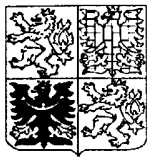


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 574

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1992 - 307

(22) Přihlášeno: 04.02.1992

(30) Právo přednosti:

04.02.1991 US 1991/650443

18.11.1991 US 1991/793821

(40) Zveřejněno: 12.08.1992

(Věstník č. 8/1992)

(47) Uděleno: 26.10.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.12.2000

(Věstník č. 12/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 F 10/06

C 08 F 2/38

C 08 F 4/656

(73) Majitel patentu:

BP AMOCO CORPORATION, Chicago, IL, US;

(72) Původce vynálezu:

Cohen Steven Alan, Naperville, IL, US;
Karayannis Nicholas Marios, Naperville, IL, US;
Streeky Jerome Anthony, Plainfield, IL, US;
Tovrog Benjamin Samuel, Naperville, IL, US;

(74) Zástupce:

Zelený Pavel JUDr. advokát, Žitná 25, Praha 1,
11504;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby homopolymeru propylenu nebo
kopolymeru propylenu s až 20 molárními
procenty ethylenu**

(57) Anotace:

Způsob výroby homopolymeru nebo kopolymeru propylenu o zvýšené tuhosti a s rozšířenou distribucí molekulových hmotností polymerizací propylenu nebo kopolymerizací směsi propylenu s až 20 molárními procenty ethylenu v přítomnosti vysoce aktivního katalytického systému a specifického silanu, v přinejmenším dvou stupních kde (a) v jednom stupni se vyrobí polymer nebo kopolymer propylenu o relativně vysokém hmotnostním průměru molekulových hmotností; a (b) v dalším stupni, buď před, nebo po stupni (a), se vyrobí polymer nebo kopolymer propylenu o relativně nízkém hmotnostním průměru molekulových hmotností; přičemž hmotnostní průměr molekulových hmotností výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu je v rozmezí od 150 000 do 1 500 000 a distribuce molekulových hmotností výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu je taková, že M_w/M_n je přinejmenším 6,0; a produkty vyrobené ve stupních (a) a (b) tvoří přinejmenším 50 hmotnostních procent celkového množství výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu. Přinejmenším v jednom ze stupňů (a) a (b) se použije činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti.

CZ 287574 B6



CZ 287574B6
Batch : DEC2000

Způsob výroby homopolymeru propylenu nebo kopolymeru propylenu s až 20 molárními procenty ethylenu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby homopolymeru propylenu nebo kopolymeru propylenu s až 20 molárními procenty ethylenu o zvýšené tuhosti a s rozšířenou distribucí molekulové hmotnosti.

10

Dosavadní stav techniky

Mnohé homopolymery a kopolymery propylenu mají určité vlastnosti, které jsou nedostatečné pro některé aplikace. Například tuhost určitých homopolymerů a kopolymerů propylenu, jako jsou polypropylen a ethylen-propylenové kopolymery, je nižší než je tuhost polystyrenu nebo ABS polymerů a tato skutečnost zabraňovala v rozšiřování jejich aplikací. Zejména biaxiálně orientované polypropylenové fólie mají nižší tuhost než celofán a polyesterové fólie, ačkoliv představují obalové materiály o vynikajících optických vlastnostech (jako je transparentnost, lesk atd.) a s odolností proti vlhkosti. Následkem toho nejsou polypropylenové fólie vhodné pro automatické balení, obzvláště technologií „overlap“ a „twist“, což vede k velkému omezení v jejich použití. Navíc je nutno pro dosažení žádané tuhosti zvyšovat tloušťku fólií, a to i v případech, kdy by z hlediska propustnosti vlhkosti a jiných vlastností bylo možno použít fólie mnohem tenčí. Tento přístup není pouze neekonomický, ale je též nevýhodný z hlediska miniaturizace elektrických součástí, jako jsou suché kondenzátory, ve kterých se polypropylenové fólie používají.

Pokud se zvýší tuhost polymeru nebo kopolymeru propylenu, je například možno zmenšit tloušťku výrobku z tohoto polymeru nebo kopolymeru. Zmenšení tloušťky je výhodné jednak z hlediska úspory suroviny a jednak z hlediska zvýšení rychlosti chlazení; tím je možno zrychlit výrobní cyklus a zvýšit produktivitu zpracování.

