

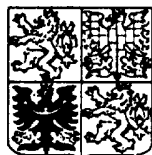
# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

# 280 872

ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2079-93**

(22) Přihlášeno: 05. 10. 93

(30) Právo přednosti:  
05. 10. 92 JP 92/266068

(40) Zveřejněno: 13. 04. 94

(47) Uděleno: 06. 03. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 04. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 08 F 10/02**

**C 08 F 4/642**

**C 08 F 4/654**

(73) Majitel patentu:  
MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES,  
LTD., Tokyo, JP;

(72) Původce vynálezu:  
Kioka Mamoru, Yamaguchi, JP;  
Yashiki Tsuneo, Yamaguchi, JP;

(54) Název vynálezu:  
**Titanová katalyzátorová složka  
pro polymeraci ethylenu, katalyzátor  
pro polymeraci ethylenu a způsob  
polymerace ethylenu**

(57) Anotace:  
Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu je připravitelná uváděním do vzájemného styku A) pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku, obsahující hořčík, halogen, hliník a alkoxy skupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku, přičemž tato komplexní sloučenina se získá uvedením do styku a-1) roztoku sloučeniny hořčíku, připraveného ze sloučeniny hořčíku, obsahující atom halogenu, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla, a-2) s organohlinitou sloučeninou, B) se sloučeninou čtyřmocného titanu, přičemž alespoň 90 % hmotnostních titanu je v titanové katalyzátorové složce ve čtyřmocné formě a molární poměr alkoxy skupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu je 0,26 až 6,0. Katalyzátor pro polymeraci ethylenu obsahuje s olefinem předpolymerovanou titanovou katalyzátorovou složku a organohlinitou sloučeninu. Polymerace ethylenu s  $\alpha$ -olefinem se 3 až 20 atomy uhlíku probíhá v přítomnosti uvedeného katalyzátoru.

CZ 280 872 B6

Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu, katalyzátor pro polymeraci ethylenu a způsob polymerace ethylenu

### Oblast techniky

Vynález se týká titanové katalyzátorové složky pro polymeraci ethylenu a katalyzátoru pro polymeraci ethylenu, při jehož použití pro polymeraci ethylenu se získá polymer s těsným rozdělením velikosti částic. Katalyzátor má vysokou polymerační účinnost při polymeraci ethylenu. Vynález se také týká polymerace ethylenu za použití tohoto polymeračního katalyzátoru.

### Dosavadní stav techniky

Pro přípravu ethylenových polymerů, v oboru obecně známých, se v široké míře používá způsobu kopolymerace ethylenu s  $\alpha$ -olefinem, nebo polymerace ethylenu v přítomnosti Zieglerova katalyzátoru. V takovém případě se vysokoteplotní roztoková polymerace provádí v uhlovodíkovém rozpouštědle při teplotě vyšší, než je teplota tání výsledného polymeru. Jestliže je však záměrem získání polymeru s vysokou molekulovou hmotností, musí se koncentrace polymeru v polymerním roztoku snížit, jelikož viskozita polymerního roztoku vzrůstá se zvyšující se molekulovou hmotností. Výsledkem je ovšem nízká produkce polymeru.

Na druhé straně provádění polymerace způsobem suspenzní polymerace je spojeno s jiným problémem. V takovém případě má polymer sklon ke snadnému bobtnání. Tím se koncentrace suspenze může tvrdě zvýšit a dlouhodobější proces polymerace je obtížný.

Na základě studia shora zmíněných problémů současného stavu techniky byla vyvinuta složka pro katalyzátor na bázi titanu pro polymeraci ethylenu, která je popsána například v japonské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo 195108/1985. S touto titanovou katalyzátorovou složkou se vynikajícím způsobem manipuluje ve formě suspenze a složka umožňuje provádět polymeraci za vysoké koncentrace suspenze. V titanovém katalyzátoru je více než hmotnostně 70 % obsažených titanových atomů redukováno na trojmocnou formu. Používáním této titanové katalyzátorové složky se získá ethylenový polymer vynikajícího složení (kopolymer) za vysoké polymerační účinnosti.

Jak shora uvedeno, použitím katalyzátoru pro polymeraci ethylenu podle japonské zveřejněné přihlášky vynálezu č. 195108/1985 se ethylen může polymerovat za vysoké polymerační aktivity a nadto má získaný ethylenový kopolymer těsné rozdělení velikosti částic a vynikající morfologii. Přesto je však stále naléhavě žádoucí katalyzátor pro polymeraci ethylenu, při jehož použití by bylo možno získat polymer při vysoké polymerační aktivitě.

Japonský patentový spis 45404/1988 popisuje způsob přípravy pevné titanové katalyzátorové složky. Při tomto způsobu se pevná katalyzátorová složka připravuje vzájemnou reakcí hořečnatohliníkového komplexu, který se získá vzájemnou reakcí alkoholového roztoku halogen obsahující sloučeniny hořčíku s organohlinitou sloučeninou, donoru elektronu, jenž nemá aktivní vodík, a chloridu titaničitého. Pevná titanová katalyzátorová složka, získaná

při tomto způsobu, má dobré rozdělení velikosti částic, a proto rovněž polyolefin, získaný za použití této titanové katalyzátorové složky, má také dobré rozdělení velikosti částic. Přesto však se i nadále hledala titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu, která by měla vysokou polymerační aktivitu.

Japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 159806/1982 popisuje

pevnou katalyzátorovou titanovou složku, připravovanou uváděním produktu, získaného reakcí reakčního produktu ( $a_1$ ) halogen obsahující sloučeniny hořčíku a alkoholu s organohlinitou sloučeninou, do styku s halogen obsahující sloučeninou titanu, přičemž tato pevná titanová katalyzátorová složka má molární poměr alkoxy skupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu, nepřesahující 0,25;

pevnou katalyzátorovou titanovou složku, připravovanou uváděním produktu, získaného reakcí reakčního produktu ( $a_1$ ) halogen obsahující sloučeniny hořčíku a alkoholu s organohlinitou sloučeninou, do styku s halogen obsahující sloučeninou titanu a následným uváděním do styku získaného produktu s organohlinitým halogenidem (s halogenačním činidlem), přičemž tato pevná titanová katalyzátorová složka má molární poměr alkoxy skupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu, nepřesahující 0,9; a

pevnou katalyzátorovou titanovou složku, připravovanou uváděním produktu, získaného reakcí reakčního produktu ( $a_1$ ) halogen obsahující sloučeniny hořčíku a alkoholu s organohlinitou sloučeninou, do styku s organohlinitým halogenidem (s halogenačním činidlem), následným uváděním do styku získaného produktu s halogen obsahující sloučeninou titanu a dalším uváděním do styku získaného produktu s organohlinitým halogenidem (s halogenačním činidlem), přičemž tato pevná titanová katalyzátorová složka má molární poměr alkoxy skupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu, nepřesahující 0,9.

V takových pevných katalyzátorových složkách je molární poměr  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  v rozmezí 2,0 až 10 a většina čtyřmocných iontů titanu je redukována na trojmocné. Použitím těchto katalyzátorových složek se může ethylen polymerovat za vysoké polymerační aktivity. Avšak přesto se stále hledaly pevné titanové katalyzátorové složky pro polymeraci ethylenu za těsného rozdělení velikosti částic a za ještě mnohem vyšší polymerační aktivity.

Japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 91106/1992 popisuje pevnou titanovou katalyzátorovou složku, které se připravuje uváděním do vzájemného styku: pevného hlinitohořečnatého komplexu, získaného uváděním do styku roztoku, vytvořeného z halogenidové sloučeniny hořčíku, alkoholu a uhlovodíkového rozpouštědla, s organohlinitou sloučeninou, čtyřmocné sloučeniny titanu v kapalném stavu a sloučeniny vanadu, sloučeniny zirkonu nebo sloučeniny hafnia.

Ve srovnávacím příkladu ve shora uvedené japonské zveřejněné přihlášce vynálezu 91106/1992 se popisuje pokus, při kterém se 2-ethylhexoxytitantrichloridu používá jakožto sloučeniny čtyřmocného titanu a nepoužívá se žádné sloučeniny vanadu.

V takové katalyzátorové titanové složce je většina atomů titanu redukována na trojmocnou formu a katalyzátorová složka má nízkou aktivitu při polymeraci ethylenu. Proto je žádoucí pevná titanová katalyzátorová složka s mnohem větší polymerační aktivitou pro ethylen.

#### Podstata vynálezu

Titanová katalyzátorová složka po polymeraci ethylenu spočívá podle vynálezu v tom, že je připravenelná uváděním do vzájemného styku

- A) pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku, obsahující hořčík, halogen, hliník a alkoxy skupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku, přičemž se tato komplexní sloučenina získá uváděním do styku
- a-1) roztoku sloučeniny hořčíku, připraveného ze sloučeniny hořčíku, obsahující atom halogenu, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla,
- a-2) s organohlinitou sloučeninou,
- B) se sloučeninou čtyřmocného titanu, přičemž alespoň 90 % hmotnostních titanu je v titanové katalyzátorové složce ve čtyřmocné formě a molární poměr alkoxy skupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu je 0,26 až 6,0.

Podstatou vynálezu je tedy nová katalyzátorová titanová složka pro polymeraci ethylenu s úzkým rozdělením velikosti částic polymeru při vysoké polymerační aktivitě.

Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu obsahuje jako podstatné složky hořčík, halogen, titan, alkoxy skupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku a titan.

Předpolymerovaná titanová katalyzátorová složka (I)' pro polymeraci ethylenu podle vynálezu se získá předpolymerací olefinu na shora zmíněnou titanovou katalyzátorovou složku (I).

První ethylenový polymerační katalyzátor podle vynálezu obsahuje titanovou katalyzátorovou složku (I) a organohlinitou složku.

Druhý ethylenový polymerační katalyzátor podle vynálezu obsahuje předpolymerovanou titanovou katalyzátorovou složku (I)' a organohlinitou sloučeninu (II).

Způsob polymerace ethylenu podle vynálezu zahrnuje polymeraci ethylenu, nebo kopolymeraci ethylenu s  $\alpha$ -olefinem, majícím 3 až 20 atomů uhlíku, v přítomnosti ethylenového polymeračního katalyzátoru.

Způsob přípravy titanové katalyzátorové složky podle vynálezu pro polymeraci ethylenu podle vynálezu blíže objasňuje následující popis a připojený výkres. Na obr. 1 znamená

- (a-1) halogen, obsahující sloučeninu hořčíku, alkohol s alespoň 6 atomy uhlíku, uhlovodíkové rozpouštědlo,
- (a-2) organohlinitou sloučeninu,

- (A) pevnou komplexní sloučeninu hořčíku a hliníku,  
 (B) chlorid titaničitý.

Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu podle vynálezu, katalyzátor pro polymeraci ethylenu, obsahující titanovou katalyzátorovou složku a způsob polymerace nebo kopolymerace ethylenu za použití titanové katalyzátorové složky budou nyní podrobně popsány.

Výrazem "polymerace" se zde vždy míní nejen "homopolymerace", ale také "kopolymerace". Podobně se výrazem "polymer" zde míní jak "homopolymer" tak "kopolymer".

Příkladný způsob přípravy titanové polymerační složky podle vynálezu pro polymeraci ethylenu podle vynálezu je objasněn na obr. 1.

Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu podle vynálezu se připravuje uváděním do vzájemného styku

- A) pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku, obsahující hořčík, halogen, hliník a alkoxy skupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku, přičemž se tato komplexní sloučenina získá uváděním do styku
- a-1) roztoku sloučeniny hořčíku, připraveného ze sloučeniny hořčíku, obsahující atom halogenu, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla,
  - a-2) s organohlinitou sloučeninou
- B) se sloučeninou čtyřmocného titanu.

Především se popisují pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku (A), obsahující hořčík, halogen, hliník a alkoxy skupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku.

Pevná komplexní sloučenina hořčíku a hliníku (A) se získá uváděním do vzájemného styku

- a-1) roztoku sloučeniny hořčíku, připraveného ze sloučeniny hořčíku, obsahující atom halogenu, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla,
- a-2) s organohlinitou sloučeninou.

V pevné komplexní sloučenině hořčíku a hliníku (A) je atomový poměr hliník/hořčík zpravidla 0,05 až 1, s výhodou 0,08 až 0,7 a především 0,12 až 0,6. Alkoxy skupina a/nebo alkoholová skupina alespoň se 6 atomy uhlíku je obsažena, vztaženo na 1 hmotnostní díl hořčíku, v množství zpravidla hmotnostně 0,5 až 15 dílů, s výhodou 2 až 13 dílů a především 5 až 10 dílů. Atomový poměr  $X^1/Mg$  ( $X^1$  znamená halogen, Mg hořčík) je zpravidla 1 až 3, s výhodou 1,5 až 2,5.

Pevná komplexní sloučenina hořčíku a hliníku (A) má být ve formě částic o průměru s výhodou 1 až 200  $\mu m$ , především 2 až 100  $\mu m$ . Se zřetelem na rozdělení velikosti částic komplexní sloučenina (A) vykazuje geometrickou směrodatnou odchylku s výhodou 1,0 až 2,0, především 1,0 až 1,8.

Jakožto konkrétní příklady halogen obsahující sloučeniny hořčíku, použitelné pro přípravu roztoku sloučeniny hořčíku (a-1) se uvádějí:

halogenidy hořčíku, například chlorid hořečnatý, bromid hořečnatý, jodid hořečnatý, a fluorid hořečnatý, alkoxy-magneziumhalogenidy, například methoxymagneziumchlorid, ethoxymagneziumchlorid, isopropoxymagneziumchlorid, butoxymagneziumchlorid, a oktoxymagneziumchlorid, a aryloxymagneziumhalogenidy, například fenoxymagneziumchlorid a methylfenoxymagneziumchlorid.

Těchto sloučenin se může používat jakožto komplexních sloučenin nebo podvojných sloučenin s jinými kovy, nebo se jich může používat jakožto směsi s jinou kovovou sloučeninou. Z uvedených sloučenin jsou výhodnými halogenidy hořčíku a alkoxyhalogenidy hořčíku. Především je výhodný chlorid hořečnatý a alkoxychlorid hořečnatý, přičemž nejvýhodnějším je chlorid hořečnatý. Shora uvedených sloučenin lze používat jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Roztok sloučeniny hořčíku (a-1), kterého se podle vynálezu používá, se připravuje z halogenidové sloučeniny hořčíku, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a z organického rozpouštědla.

