomerom $EtOH/MgCl_2$ rovnajúcim sa 0,15, ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

porozita (ortuť)	1,613 cm^3/g
povrchová plocha	22,2 m^2/g

V röntgenovom spektre tejto zložky bol prítomný ako odraz pri uhle 2 v 14,95°, tak pri 2 v 35°.

Rovnakým spôsobom ako v príklade 4 bolo 0,03 g tejto katalytickej zložky použitých na polymerizáciu etylénu. Týmto spôsobom sa získalo 380 g polyetylénu, ktorý mal tieto vlastnosti:

index toku taveniny MIE	0,205 g/10 minút
index toku taveniny MIF	16,42 g/10 minút
pomer MIF/MIE	80,1
sypkosť	12 sekúnd
sypná hmotnosť	0,40 g/cm^3 .

Príklad 6

Podľa tohto príkladu bol rovnakým spôsobom ako v príklade 3 vyrobený adukt so zložením $MgCl_2 \cdot EtOH$, iba s tým rozdielom, že pri príprave východiskového aduktu so zložením $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ bol použitý alkohol, ktorý obsahoval 2 % hmotnostné vody.

Po dealkoholizácii obsahoval adukt 3 % hmotnostné vody. Tento dealkoholizovaný adukt bol potom spracovaný chloridom titaničitým a dibutylftalátom, čo bolo vykonané rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Týmto spôsobom bola pripravená katalytická zložka vo forme guľovitých častíc s nasledujúcim zložením:

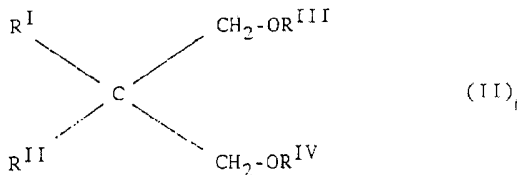
obsah titánu	2,35 % hmotnostné
obsah dibutylftalátu	6,9 % hmotnostných

V ďalšom postupe bolo 0,025 g tejto katalytickej zložky použitých na vykonanie polymerizácie propylénu, ktorá bola vykonaná rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Podľa tohto vyhotovenia bolo pripravených 410 g polyméru vo forme guľovitých častíc, ktorý mal nasledujúce vlastnosti.

obsah frakcie rozpustnej v xyléne pri 25 °C	3,1 %
index toku taveniny MIL	3,0 g/10 minút
sypná hmotnosť	0,35 g/cm^3 .
morfológia:	100 % guľovité častice s priemerom v rozmedzí od 100 do 500 μm
sypkosť:	13 sekúnd.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy polymérov a kopolymérov olefinov všeobecného vzorca $\text{CH}_2=\text{CHR}$, v ktorom R znamená atóm vodíka alebo alkylovú alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka, **v y z n a ě u - j ú c i s a t ý m**, že sa tento postup vykonáva v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho reakčný produkt Al-trialkylovej zlučiny a pevnej katalytickej zložky (I), obsahujúcej zlučenu titánu, obsahujúcej aspoň jednu väzbu titán - halogén, nanesenú na bezvodom chloride horečnatom ako nosiči, pričom táto zložka má podobu guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 10 do 350 μm , povrchovou plochou v rozmedzí od 20 do 250 m^2/g a porozitou vyššou ako 0,2 cm^3/g , pričom v jej röntgenovom spektre
- 5 a) sú prítomné odrazy pri uhle $2\nu = 35^\circ$ a $2\nu = 14,95^\circ$, alebo
- 10 b) nie je prítomný odraz pri uhle $2\nu = 35^\circ$, pričom je nahradený halogenidom s maximom intenzity v rozmedzí uhlov $2\nu = 33,5^\circ$ až 35° , pričom nie je prítomný odraz pri uhle $2\nu = 14,95^\circ$.
2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že pevná katalytická zložka (A) ďalej obsahuje elektrón - donorovú zlučenu v množstve zodpovedajúcom molárnemu pomeru k chloridu horečnatému v rozmedzí od 1 : 4 do 1 : 20.
- 15 3. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že elektrón - donorová zlučena je zvolená zo súboru zahrnujúceho alkyl-, cykloalkyl a arylestery kyseliny ftaľovej.
4. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že elektrón - donorová zlučena je zvolená zo súboru zahrnujúceho 1,3-diétery všeobecného vzorca (II)



20

v ktorom znamená

R^{I} a R^{II} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivu predstavujú alkylové, cykloalkylové alebo arylové skupiny obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka a

25

R^{III} a R^{IV} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivu predstavujú alkylové skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka.

5. Spôsob podľa nároku 1 a 2, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa pri príprave katalyzátora použije elektrón - donorová zlučena ako externý donor.

30

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že pevná katalytická zložka (A) obsahuje elektrón - donorovú zlučenu zvolenú zo súboru zahrnujúceho alkyl-, cykloalkyl- a arylestery kyseliny ftaľovej a externý donor je zvolený zo súboru zlučení kremíka všeobecného vzorca (III)

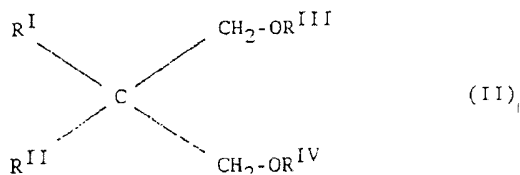


v ktorom:

R^{I} a R^{II} predstavujú alkylové, cykloalkylové alebo arylové zvyšky obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka a R predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 4 atómy uhlíka.

35

7. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že externý donor sa volí zo súboru zahrnujúceho 1,3-diétery všeobecného vzorca (II)



v ktorom:

40

R^{I} a R^{II} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivu predstavujú alkylové, cykloalkylové alebo arylové skupiny obsahujúce 1 až 18 atómov uhlíka a

R^{III} a R^{IV} , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, jednotlivu predstavujú alkylové skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka.

45

8. Polymér alebo kopolymér olefinov $\text{CH}_2=\text{CHR}$, v ktorých R znamená atóm vodíka alebo alkylovú alebo arylovú skupinu obsahujúcu 1 až 8 atómov uhlíka, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že tento polymér alebo kopolymér je vo forme guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 50 do 5 000 μm , pričom je získaný postupom podľa nárokov 1 až 7.

9. Polymér alebo kopolymér podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ide o kryštalický propylénový homopolymér alebo propylén - etylénový kopolymér obsahujúci menší podiel etylénu, pričom je vo forme poréznych častíc.

5

Koniec dokumentu