I když byly v dosavadním stavu techniky popsány mnohé způsoby polymerace a kopolymerizace a mnohé katalytické systémy, je výhodné způsob a katalytický systém modifikovat tak, aby bylo dosaženo specifického spektra vlastností výsledného polymerního nebo kopolymerního produktu. V určitých aplikacích je například žádoucí produkt se širší distribucí molekulových hmotností. Takový produkt má nižší viskozitu taveniny při vysokých smykových rychlostech než produkt s užší distribucí molekulových hmotností. Pro mnohé způsoby zpracování polymerů nebo kopolymerů, které pracují při vysokých smykových rychlostech, jako je například vstřikování, výroba biaxiálně orientovaných fólií a netkaných textilií, je nižší viskozita výhodná, neboť umožňuje zvýšení prosazení a snížení energetické náročnosti. Produkty o vyšší tuhosti, měřeno modulem pružnosti v ohybu, jsou výhodné pro vstřikování, vytlačování a výrobu fólií, jelikož je možno snížit tloušťku výsledného výrobku a tím snížit měrnou spotřebu materiálu za uchování vlastností výsledného výrobku. Důležité je též udržet vysokou aktivitu katalyzátoru a nízký obsah ataktických podílů, zjišťovaných jako podíly rozpustné a extrahovatelné v hexanu, vytvářených během polymerizace nebo kopolymerizace. Je tudíž vysoce žádoucí vyvinout polypropylen, který má zvýšenou tuhost a širší distribuci molekulových hmotností.

Například podle patentu Spojených států amerických US 4 499 247, autoři Chiba a kol., se vyrábí polypropylen o vysoké tuhosti a vysoké viskoelasticitě taveniny, určený pro výrobu desek pro následné zpracování a pro vyfukování, vícestupňovou polymerizací propylenu na polymerní podíly ve dvou částech v přítomnosti specifikovaného katalyzátoru Ziegler-Natta. Katalyzátor se připraví reakcí organoaluminiové sloučeniny (I) nebo reakčního produktu (VI) organoaluminiové sloučeniny (I) s elektronovým donorem (A), s chloridem titaničitým (C); reakcí vzniklého pevného produktu (II) s elektronem donorem (A) a elektron akceptorem (B); a sloučením vzniklého pevného produktu (III), směsi chloridu titanitého, s organoaluminiovou sloučeninou

(IV) a esterem aromatické karboxylové kyseliny (V) tak, že molární poměr esteru aromatické karboxylové kyseliny (V) k pevnému produktu (III) je v rozmezí od 0,1 do 10. V tomto patentu se uvádí, že pokud katalyzátor obsahuje nějakou jinou směs chloridu titanitého, než je popsáný pevný produkt (III), potom se nedosáhne žádaných výhodných vlastností. Vzájemný poměr vnitřních viskozit polymerních podílů v odpovídajících částech se reguluje ve specifikovaném rozmezí a rovněž je regulován množství poměr polymerních podílů odpovídajících částí. Uvedené dva polymerní podíly se liší v molekulové hmotnosti a tento rozdíl je dán změnou koncentrace vodíku v plynné fázi prvního stupně oproti koncentraci vodíku v plynné fázi druhého stupně. Při provádění této polymerace se jako externí modifikátor používá ester aromatické karboxylové kyseliny (jak je popsáno níže) za účelem zvýšení izotakticity výsledného polypropylenu. Polymerizace může být prováděna v suspenzi nebo v plynné fázi. Aplikace polymerů vyrobených způsobem polymerizace za použití v podstatě stejného katalyzátoru jsou popsány v patentu Spojených států amerických US 4 560 734, autor Fujishita a kol.

Patent Spojených států amerických US 4 500 682, autoři Chiba a kol., uvádí polypropylen o vynikajících vlastnostech pro následné zpracování a pro vyfukování, který se vyrábí polymerizací propylenu ve více stupních za použití katalyzátoru obsahujícího směs chloridu titanitého, organoaluminiovou sloučeninu a modifikátor molekulové hmotnosti, přičemž výsledný polymer je složen z podílů o vyšší molekulové hmotnosti a z podílů o nižší molekulové hmotnosti a obsahuje od 40 do 60 hmotnostních procent polypropylenového podílu odpovídajícího výšemolekulárnímu podílu a od 60 do 40 hmotnostních procent polypropylenového podílu odpovídajícího nižšemolekulárnímu podílu. Koncentrace vodíku v plynné fázi se upravuje od jednoho stupně k dalšímu stupni polymerizace za účelem výroby podílů polypropylenu o rozdílech molekulových hmotnostech v různých stupních. Polymerizace může být prováděna v suspenzi, v monomeru nebo v plynné fázi.