Jakožto příklady alkoholů s alespoň 6 atomy uhlíku pro použití podle vynálezu se uvádějí:  
alifatické alkoholy, například 2-methylpentanol, 2-ethylpentanol, 2-ethylbutanol, n-heptanol, n-oktanol, 2-ethylhexanol, dekanol, dodekanol, tetradecylalkohol, undecenol, oleylalkohol a stearylalkohol,  
alicyklické alkoholy, například cyklohexanol a methylcyklohexanol, aromatické alkoholy, například benzylalkohol, methylbenzylalkohol, isopropylbenzylalkohol,  $\alpha$ -methylbenzylalkohol a  $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylalkohol a alkoxykupinu obsahující alifatické alkoholy, například n-butylcellosolve a 1-butoxy-2-propanol.

Výhodnými jsou alkoholy, obsahující alespoň 7 atomů uhlíku. Z nich je výhodný především 2-ethylhexanol. Shora uvedených alkoholů se může používat jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Při uvádění do vzájemného styku sloučeniny hořčíku, obsahující halogen, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla se halogen obsahující sloučenina hořčíku rozpustí v uhlovodíkovém rozpouštědle za získání roztoku sloučeniny hořčíku. Jakožto příklady organických rozpouštědel se uvádějí:  
alifatické uhlovodíky, například propan, butan, n-pentan, isopentan, n-hexan, isohexan, n-heptan, n-oktan, isooktan, n-dekan, n-dodekan, a kerosin,  
alicyklické uhlovodíky, například cyklopentan methylcyklopentan, cyklohexan a methylcyklohexan,  
aromatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylen a halogenované uhlovodíky, například methylendichlorid, ethylchlorid, ethylendichlorid a chlorbenzen.

Z těchto rozpouštědel jsou výhodnými alifatické uhlovodíky zvláště se 3 až 10 atomy uhlíku. Uhlovodíkových rozpouštědel je možno používat jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Uvádění do vzájemného styku sloučeniny hořčíku, obsahující halogen, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla se provádí zpravidla za teploty vyšší než je teplota místnosti, s výhodou ne nižší než 65 °C a především při teplotě přibližně 80 až 300 °C, nejvýhodněji při teplotě přibližně 100 až 200 °C, po dobu 15 minut až 5 hodin, s výhodou po dobu 30 minut až 3 hodin, přičemž uvedené podmínky značně závisejí na faktorech, jako jsou například použitá sloučenina a použitý alkohol.

Alkoholu se zpravidla používá v množství, obecně překračujícím 1 mol, s výhodou v množství 1,5 až 20 mol a zvláště v množství 2,0 až 12 na 1 mol sloučeniny hořčíku, obsahující halogen, přičemž toto množství může kolísat v široké míře v závislosti na faktorech, jako je použitá sloučenina hořčíku a použité rozpouštědlo.

Při uvádění do styku roztoku sloučeniny hořčíku (a-1) s organohlinitou sloučeninou (a-2) se získá pevná komplexní sloučenina hořčíku a hliníku (A).

Výhodnou organohlinitou sloučeninou (a-2) podle vynálezu je například organohlinitá sloučenina obecného vzorce (IV)



kde znamená  $R^a$  uhlovodíkovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, X atom halogenu nebo atom vodíku a n 1 až 3.

Jakožto uhlovodíková skupina s 1 až 12 atomy uhlíku se uvádějí alkylové skupiny, cykloalkylové skupiny a arylové skupiny. Jakožto příklady takových skupin se uvádějí skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, isobutylová, pentylová, hexylová, oktylová, cyklopentylová, cyklohexylová, fenylová a tolylová skupina.

Jakožto příklady organohlinitých sloučenin (a-2) se uvádějí: trialkylhlinité sloučeniny, například trimethylaluminium, triethylaluminium, triisopropylaluminium, triisobutylaluminium, trioktylaluminium a tri-2-ethylhexylaluminium, alkenylhlinité sloučeniny, například isoprenylaluminium, dialkylhlinité halogenidy, například dimethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumchlorid, diisopropylaluminiumchlorid, diisobutylaluminiumchlorid a dimethylaluminiumbromid, alkyhlinité seskvihalogenidy, například methylaluminiumseskvichlorid, ethylaluminiumseskvilchlorid, isopropylaluminiumseskvichlorid, butylaluminiumseskvichlorid a ethylaluminiumseskvibromid, alkyhlinité dihalogenidy, například methylaluminiumdichlorid, ethylaluminiumdichlorid, isopropylaluminiumdichlorid a ethylaluminiumbromid, alkyaluminiumhydridy, například diethylaluminiumhydrid a diisobutylaluminiumhydrid.

Použitelná jako organohlinitá sloučenina je sloučenina obecného vzorce (V)



kde znamená  $R^a$  uhlovodíkovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,  $n$  1 nebo 2 a  $Y$  skupinu  $-OR^b$ ,  $-OSiR^c_3$ ,  $-OAlR^d_2$ ,  $-NR^e_2$ ,  $-SiR^f_3$  nebo  $-N(R)AlR^h_2$ , kde znamená  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  a  $R^h$  vždy skupinu methylovou, ethylovou, isopropylovou, isobutylovou, cyklohexylovou nebo fenylovou,  $R^e$  atom vodíku, skupinu methylovou, ethylovou, isopropylovou, fenylovou nebo trimethylsilylovou a  $R^f$  a  $R^g$  vždy skupinu methylovou nebo ethylovou skupinu.

Jakožto konkrétní příklady organohlinitých sloučenin se uvádějí:

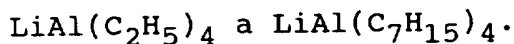
- 1) sloučeniny obecného vzorce  $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ , například dimethylaluminiummethoxid, diethylaluminiummethoxid a diisobutylaluminiummethoxid,
- 2) sloučeniny obecného vzorce  $R^a_nAl(OSiR^c_3)_{3-n}$ , například  $Et_2Al(OSiMe_3)$ ,  $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$  a  $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ ,
- 3) sloučeniny obecného vzorce  $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ , například  $Et_2AlOAlEt_2$ ,  $(iso-Bu)_2AlOAl(isoBu)_2$ ,
- 4) sloučeniny obecného vzorce  $R^a_nAl(NR^e_2)_{3-n}$ , například  $Me_2AlNET_2$ ,  $Et_2AlNHMe$ ,  $Me_2AlNHET$ ,  $Et_2AlN(Me_3Si)_2$  a  $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ ,
- 5) sloučeniny obecného vzorce  $R^a_nAl(SiR^f_3)_{3-n}$ , například  $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$  a
- 6) sloučeniny obecného vzorce  $R^a_nAl(N(R^g)AlR^h_2)_{3-n}$ , například  $Et_2AlN(Me)AlEt_2$  a  $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ .

Kromě toho je také použitelný jakožto organohlinitá sloučenina (a-2) komplexní alkylát, který je vytvářen kovem skupiny I periodické tabulky a hliníkem, přičemž komplexní alkylát má obecný vzorec



kde znamená  $M^l$  atom lithia, sodíku nebo draslíku a  $R^j$  uhlovodíkovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku.