Patent Spojených států amerických US 4 550 144 popisuje propylen-ethylenový kopolymer (blokový) vhodný pro výrobu tvářených produktů o vysoké tuhosti a s vynikajícími rázovými vlastnostmi. Tento kopolymer se připraví (i) polymerizací propylenu (75 až 95 hmotnostních procent, vztaheno na celkové polymerizované množství), za použití katalyzátoru získaného reakcí organoaluminiové sloučeniny (I) nebo reakčního produktu (I) s elektron donorem (A), s chloridem titaničitým, dále reakcí vzniklého pevného produktu (II) s (A) a elektron akceptorem (B) a sloučením vzniklého pevného produktu (III) s organoaluminiovou sloučeninou (IV) a esterem aromatické karboxylové kyseliny (V), přičemž molární poměr (V) k (III) je 0,1 až 10,0; a potom (ii) polymerizací ethylenu nebo ethylenu a propylenu (30 až 5% hmotnostních vztaheno na celkové polymerizované množství), v jednom nebo ve dvou stupních, za použití stejného shora uvedeného katalyzátoru, přičemž obsah ethylenu je 3 až 20 hmotnostních procent, vztaheno na celkové polymerizované množství. Ve specifických příkladech dvoustupňových kopolymerizací se koncentrace vodíku v plynné fázi liší od jednoho stupně k dalšímu stupni. Kopolymerizace může být prováděna v suspenzi, v kapalném monomeru nebo v plynné fázi. Tento patent uvádí, že pokud se při tomto postupu použije namísto shora popsáného katalyzátoru katalyzátor obsahující chlorid titaničitý nanesený na nosiči, jako je chlorid hořečnatý, nedosáhne se popsáných výhodných účinků. Aplikace výsledných kopolymerů jsou popsány v patentu Spojených států amerických US 4 638 030, autoři Asakuno a kolektiv.

V patentu Spojených států amerických US 4 582 878, autoři Chiba a kol., je popsán ethylen-propylenový kopolymer o vysoké tuhosti a odolný proti zblednutí po nárazu, který se připraví kopolymerizací propylenu s ethylenem ve třech následných stupních, přičemž v příslušném prvním, druhém a třetím stupni se vytvoří kopolymerní podíly o specifikovaném obsahu ethylenu a ve specifikovaných množstvích, vztaheno na celkové polymerizované množství, v přítomnosti katalyzátoru získaného reakcí organoaluminiové sloučeniny (L) nebo jejího reakčního produktu s elektron donorem (E) s chloridem titaničitým; reakcí vzniklého pevného produktu (I) s elektron donorem (E) a elektron akceptorem; a sloučením vzniklého pevného produktu (II) s organoaluminiovou sloučeninou (L) a esterem aromatické karboxylové kyseliny (R), přičemž molární poměr (R) k (II) je v rozmezí od 0,1 do 10, a v přítomnosti vodíku. Koncentrace vodíku

v plynné fázi se liší od jednoho stupně k dalšímu stupni polymerizace. Kopolymerizace může být prováděna v suspenzi, v kapalném monomeru nebo v plynné fázi. Tento patent uvádí, že pokud se namísto shora popsaného katalyzátoru použije při provádění tohoto postupu katalyzátor obsahující chlorid titaničitý nanesený na nosiči, jako je chlorid hořečnatý, nedosáhne se žádaných výhodných účinků.

Podle dosavadního stavu techniky je též známo použití dalších katalyzátorů nebo katalytických složek, odlišných od těch, které byly popsány v souvislosti se shora uvedenými patenty Spojených států amerických US 4 499 247; US 4 500 682; US 4550 144 a US 4 582 878, jako jsou pevné katalytické složky na bázi přechodného kovu pro polymerizaci nebo kopolymerizaci alfa-olefinů, včetně nosičových katalyzátorů obsahujících tyto pevné složky nanesené na oxidu kovu, halogenidu nebo jiné soli, jako jsou všeobecně známé katalytické složky na bázi halogenidu titanu, obsahující hořčík. Tyto katalytické složky nerozpustné v uhlovodících, obsahující titan a hořčík, jsou například popisovány v patentu Spojených států amerických US 4 829 038, autoři Hoppin a kol. Podle dosavadního stavu techniky je též známo zabudování elektron donorové sloučeniny jako vnitřního modifikátoru do složky obsahující titan.

Polymerizační systém pro olefiny obvykle obsahuje sloučeninu obsahující titan, alkylaluminiovou sloučeninu a elektron donor jako externí modifikátor. Elektron donor použitý jako externí modifikátor v kombinaci s alkylaluminiovou sloučeninou a pevnou sloučeninou obsahující titan, je odlišný od elektron donoru, který může být zabudován do sloučeniny obsahující titan jako vnitřní modifikátor. Z dosavadního stavu techniky je známo mnoho skupin elektron donorů, které mohou být použity jako externí modifikátory během polymerizace.

Jednou ze skupin takových sloučenin představujících elektron donory jsou organosilany. Například v patentu Spojených států amerických US 4 540 679 jsou popsány organosilany, zejména aromatické silany. Použití organosilanů jako kokatalytických modifikátorů je též popsáno v publikované patentové přihlášce Velké Británie GB 2 111 066 a v patentech Spojených států amerických US 4 442 276, US 4 472 524, US 4 478 660 a US 4 522 930. Další alifatické a aromatické silany použité v polymerizačním katalyzátoru jsou popsány v patentech Spojených států amerických US 4 420 594, US 4 525 555 a US 4 565 798.

Z dosavadního stavu techniky jsou rovněž známy specifické (rozvětvený C_3-C_{10})alkyl-terc.-butoxydimethoxysilanové modifikátory, které se nejenom používají v nosičových katalyzátorech pro dosažení vysoké výtěžnosti a nízkého obsahu ataktických podílů, ale též vytvářejí polymer s rozšířenou distribucí molekulových hmotností oproti polymerům vyrobeným za použití organosilanové sloučeniny vybrané ze skupiny zahrnující diizobutyldimethoxysilan, diizopropyldimethoxysilan, di-terc.-butyldimethoxysilan a terc.-butyltrimethoxysilan a jejich směsi, jak je popsáno v patentu Spojených států amerických US 4 829 038, autoři Hoppin a kol.

Patent Spojených států amerických US 4 866 022, autoři Arzoumanidis a kol., uvádí postup přípravy obzvláště výhodného katalyzátoru nebo obzvláště výhodné katalytické složky pro polymerizaci alfa-olefinů nebo kopolymerizaci alfa-olefinů, který spočívá ve specifickém sledu specifických jednotlivých stupňů zpracování, jejichž výsledkem je katalyzátor nebo katalytická složka o vyjímečně vysoké aktivitě a stereospecifičnosti poskytující velice dobrou morfologii. Pevný katalyzátor nebo katalytická složka pro polymerizaci nebo kopolymerizaci alfa-olefinů, nerozpustní v uhlovodících, s vynikající aktivitou, stereospecifičností a morfologií obsahují produkt připravený následujícím postupem:

- 1) vytvoření roztoku hořečnatých složek z magneziumhydrokarbylkarbonátu (hydrokarbyl znamená uhlovodíkový zbytek) nebo karboxylátu hořčíku;
- 2) vysrážení pevných podílů z tohoto roztoku obsahujícího hořčík zpracováním pomocí halogenidu přechodového kovu a organosolanu;
- 3) opětné vysrážení těchto pevných podílů ze směsi obsahující cyklický ether; a
- 4) zpracování těchto opětné vysrážených částic sloučeninou přechodového kovu a elektron donorem.

Tento patent též popisuje organosilany, které jsou použitelné jako činidla při srážení pevných podílů z rozpustných hořečnatých složek, a které mají obecný vzorec



ve kterém:

- n znamená číslo od 0 do 4,
 10 R znamená atom vodíku nebo alkylovou, alkoxylovou, halogenalkylovou nebo arylovou skupinu obsahující 1 až přibližně 10 atomů uhlíku, nebo halogensilylovou skupinu nebo halogenalkylsilylovou skupinu obsahující 1 až přibližně 8 atomů uhlíku, a
 15 R¹ znamená skupinu OR nebo atom halogenu.