Jakožto konkrétní příklady takových komplexních alkylátů se uvádějí sloučeniny vzorce



Z organohlinitých sloučenin, shora příkladně uvedených, jsou s výhodou používány trialkylaluminium, dialkylaluminiumhalogenid, dialkylaluminiumhydrid a dialkylaluminiumalkoxid. Z těchto sloučenin jsou výhodnými trialkylaluminium, zvláště triethylaluminium, jelikož se při jeho použití získá katalyzátor vhodného tvaru. Těchto organohlinitých sloučenin se může používat samotných nebo ve vzájemných směsích.

Pro vytvoření pevné komplexní sloučeniny hořečnatohlinité (A) se organohlinité sloučeniny (a-2) používá v takovém množství, aby molární poměr (ROH/Al) alkoholu (ROH) s alespoň 6 atomy uhlíku, použitého pro přípravu roztoku sloučeniny hliníku (a-1),



k atomu hliníku v organohlinité sloučenině (a-2) byl přibližně 0,5 až 7, s výhodou 1 až 5.

Roztok sloučeniny hořčíku (a-1) s organohlinitou sloučeninou (a-2) lze uvádět do styku přidáváním po kapkách organohlinité sloučeniny (a-2) pomalu do roztoku sloučeniny hořčíku (a-1) s koncentrací hořčíku s výhodou 0,005 až 2 mol/l, zvláště 0,05 až 1 mol/l za míchání roztoku sloučeniny hořčíku. Tímto způsobem lze získat pevnou hořečnatohlinitou komplexní sloučeninu (A) s vynikajícími charakteristikami částic (s vynikající morfologií částic).

Teplota při uvádění do styku roztoku sloučeniny hořčíku (a-1) s organohlinitou sloučeninou (a-2) je zpravidla -50 až 150 °C, s výhodou -30 až 100 °C.

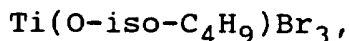
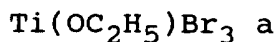
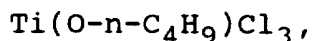
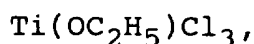
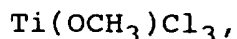
Pevná hořečnatohlinitá komplexní sloučenina (A), takto získaná, je prosta redukčních organických skupin a proto nevykazuje žádné redukční působení.

Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu (I) podle vynálezu se získá uváděním do styku shora popsané pevné hořečnatohlinité komplexní sloučeniny (A) se čtyřmocnou sloučeninou titanu (B).

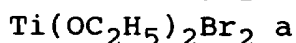
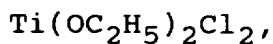
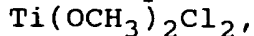
Výhodnou používanou sloučeninou čtyřmocného titanu (B) je sloučenina obecného vzorce



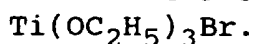
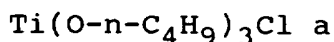
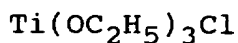
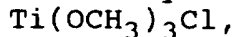
kde znamená R<sup>2</sup> uhlovodíkovou skupinu, X atomu halogenu a 0 ≤ g ≤ 3. Jakožto příklady sloučenin čtyřmocného titanu se uvádějí: tetrahalogenidy titanu, například chlorid titaničitý, bromid titaničitý a jodid titaničitý, a alkoxyhalogenidy titaničité, například



dialkoxydihalogenidy titaničité, například



trialkoxymonohalogenidy titaničité, například



Z těchto shora uvedených sloučenin čtyřmocného titanu jsou výhodnými halogenidy titaničité a zvláště chlorid titaničitý. Shora uvedených sloučenin se může používat jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Sloučenin čtyřmocného titanu (B) se používá v takovém množství, aby atomový poměr ( $Ti/(Mg+Al)$ ) obsaženého titanu ve sloučenině (B) k sumě hořčíku a hliníku v pevné komplexní hořečnatohlinité sloučenině (A) byl 0,005 až 18, s výhodou 0,01 až 15.

Uvádění do styku pevné hořečnatohlinité komplexní sloučeniny (A) se sloučeninou čtyřmocného titanu (B) se provádí s výhodou v uhlovodíkovém rozpouštědle. Jakožto uhlovodíkového rozpouštědla lze použít podobných rozpouštědel, jako shora uvedeno. Toto uvádění do styku se provádí zpravidla při teplotě 0 až 150 °C, s výhodou 35 až 130 °C a především 50 až 120 °C.

Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu podle vynálezu se může získat shora popsaným způsobem a obsahuje jakožto hlavní složky hořčík, halogen, hliník, alkoxykupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku, a titan. Titan, obsažený v této titanové katalyzátorové složce podle vynálezu, je v podstatě ve čtyřmocné formě. To znamená, že hmotnostně 90 % a s výhodou více než z 95 % a především 100 % obsaženého titanu je ve čtyřmocné formě.

Atomový poměr  $Ti/Mg$  v titanové katalyzátorové složce je zpravidla 0,01 až 1,5, s výhodou 0,05 až 1,0.

Atomový poměr  $Al/Mg$  v titanové katalyzátorové složce je zpravidla 0,1 až 2,0, s výhodou 0,13 až 1,5 a především 0,15 až 1,2.

Molární poměr alkoxykupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu ( $(OR)/Ti$ ) v titanové katalyzátorové složce je zpravidla 0,26 až 6,0, s výhodou 0,26 až 5,0 a především 0,26 až 4,0.

Množství alkoxykupiny a/nebo alkoholové skupiny s alespoň 6 atomy uhlíku je zpravidla 0,1 až 15, s výhodou 0,3 až 10 a především 0,5 až 6 hmotnostních dílů na jeden hmotnostní díl hořčíku.

Titanová katalyzátorová složka je s výhodou ve formě částic, jejichž velikost je 1 až 200  $\mu m$ , s výhodou 1 až 200  $\mu m$ . Geometrická směrodatná odchylka rozdělení velikosti částic je 1,0 až 2,0, s výhodou 1,0 až 1,8.

Předpolymerovaná titanová katalyzátorová složka (I)' pro polymeraci ethylenu podle vynálezu se získá polymerací olefinu na katalyzátoru, obsahujícím titanovou katalyzátorovou složku (I), jak shora uvedeno, a organohlinitou sloučeninu (II), jak shora uvedeno.

Olefíny, které se mají předpolymerovat na titanové katalyzátorové složce (I), zahrnují ethylen a  $\alpha$ -olefin s 3 až 20 atomy uhlíku. Z těchto monomerů je s výhodou předpolymerován ethylen, nebo je předpolymerován ethylen a  $\alpha$ -olefin s 3 až 20 atomy uhlíku, nebo ethylen.

- Katalyzátor pro polymeraci ethylenu podle vynálezu obsahuje
- (I) titanovou katalyzátorovou složku pro polymeraci ethylenu, shora charakterizovanou,
  - (II) organohlinitou sloučeninu, shora charakterizovanou.

Jiný katalyzátor pro polymeraci ethylenu podle vynálezu obsahuje

- (I)' předpolymerovanou titanovou katalyzátorovou složku, shora charakterizovanou,
- (II) organohlinitou sloučeninu, shora charakterizovanou.

Při způsobu polymerace ethylenu podle vynálezu se ethylen polymeruje nebo kopolymeruje s  $\alpha$ -olefinem s 3 až 20 atomy uhlíku v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci olefinu, tvořeného ze shora popsané titanové katalyzátorové složky (I) a z organohlinité složky (II) katalyzátoru.