Podle shora uvedeného patentu bylo též zjištěno, že výhodnými elektrony donory, použitými jako externí modifikátory, jsou alifatické a aromatické silany a že mezi výhodné alifatické silany patří isobutyltrimethoxysilan, diizobutylidimethoxysilan, diizopropylidimethoxysilan, di-terc.-butylidimethoxysilan a terc.-butyltrimethoxysilan.
 20

Patent Spojených států amerických US 4 540 679 popisuje způsob přípravy shora uvedeného magneiumhydrokarbylkarbonátu reakcí suspenze alkoholátu hořečnatého v alkoholu s oxidem uhličitým a reakcí magneziiumhydrokarbylkarbonátu se složkou přechodného kovu.
 25

V patentu Spojených států amerických US 4 612 299, autoři Arzoumanidis a kol., je uveden způsob přípravy shora uvedeného karboxylátu hořečnatého reakcí roztoku uhlovodíkové sloučeniny hořčíku s oxidem uhličitým za vysrážení karboxylátu hořečnatého, který potom reaguje se složkou přechodového kovu.
 30

Podstata vynálezu

Podstata postupu výroby homopolymeru propylenu nebo kopolymeru propylenu s až 20 molárními procenty ethylenu o zvýšené tuhosti a s rozšířenou distribucí molekulových hmotností podle předmětného vynálezu spočívá v tom, že se tento postup provádí polymerizací propylenu nebo kopolymerizací směsi propylenu s až 20 molárními procenty ethylenu v přítomnosti vysoce aktivního katalytického systému a silanu a v přinejmenším dvou stupních zahrnujících:
 35

40 a) v jednom stupni výrobu polymeru nebo kopolymeru propylenu o relativně vysokém hmotnostním poměru molekulových hmotností v rozmezí od 350 000 do 4 000 000 a tvořícím nejméně 5 hmotnostních procent z celkového množství výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu; a

45 (b) v dalším stupni, buď před, nebo po stupni (a), výrobu polymeru nebo kopolymeru propylenu o relativně nízkém hmotnostním průměru molekulových hmotností v rozmezí od 50 000 do 340 000 a tvořícím nejméně 10 hmotnostních procent z celkového množství výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu;

50 přičemž hmotnostní průměr molekulových hmotností výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu je v rozmezí od 150 000 do 1 500 000 a distribuce molekulových hmotností výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu je taková, že M_w/M_n je přinejmenším 6,0;

produkty vyrobené ve stupních (a) a (b) tvoří přinejmenším 50 hmotnostních procent celkového množství výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu;

uvedený silan má obecný vzorec

5



ve kterém R_1 a R_2 mají stejný nebo různý význam a každý z nich znamená isopropylenovou, isobutylovou, terc.-butylovou, isopentylovou, terc.-pentylovou nebo neopentylovou skupinu
10 nebo skupinu cykloC(R_3) $_{2n-1}$, ve které

cykloC znamená cyklobutylový, cyklopentylový nebo cyklohexylový cykloalifatický kruh vázaný k atomu křemíku a

15 R_3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 5 atomů uhlíku a je substituentem cykloalifatického kruhu a

n znamená 4, 5 nebo 6, jestliže cykloalifatickým kruhem je cyklobutylová, cyklopentylová, resp. cyklohexylová skupina,

20

R_4 a R_5 mají stejný nebo různý význam a každý znamená methylovou, isopropylovou, sekundární nebo terciární butylovou skupinu a

y je 1, 2 nebo 3,

25

z je 0 nebo 1,

$y + z$ je 2 nebo 3, a

x je $3 - (y + z)$;

přinejmenším v jednom ze stupňů (a) a (b) se použije činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti
30 v takovém množství, aby se vyrobil polymer nebo kopolymer propylenu o hmotnostním průměru molekulových hmotností odpovídajícím dané molekulové hmotnosti pro tento stupeň; a uvedený katalytický systém představuje nanesený katalyzátor obsahující pevnou, v uhlovodících nerozpustnou kompozici složky, obsahující titan, nanesenou na sloučenině obsahující hořčík a kokatalyzátor obsahující alkyl kovu II. nebo III. skupiny periodické soustavy prvků.

35

Ve výhodném provedení tohoto postupu se polymerizace nebo kopolymerizace provede v suspenzní fázi a kapalina suspenze zahrnuje alkan, cykloalkan, alkylaromatický uhlovodík, halogenovaný nebo hydrogenovaný aromatický uhlovodík, parafín o vysoké molekulové hmotnosti nebo jejich směsi. Podle dalšího výhodného provedení se polymerizace nebo
40 kopolymerizace provede v plynné fázi.

V každém ze stupňů (a) a (b) výhodně probíhá polymerizace nebo kopolymerizace v nejméně jednom reaktoru. Výše uvedená polymerizace nebo kopolymerizace se ve výhodném provedení provádí ve dvou stupních. Rovněž je výhodné, jestliže se polymerizace nebo kopolymerizace
45 provede ve stupni (b) před polymerizací nebo kopolymerizací ve stupni (a). Podle dalšího výhodného provedení se polymerizace nebo kopolymerizace provede ve stupni (a) před polymerizací nebo kopolymerizací ve stupni (b).