Jakožto příklady  $\alpha$ -olefinů se 3 až 20 atomy uhlíku, které se mohou kopolymerovat s ethylenem, se uvádějí propylen, 2-methylpropylen, 1-buten, 1-hexen, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 3-methyl-1-penten, 1-okten, 1-nonen, 1-decen, 1-undecen a 1-dodecen. Olefiny se mohou kopolymerovat s polyeny. Jakožto příklady takových polyenů se uvádějí butadien, isopren, 1,4-hexadien, dicyklopentadien a 5-ethyliden-2-norbornen.

Kopolymery ethylenu s  $\alpha$ -olefiny, takto získané, obsahují konstituční jednotky, odvozené od ethylenu, pravděpodobně v molovém množství alespoň 90 %.

Jakožto organohlinité sloučeniny (II) pro použití při polymeraci se může používat shora uvedené organohlinité sloučeniny (a-2), používané pro přípravu titanové katalyzátorové složky (I) pro polymeraci ethylenu.

Při polymeraci se titanové katalyzátorové složky (I) pro polymeraci ethylenu používá v množství obecně přibližně 0,00001 až přibližně 1 mmol, s výhodou přibližně 0,0001 až přibližně 0,1 mmol, se zřetelem na atom titanu na jeden litr polymeračního reakčního objemu.

Organohlinité sloučeniny (II) se používá podle potřeby v množství obecně 1 až 1 000 mol, s výhodou až 500 mol na 1 gram atomu titanu, obsaženého v titanové katalyzátorové složce (I) pro polymeraci ethylenu.

Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu může být na nosiči. Jakožto příklady vhodných nosičů se uvádějí oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid boritý, oxid hořečnatý, oxid vápenatý, oxid titaničitý, oxid zinečnatý, oxid zinku  $Zn_2O$ , oxid ciničitý, oxid barnatý, oxid thornatý a pryskyřice, například kopolymer styren/divinylbenzen.

Katalyzátor pro polymeraci ethylenu, shora popsaný, může být předpolymerován s ethylenem. Vodíku lze používat v předpolymeračním stupni, přičemž molekulová hmotnost připravovaného polymeru se může řídit.

Podle vynálezu se polymerace ethylenu může provádět buď jako polymerace v kapalně fázi, například jako roztoková polymerace a suspenzní polymerace, nebo v plynné fázi. Polymerace se může provádět buď přetržitě, polokontinuálně nebo kontinuálně.

Pokud se volí suspenzní polymerace ethylenu, může se jakožto reakčního rozpouštědla použít jakéhokoliv inertního rozpouštědla, které je kapalně při teplotě, za které se polymerace provádí. Jakožto příklady takových rozpouštědel se uvádějí alifatické uhlovodíky, například propan, butan, n-pentan, isopentan, n-hexan, isohexan, n-heptan, n-oktan, isooktan, n-dekan, n-dodekan, a ke-rosoin, alicyklické uhlovodíky, například cyklopentan, methylcyklopentan, cyklohexan a methylcyklohexan, a aromatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylen, a ethylbenzen. Inertních rozpouštědel se může používat jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Polymerační teplota je zpravidla 20 až 150 °C, s výhodou 50 až 120 °C a především 70 až 110 °C za polymerační tlaku 0,1 až 100 MPa, s výhodou 0,2 až 4 MPa.

Kopolymerace se může provádět několikastupňově.

Získaným ethylenovým polymerem podle shora uvedeného způsobu může být homopolymer ethylenu, statistický kopolymer ethylen/ $\alpha$ -olefin nebo blokový kopolymer, s výhodou je to však homopolymer ethylenu nebo statistický kopolymer ethylenu s  $\alpha$ -olefinem. Obzvláště výhodně se způsobem podle vynálezu připravuje homopolymer ethylenu nebo statistický kopolymer ethylenu s  $\alpha$ -olefinem o hustotě 0,900 až 0,970 g/cm<sup>3</sup>, zvláště 0,910 až 0,970 g/cm<sup>3</sup>. Uváděná hustota se stanovuje způsobem podle normy ASTM D1505.

Podle vynálezu, jak shora popsáno, se ethylen může polymerovat nebo kopolymerovat za vysoké polymerační aktivity a nadto se ethylen může kopolymerovat s  $\alpha$ -olefinem se 3 až 20 atomy uhlíku, čímž lze získat kopolymer ethylenu s těsným rozdělením velikosti částic.

Podle vynálezu se získá ethylenový polymer nebo kopolymer ve formě částic o průměru obecně 10 až 1 500  $\mu$ m, zvláště 10 až 1 000  $\mu$ m. Geometrická směrodatná odchylka velikosti částic je 1,0 až 2,0, s výhodou 1,0 až 1,8.

Podle vynálezu získaný ethylenový polymer nebo kopolymer má těsné rozdělení velikosti částic.

V případě práškového polymeru nebo kopolymeru podle vynálezu je žádoucí, aby podíl částic o průměru částic ne menším než 850  $\mu$ m nebyl větší než vždy hmotnostně 1,0 %, s výhodou ne větší než 0,8 % a především ne větší než 0,5 %; aby obsah částic o průměru částic ne větším než 100  $\mu$ m nebyl větší než vždy hmotnostně 7,0 %, s výhodou ne větší než 5,0 % a především ne větší než 3,0 %; a aby obsah částí o průměru částic 100 až 500  $\mu$ m nebyl menší než vždy hmotnostně 85,0 %, s výhodou ne menší než 90,0 %, vztaženo vždy na celkovou hmotnost částic.

Ethylenové polymery nebo kopolymery podle vynálezu mohou obsahovat různé přísady, jako jsou například stabilizátory proti

působení tepla nebo povětrnostních vlivů, antistatické přísady, činidla bránící vytvoření bloku, mazadla, nukleační činidla, pigmenty, barviva, anorganická a organická plnidla.

V titanové katalyzátorové složce pro polymeraci ethylenu podle vynálezu je halogen obsahující sloučeninu titanu nesena na pevné komplexní hořečnatohlinité sloučenině a titan, obsažený v této katalyzátorové složce, je ve čtyřmocné formě. Proto použití titanové katalyzátorové složky umožňuje polymeraci ethylenu s vysokou polymerační aktivitou a nadto, pokud se ethylen kopolymeruje s  $\alpha$ -olefinem se 3 až 20 atomy uhlíku, získá se ethylenový kopolymer s úzkým rozdělením velikosti částic.

Především se při použití titanové katalyzátorové složky pro polymeraci ethylenu podle vynálezu získá ethylenový polymer nebo kopolymer s úzkým rozdělením velikosti částic, s vynikající morfologií a s malým množstvím mimořádně malých částic.

Při polymeraci nebo kopolymeraci ethylenu podle vynálezu za použití titanové katalyzátorové složky pro polymeraci ethylenu, jak shora popsáno, se získá ethylenový polymer nebo kopolymer s úzkým rozdělením velikosti částic, s vynikající morfologií za vysoké polymerační aktivity. Pokud se polymerace provádí způsobem emulzní polymerace, jsou manipulační charakteristiky suspenze vynikající.

Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení, které však nejsou míněny jako nějaké omezení vynálezu.

#### Příklady provedení vynálezu

Analýza katalyzátoru pro polymeraci ethylenu a měření rozdělení velikosti částic a dále geometrické směrodatné odchylky se provádí následujícím způsobem.

##### 1. Hořčík, hliník, titan

Stanovení obsahu hořčíku, hliníku a titanu se provádí ICP analýzou za použití analyzátoru (ICPF1000TR, Společnosti Shimazu Seisakusho K. K.).

##### 2. Chlor

Stanovení obsahu chloru se provádí titračně za použití dusičnanu stříbrného.

##### 3. Stanovení skupiny OR

Obsah skupiny OR nebo alkoholové skupiny se stanovuje tímto způsobem:

Dobře vysušený katalyzátor se vnese do acetonového roztoku, obsahujícího hmotnostně 10 % vody, k dosažení hydrolýzy za získání alkoholu ROH a ROH se stanoví plynovou chromatografií.

##### 4. Stanovení rozdělení velikosti částic a geometrické směrodatné odchylky

Rozdělení velikosti části a geometrická směrodatná odchylka se měří za použití vibrátoru (typu s lehkým poklepem, Společnosti Iida Seisakusho K.K.) a síta (Iida síto JIS-Z-8801, vnitřní průměr 200 nm).

#### Příklad 1

##### Příprava katalyzátorové složky

Zahříváním se 4,8 g obchodně dostupného anhydridu chloridu hořečnatého, 19,5 g 2-ethylhexanolu a 200 ml dekanu udržuje na teplotě 140 °C po dobu tří hodin za získání homogenního roztoku, obsahujícího chlorid hořečnatý. Do roztoku se přidá po kapkách a za míchání směsný roztok, obsahující 60 ml triethylaluminia a 52 ml dekanu při teplotě 20 °C v průběhu 30 minut. Pak se teplota získané směsi zvýší na 80 °C v průběhu dvou hodin a zahříváním se na této hodnotě udržuje po dobu dvou hodin. Po ukončení reakce za zahřívání se pevný podíl oddělí filtrací a promyje se jednou 200 ml dekanu, čímž se získá pevná hořečnatohlinitá komplexní sloučenina.

Takto získaná pevná hořečnatohlinitá komplexní sloučenina se opět suspenduje ve 200 ml dekanu a do získané suspenze se přidá 400 ml chloridu titaničitého pro proběhnutí reakce při teplotě 80 °C v průběhu dvou hodin. Pak se reakční produkt dobře promyje hexanem za získání hexanové suspenze pevného katalyzátoru. Složení tohoto pevného katalyzátoru je uvedeno v tabulce II.

Část (odpovídající 5 g pevného katalyzátoru) hexanové suspenze pevného katalyzátoru se oddělí a tento podíl se zavede do reaktoru o obsahu 300 ml, vybaveného teflonovým míchadlem. Do reaktoru se dále zavede 0,5 g kapalného parafinu a obsah reaktoru se zamíchá. Potom se reaktor umístí do lázně o teplotě 40 °C a zavádí se plynný dusík rychlostí 80 Nl/h k odpaření hexanu. Při odpaření se získá práškovitá titanová katalyzátorová složka, obsahující přibližně 10 % kapalného parafinu.

##### Polymerace

Do autoklávu o obsahu dvou litrů se zavede 1 litr čištěného hexanu v prostředí dusíku. Potom se 1,0 mmol triethylaluminia a shora získaná prášková titanová katalyzátorová složka suspendují v hexanu a 0,1 mmol (s zřetelem na atom titanu) získaná suspenze se vnese do polymerizátoru. Teplota systému se zvýší na 80 °C a do polymerizéru se zavádí vodík o přetlaku 0,4 MPa a dále se kontinuálně zavádí ethylen po dobu dvou hodin, takže se celkový přetlak udržuje 0,8 MPa. Teplota při polymeraci se stále udržuje na 80 °C. Po ukončení polymerace se produkovaný polyethylen oddělí od hexanového rozpouštědla a vysuší se. Naměřené vlastnosti ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce III. Výtěžek práškovitého polymeru je 227 g a polymer má MFR 2,7 g/10 min a zdánlivou objemovou specifickou hmotnost 0,33 g/ml. Rozdělení velikosti částic práškového polymeru je uvedeno v tabulce I (procenta jsou míněna hmotnostně).

Tabulka I

> 850 $\mu\text{m}$	850 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$	180 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$	< 45 $\mu\text{m}$
	500 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$	180 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$	45 $\mu\text{m}$	
0 %	0,4 %	93,1 %	4,1 %	1,8 %	0,6 %	0 %

## Příklad 2

Příprava katalyzátorové složky a polymerace se provádějí podobně jako podle příkladu 1, množství 2-ethylhexanolu se však mění z 19,5 g na 16,3 g a množství triethylaluminia z 60 mmol na 46 mmol. Naměřené vlastnosti získaného ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce III.

## Příklad 3

Příprava katalyzátorové složky a polymerace se provádějí podobně jako podle příkladu 2, teplota po přidání 400 mmol chloridu titaničitého se však mění z 80 na 100 °C. Naměřené vlastnosti získaného ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce III.

## Příklad 4

Příprava katalyzátorové složky a polymerace se provádějí podobně jako podle příkladu 1, množství 2-ethylhexanolu se však mění z 19,5 g na 16,3 g a množství triethylaluminia z 60 mmol na 43 mmol. Naměřené vlastnosti získaného ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce III.

## Příklad 5

Příprava katalyzátorové složky a polymerace se provádějí podobně jako podle příkladu 1, množství 2-ethylhexanolu se však mění z 19,5 g na 15,3 g a množství triethylaluminia z 60 mmol na 41 mmol. Naměřené vlastnosti získaného ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce III.

## Srovnávací příklad 1

Zahříváním se 4,8 g obchodně dostupného anhydridu chloridu hořečnatého, 19,5 g 2-ethylhexanolu a 200 ml dekanu udržuje na teplotě 140 °C po dobu tří hodin za získání homogenního roztoku, obsahujícího chlorid hořečnatý. Do roztoku se přidá po kapkách a za míchání směsný roztok, obsahující 52 ml triethylaluminia a 45 ml dekanu při teplotě 20 °C v průběhu 30 minut. Pak se teplota získané směsi zvýší na 80 °C v průběhu dvou a půl hodin a zahříváním se na této hodnotě udržuje po dobu dvou hodin. Po ukončení reakce za zahřívání se reakční suspenze nechá stát, supernatant se oddělí a do zbylé suspenze, obsahující pevný produktovaný podíl v reakční směsi se přidá 200 ml dekanu a 50 mmol diethylaluminiumchloridu pro probíhání reakce při teplotě 80 °C

po dobu opět jedné hodiny. Pak se pevný podíl oddělí filtrací a promyje se jednou 100 ml dekanu, čímž se získá pevná složka, obsahující redukovatelnou organickou skupinu.

Takto získaná pevná složka se opět suspenduje ve 200 ml dekanu a do získané suspenze se přidá 25 ml chloridu titaničitého a nechává se reagovat při teplotě 80 °C po dobu dvou hodin. Pak se reakční produkt oddělí filtrací a promyje se pětkrát hexanem za získání titanové katalyzátorové složky. Této titanové katalyzátorové složky se používá pro polymeraci ethylenu podobně, jako je popsáno v příkladu 1. Naměřené vlastnosti ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce III. V následující tabulce II jsou procenta míněna vždy hmotnostně.