Ve výhodném provedení podle vynálezu se ve stupni (a) použije činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti, přičemž tímto činidlem pro regulaci molekulové hmotnosti je vodík. Rovněž je výhodné použít činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti ve stupni (b), přičemž i v tomto případě je výhodným činidlem pro regulaci molekulové hmotnosti vodík.

50

Ve výše uvedeném obecném vzorci pro silan ve výhodném provedení z znamená 0, y znamená 2,
55 R_4 znamená methylovou nebo terc.-butylovou skupinu, x znamená 1, a R_1 a R_2 mají stejný nebo

různý význam a oba znamenají isopropylovou, isobutylovou, terc.-butylovou, isopentylovou, terc.-pentylovou nebo neopentylovou skupinu, přičemž uvedený silan se podle výhodného provedení vybere ze skupiny zahrnující diisopropyldimethoxysilan, diisobutyldimethoxysilan, terc.-butyltrimethoxysilan nebo di-terc.-butyldimethoxysilan.

5

Při provádění postupu podle vynálezu výhodně výše uvedený katalytický systém dále obsahuje ester organické kyseliny jako externí modifikátor, přičemž podle výhodného provedení se tento ester organické kyseliny vybere ze skupiny zahrnující alkyl-, alicyklické-, alkenyl-, aryl-, alkaryl- nebo aralkyl-, mono-, di- nebo triestery alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin nebo aromatických kyselin substituovaných alkylovou skupinou, atomem halogenu, halogenalkylovou, hydroxylovou, oxoalkylovou, alkoxylovou nebo aryloxy skupinou.

10

Obecně je tedy předmětem vynálezu postup polymerizace nebo kopolymerizace propylenu, kterým se získá zlepšený polymerní nebo kopolymerní produkt, konkrétně postup polymerizace nebo kopolymerace propylenu, kterým se získá polymerní nebo kopolymerní produkt o zvýšené tuhosti a širší distribuci molekulových hmotností.

15

Dalším aspektem předmětného vynálezu je zlepšený katalytický systém pro polymerizaci nebo kopolymerizaci propylenu, umožňující přípravu shora uvedeného polymerního nebo kopolymerního produktu o shora uvedených zlepšených vlastnostech.

20

Postup podle vynálezu je obzvláště účinný při stereospecifické polymerizaci propylenu nebo kopolymerizaci směsi přinejmenším 80 molárních procent propylenu s až 20 molárními procenty ethylénu. Ve výhodném provedení se způsob podle vynálezu použije pro homopolymerizaci propylenu.

25

V souladu s vynálezem se připraví vysoce krystalický homopolymer propylenu nebo shora uvedený kopolymer propylenu a ethylénu kontaktováním monomeru nebo směsi monomerů s katalytickým systémem popsaným níže za podmínek polymerizace nebo kopolymerizace. Mezi tyto podmínky patří teplota a doba polymerizace nebo kopolymerizace, tlak (tlak) monomerů (monomeru), zamezení kontaminace katalyzátoru, volba polymerizačního nebo kopolymerizačního média při polymerizaci nebo kopolymerizaci v suspenzi nebo v kapalném monomeru, použití regulačního činidla molekulové hmotnosti nebo jiných způsobů regulace molekulové hmotnosti vyráběného homopolymeru nebo kopolymeru v každém takovém stupni a další podmínky obvyklé při těchto postupech. V popisu vynálezu jsou uvažovány způsoby polymerizace v suspenzi, v kapalném monomeru nebo v plynné fázi. Výhodný způsob pro provedení vynálezu je polymerizace v suspenzi nebo v plynné fázi.

30

V případě, že se způsob podle vynálezu použije pro kopolymerizaci propylenu s ethylenem, může kopolymerizace probíhat ve všech shora uvedených stupních, nebo v alternativním provedení pouze v určitých ze shora uvedených stupňů, zatímco ve zbylých stupních probíhá homopolymerizace. V tomto druhém případě může být například vyroben homopolymer propylenu v jednom ze stupňů (a) nebo (b) a kopolymer propylenu a ethylenu může být vyroben v druhém ze stupňů (a) nebo (b). V alternativním provedení může být vyroben homopolymer propylenu v obou stupních (a) a (b) a kopolymer propylenu a ethylenu může být vytvořen ve stupni, který se provede po stupních (a) a (b). Ve způsobu podle vynálezu se typicky stupně provádí v sérii, kdy homopolymer nebo kopolymer vytvořený v jednom stupni se zavádí s dalším monomerem nebo dalšími monomery do dalšího stupně ve sledu, ale stupně mohou být též provedeny paralelně, kdy homopolymer nebo kopolymer vytvořený v jednom stupni se nezavádí do příslušného druhého stupně, ale namísto toho se sloučí s homopolymerem nebo kopolymerem vytvořeným v příslušném druhém stupni.

35

Způsob podle vynálezu se provádí v přinejmenším dvou stupních a výhodně ve dvou nebo třech stupních. Každý z uvedených nejméně dvou stupňů zahrnuje přinejmenším jeden reaktor, ve kterém probíhá polymerizace nebo kopolymerizace. Z toho vyplývá, že ačkoliv podmínky

40

používané v každém reaktoru daného stupně musí být v odpovídajícím rozmezí podmínek tohoto stupně, mohou se podmínky použité v jednom reaktoru odlišovat od podmínek použitých v dalším reaktoru téhož stupně. Při diskontinuálním provozu mohou být všechny stupně provedeny v jediném reaktoru.

5

V jednom stupni – stupni (a) – ze shora uvedených přinejmenším dvou stupňů (a) a (b), v přítomnosti níže popsaného katalytického systému a níže popsaného silanu, se polymerizace nebo kopolymerizace provádí ta, že se vyrobí shora uvedený homopolymer nebo kopolymer o relativně vysoké molekulové hmotnosti s hmotnostním středem v rozmezí od přibližně 350 000, ve výhodném provedení od přibližně 600 000, do přibližně 4 000 000, ve výhodném provedení pro přibližně 2 000 000, v množství nejméně 5, ve výhodném provedení od přibližně 70 % hmotnostních celkového množství výsledného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu vyrobeného způsobem podle vynálezu. V tomto stupni může být též použit prostředek pro regulaci molekulové hmotnosti v dostatečném množství, aby za daných ostatních podmínek polymerizace nebo kopolymerizace byl vyroben homopolymer nebo kopolymer o hmotnostním středu molekulových hmotností ve shora uvedeném rozmezí. V provedení způsobu podle vynálezu je možno použít jakýchkoliv prostředků pro regulaci molekulové hmotnosti, které se obvykle používají při polymerizacích nebo kopolymerizacích alfa-olefinů. Vhodná regulační činidla molekulové hmotnosti a postupy jsou známé z dosavadního stavu techniky a zahrnují vodík, diethylzinek, regulace koncentrací monomerů (koncentrace monomeru) a polymerizační teplotu. Při výhodném provedení se používá vodík. Koncentrace regulačních činidel molekulové hmotnosti, jako je vodík, které jsou vhodné pro dosažení žádaného hmotnostního středu molekulových hmotností, jsou ovlivněny řadou faktorů, mezi které například patří specifický typ katalyzátoru, typ a množství silanu a kokatalyzátoru na bázi alkylovu, objem reaktoru, množství rozpouštědla, koncentrace monomeru a použitá reakční teplota a použitý reakční tlak, a mohou být ilustrovány na základě níže uvedených konkrétních příkladů.

V dalším stupni – stupni (b) – který může být buď před, nebo po uvedeném stupni (a) pro výrobu relativně vysokomolekulárního homopolymeru nebo kopolymeru, z uvedených přinejmenším dvou stupňů (a) a (b), se polymerizace nebo kopolymerizace provádí v přítomnosti níže popsaného katalyzátoru a níže popsaného silanu tak, že se vyrobí homopolymer nebo kopolymer o relativně nízkém hmotnostním středu molekulových hmotností v rozmezí od přibližně 50 000, ve výhodném provedení od přibližně 100 000, do přibližně 340 000, ve výhodném provedení od přibližně 250 000, v množství přinejmenším 10, ve výhodném provedení od přibližně 20 do přibližně 80 % hmotnostních celkového množství výsledného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu vyrobeného způsobem podle vynálezu. V tomto stupni se může též použít prostředek pro regulaci molekulové hmotnosti v dostatečném množství, aby za podmínek polymerizace nebo kopolymerizace použitých v tomto stupni byl vyroben homopolymer nebo kopolymer o molekulové hmotnosti ve shora uvedeném rozmezí. V provedení způsobu podle vynálezu je možno použít jakýchkoliv prostředků pro regulaci molekulové hmotnosti, která se běžně používají při polymerizacích nebo kopolymerizacích alfa-olefinů. Vhodná regulační činidla molekulové hmotnosti a postupy regulace molekulové hmotnosti jsou známé z dosavadního stavu techniky a zahrnují vodík, diethylzinek, regulaci koncentrace monomeru (koncentrací monomerů) a polymerizační teplotu. Při výhodném provedení se používá vodík. Koncentrace regulačních činidel molekulové hmotnosti, jako je vodík, které jsou potřebné pro dosažení žádaného hmotnostního středu molekulových hmotností, jsou ovlivněny řadou faktorů, mezi které patří například specifický katalyzátor, typ a množství použitého silanu a kokatalyzátoru alkylovu, objem reaktoru, množství rozpouštědla, koncentrace monomeru a použitá reakční teplota a použitý reakční tlak, a mohou být ilustrovány na základě níže uvedených konkrétních příkladů.