Tabulka II

Příklad číslo	Složení pevného katalyzátoru (%)					Molární poměr	
	Ti <sup>4</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	Mg	Al	Cl	OR	OR/Ti
1	7,3	0	8,8	5,0	53	10,5	0,53
2	7,0	0	10,2	4,7	50	12,8	0,67
3	7,0	0	8,6	4,0	60	5,3	0,28
4	6,7	0	9,2	4,4	53	11,4	0,63
5	6,7	0	9,8	4,6	50	12,9	0,71
1*		5,7	12,0	0,7	43	34,0	2,20

## Poznámky:

1\* = srovnávací příklad 1

OR = alkoxykupina a/nebo alkoholová skupina

Tabulka III

I	II	III	IV	V		VI
				>500	100 500 ≤100	
1	34600	2,7	0,33	0,4	99,0	0,6 1,56
2	36900	4,4	0,32	0	98,9	1,1 1,51
3	33000	4,9	0,31	0,7	98,0	1,5 1,60
4	31200	5,7	0,30	0,3	98,8	0,8 1,64
5	33900	4,5	0,30	0,2	98,2	1,6 1,54
1*	10600	2,8	0,30	1,1	98,1	0,9 1,54

## Poznámky:

ve sloupci I se uvádí číslo příkladu, ve sloupci II aktivita katalyzátoru v g polyethylenu na 1 g katalyzátoru, ve sloupci III MFR v g/10 min, ve sloupci IV objemová specifická hmotnost v g/cm<sup>3</sup>, ve sloupci V rozdělení velikosti (vždy v μm) částic v procentech, míněných hmotnostně, ve sloupci VI geometrická směrodatná odchylka.

1\* = srovnávací příklad 1.



## Srovnávací příklad 2

## Katalyzátor

Suspenduje se 30 mmol obchodně dostupného anhydridu chloridu hořečnatého ve 150 ml dekanu. Do této suspenze se přidá po kapkách a za míchání 120 mmol n-butanolu v průběhu jedné hodiny a reakce se nechá probíhat při teplotě 80 °C po dobu tří hodin. Pak se do suspenze dále po kapkách přidá 240 mmol diethylaluminiummonochloridu o teplotě místnosti a reakce se nechá probíhat při teplotě 90 °C po dobu tří hodin. Pevný získaný produkt se promyje a suspenduje se v n-dekanu za získání n-dekanové suspenze. Do suspenze se přidá po kapkách 3 mmol chloridu titaničitého a nechává se reagovat při teplotě 25 °C po dobu 10 minut. Složení takto získaného katalyzátoru je uvedeno v tabulce IV.

## Polymerace

Autokláv z nerezavějící oceli o obsahu dvou litrů se důkladně propláchne dusíkem a zavede se do něho 1 litr hexanu a autokláv se zahřeje na teplotu 50 °C. Potom se zavede 1,0 mmol triisobutylaluminia, 0,5 mmol ethylendichloridu a 0,02 mmol (vztaženo na atom titanu) shora připraveného katalyzátoru. Po utěsnění autoklávu se zavádí vodík k dosažení přetlaku 0,45 MPa a dále se zavádí ethylen do přetlaku 0,8 MPa. Teplota při polymeraci se udržuje na 80 °C po dobu dvou hodin za kontinuálního zavádění ethylenu, udržovaného na stálém přetlaku 0,8 MPa. Výtěžek práškovitého polymeru je 316 g. Toto množství odpovídá polymerační aktivitě 16 800 g polyethylenu na 1 g katalyzátoru.

## Tabulka IV

Příklad číslo	Složení pevného katalyzátoru (%)							Molární poměr OR/Ti
	Ti <sup>3</sup>	Ti <sup>4</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	Mg	Al	Cl	OR	
2*	3,6	1,5	2,4	17	4,2	70	1,4	0,10

Poznámka: 2\* = srovnávací příklad 2.

## Příklad 6

## Předpolymerace

Do válcové nádoby o obsahu 400 ml, vybavené míchadlem, se dávkuje 200 ml čištěného hexanu, 6 mmol triethylaluminia a 2 mmol (se zřetelem na atom titanu) hexanové suspenze práškové titanové katalyzátorové složky, získatelné způsobem podle příkladu 1. Pak se do nádoby zavádí ethylen rychlostí 1,74 Nl/h po dobu tří hodin při teplotě 20 °C k dosažení předpolymerace katalyzátorové složky s ethylenem. Množství produkovaného polyethylenu je 5 g na 1 g katalyzátoru.

## Polymerace

Do autoklávu o obsahu dvou litrů se zavede 1 litr čištěného

hexanu v prostředí dusíku. Potom se zavede 1,0 mmol triethylaluminia a 0,01 mmol (se zřetelem na atom titanu) katalyzátorové složky, podrobené předpolymeraci podle předchozího odstavce, a teplota systému se zvýší na 80 °C. Do autoklávu se zavádí vodík do přetlaku 0,4 MPa a dále se kontinuálně zavádí ethylen po dobu dvou hodin, takže se celkový přetlak udržuje 0,8 MPa. Teplota při polymeraci se stále udržuje na 80 °C. Po ukončení polymerace se produkovaný polyethylen oddělí od hexanového rozpouštědla a vysuší se. Naměřené vlastnosti ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce V.

Tabulka V

I	II	III	IV		V	
				>500	100	≤100
					500	
6	32800	2,3	0,34	0,6	98,5	0,9

## Poznámka:

ve sloupci I se uvádí číslo příkladu, ve sloupci II aktivita katalyzátoru v g polyethylenu na 1 g katalyzátoru, ve sloupci III MFR v g/10 min, ve sloupci IV objemová specifická hmotnost v g/cm<sup>3</sup>, ve sloupci V rozdělení velikosti (vždy v μm) částic v procentech, míněných hmotnostně.

## Srovnávací příklad 3

Ve čtyřhrdlé baňce o obsahu 400 ml se suspenduje 30 mmol obchodně dostupného anhydridu chloridu hořečnatého ve 150 ml dekanu. Do této suspenze se přidá po kapkách a za míchání 180 mmol ethanolu v průběhu jedné hodiny a reakce se nechá probíhat při teplotě místnosti po dobu jedné hodiny. Reakcí se ze zbobtnalého chloridu hořečnatého získá bílý prášek. Pak se do reakčního systému po kapkách přidá 84 mmol diethylaluminiummonochloridu o teplotě místnosti a reakce se nechá probíhat při teplotě 30 °C po dobu jedné hodiny. Do reakčního systému se přidá 300 mmol chloridu titaničitého a teplota systému se zvýší na 80 °C na dobu tří hodin za míchání reakčního roztoku. Po ukončení reakce se pevný podíl z roztoku oddělí a promyje se dvěma litry n-dekanu.

## Polymerace

Autokláv z nerezavějící ocele o obsahu dvou litrů se důkladně propláchne dusíkem a zavede se do něho 1 litr n-hexanu a autokláv se zahřeje na teplotu 50 °C. Potom se zavede 1,0 mmol triisobutylaluminia, 0,5 mmol ethylendichloridu a 0,02 mmol (vztaženo na atom titanu) shora připraveného katalyzátoru. Po utěsnění autoklávu se zavádí vodík k dosažení přetlaku 0,45 MPa a dále se zavádí ethylen do přetlaku 0,8 MPa. Teplota při polymeraci se udržuje na 80 °C po dobu dvou hodin za kontinuálního zavádění ethylenu, udržovaného na stálém přetlaku 0,8 MPa. Naměřené vlastnosti ethylenového polymeru jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI

I	II	III	IV	>500	V 100	≤100	VI
3*	36600	3,0	0,31	17,6	500 65,8	16,5	2,29

## Poznámka:

ve sloupci I se uvádí číslo příkladu, ve sloupci II aktivita katalyzátoru v g polyethylenu na 1 g katalyzátoru, ve sloupci III MFR v g/10 min, ve sloupci IV objemová specifická hmotnost v g/cm<sup>3</sup>, ve sloupci V rozdělení velikosti (vždy v μm) částic v procentech, míněných hmotnostně, ve sloupci VI geometrická směrodatná odchylka.

3\* = srovnávací příklad 3.

Průmyslová využitelnost

Polymerace ethylenu a kopolymerace ethylenu s α-olefinem se 3 až 20 atomy uhlíku za vysoké polymerační aktivity za získání produktu s těsným rozdělením velikosti částic a s vynikající morfologií.

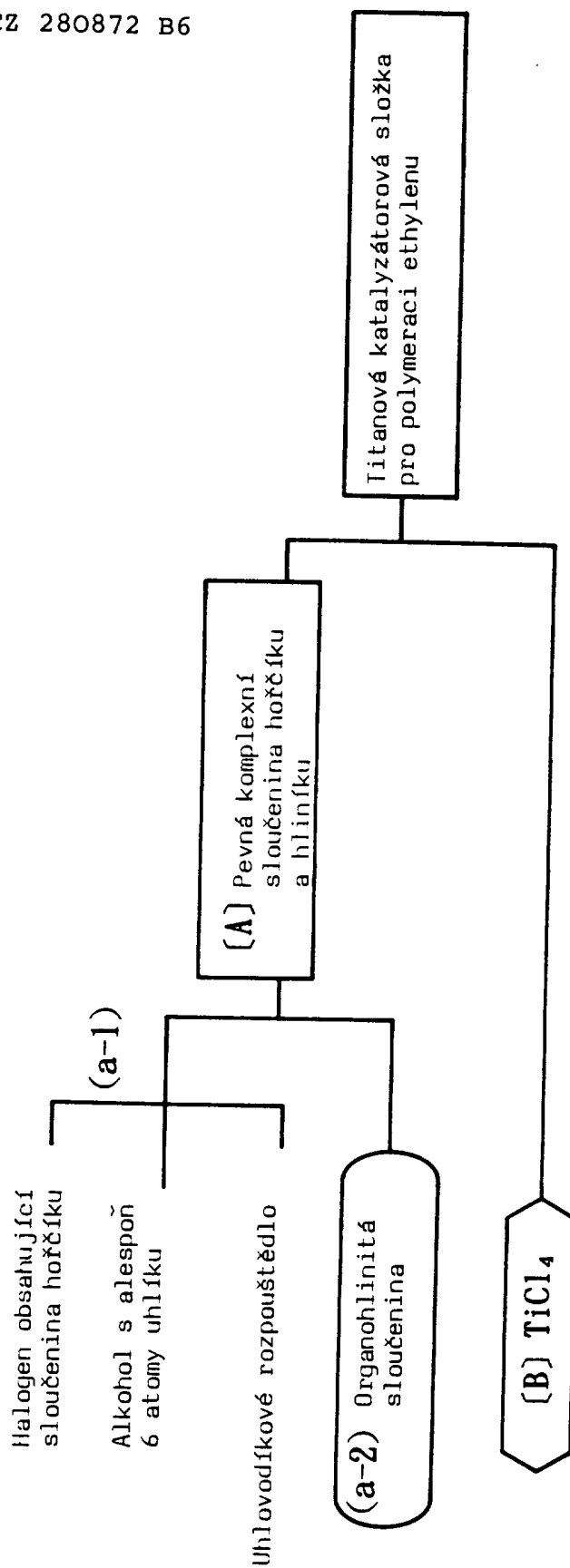
## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu, připravitelná uváděním do vzájemného styku
  - A) pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku, obsahující hořčík, halogen, hliník a alkoxykupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku, přičemž je tato komplexní sloučenina získatelná uváděním do styku
    - a-1) roztoku sloučeniny hořčíku, připraveného ze sloučeniny hořčíku, obsahující atom halogenu, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla,
    - a-2) s organohlinitou sloučeninou,
  - B) se sloučeninou čtyřmocného titanu, přičemž alespoň 90 % hmotnostních titanu je v titanové katalyzátorové složce ve čtyřmocné formě a molární poměr alkoxykupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu je 0,26 až 6,0.
2. Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu podle nároku 1, připravitelná uváděním do vzájemného styku pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku (A) se sloučeninou čtyřmocného titanu (B) v uhlovodíkovém rozpouštědle.
3. Titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu podle nároku 1, připravitelná uváděním do vzájemného styku pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku (A) se sloučeninou

čtyřmocného titanu (B) v uhlovodíkovém rozpouštědle při teplotě 50 až 120 °C.

4. Předpolymerovaná titanová katalyzátorová složka pro polymeraci ethylenu, připravitelná předpolymerací olefinu na katalyzátoru, který obsahuje
  - I) titanovou katalyzátorovou složku podle nároku 1 pro polymeraci ethylenu, připravitelnou uváděním do vzájemného styku
    - A) pevné komplexní sloučeniny hořčíku a hliníku, obsahující hořčík, halogen, hliník a alkoxy skupinu a/nebo alkoholovou skupinu s alespoň 6 atomy uhlíku, přičemž je tato komplexní sloučenina získatelná uváděním do styku
      - a-1) roztoku sloučeniny hořčíku, připraveného ze sloučeniny hořčíku, obsahující atom halogenu, alkoholu s alespoň 6 atomy uhlíku a uhlovodíkového rozpouštědla,
      - a-2) s organohlinitou sloučeninou,
    - B) se sloučeninou čtyřmocného titanu, přičemž alespoň 90 % hmotnostních titanu je v titanové katalyzátorové složce ve čtyřmocné formě a molární poměr alkoxy skupiny a/nebo alkoholové skupiny k titanu je 0,26 až 6,0.
5. Katalyzátor pro polymeraci ethylenu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje titanovou katalyzátorovou složku pro polymeraci ethylenu podle nároku 1 a organohlinitou sloučeninu.
6. Katalyzátor pro polymeraci ethylenu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje olefinem předpolymerovanou titanovou katalyzátorovou složku pro polymeraci ethylenu podle nároku 4 a organohlinitou sloučeninu.
7. Způsob polymerace ethylenu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymeruje nebo kopolymeruje ethylen s  $\alpha$ -olefinem se 3 až 20 atomy uhlíku v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci ethylenu, obsahujícího
  - (I) titanovou katalyzátorovou složku pro polymeraci ethylenu podle nároku 1 a
  - (II) organohlinitou sloučeninu.
8. Způsob polymerace ethylenu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymeruje nebo kopolymeruje ethylen s  $\alpha$ -olefinem se 3 až 20 atomy uhlíku v přítomnosti katalyzátoru pro polymeraci ethylenu, obsahujícího
  - (I)' předpolymerovanou titanovou katalyzátorovou složku pro polymeraci ethylenu podle nároku 4 a
  - (II) organohlinitou sloučeninu.

1 výkres



Obr. 1

Konec dokumentu