V případech, kdy je potřeba snížit koncentraci vodíku z jednoho stupně do druhého stupně, je možno tohoto snížení koncentrace dosáhnout pomocí látek vázajících vodík, nebo zředěním vodíku, například přidávkem dalšího propylenu bez dalšího vodíku, nebo – pouze u polymerizací nebo kopolymerizací v suspenzi nebo v kapalném monomeru nebo v plynné fázi v diskontinuál-

55

ním provedení – odpuštění nebo vyfoukání vodíku z plynného prostoru reaktoru, obsahujícího reakční směs.

5 Hmotnostní střed molekulových hmotností výsledného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu, vyrobeného způsobem podle vynálezu se pohybuje v rozmezí od přibližně 150 000, ve výhodném provedení od přibližně 200 000, do přibližně 1 500 000, ve výhodném provedení od přibližně 700 000. Distribuce molekulových hmotností, měřená gelovou permeační chromatografií a indikovaná poměrem hmotnostního středu molekulových hmotností k číselnému
10 středu molekulových hmotností (M_w/M_n), výsledného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu vyrobeného způsobem podle vynálezu, je přinejmenším 6,0 a ve výhodném provedení od přibližně 7 do přibližně 50.

Množství vysoce aktivního katalyzátoru nebo katalytické složky katalytického systému použitého v provedení způsobu podle vynálezu, bude záviset na volbě metody polymerizace nebo
15 kopolymerizace, ve velikosti reaktoru, na druhu a množství monomeru, který má být polymerizován nebo kopolymerizován a na dalších faktorech známých z dosavadního stavu techniky, a může být stanoveno na základě níže uvedených příkladů. Typicky se vysoce aktivní katalyzátor nebo katalytická složka používají v množstvích v rozmezí od přibližně 0,5 do 0,02 miligramu katalyzátoru na gram celkového množství homopolymeru nebo kopolymeru
20 vyrobeného ve všech stupních.

Bez ohledu na polymerizační nebo kopolymerizační metodu by měla být polymerizace nebo kopolymerizace prováděna při teplotách dostatečných pro zajištění dostatečné reakční rychlosti, aby se zamezilo zbytečně dlouhým dobám zdržení v reaktoru, ale nikoliv tak vysoké rychlosti,
25 která by měla za následek vysoké obsahy ataktických podílů vlivem příliš vysoké rychlosti polymerizace nebo kopolymerizace. Teplota se pohybuje obecně v rozmezí od přibližně 0 °C, ve výhodném provedení od přibližně 20 °C, do přibližně 120 °C, ve výhodném provedení do přibližně 95 °C, s cílem dosažení dobré funkce katalyzátoru a vysoké produkční rychlosti. Ve výhodnějším provedení způsobu podle vynálezu se polymerizace provádí při teplotách v rozmezí
30 od přibližně 50 °C do přibližně 80 °C.

Polymerizace propylenu nebo kopolymerizace propylenu a shora uvedeného alfa-olefinu jako komonomeru podle vynálezu se provádí při tlaku monomerů od přibližně atmosférického tlaku výše. Obecně se tlaky monomerů pohybují v rozmezí od přibližně 0,14 MPa do přibližně 4,2
35 MPa, i když při polymerizacích nebo kopolymerizacích v plynné fázi by tlaky monomerů neměly být pod tlakem par propylenu nebo polymerizované alfa-olefinu při teplotě polymerizace nebo kopolymerizace.

Celková doba polymerizace nebo kopolymerizace pro všechny stupně kombinované v tomto způsobu podle vynálezu se pohybuje od přibližně 0,5 hodin do několika hodin u diskontinuálních způsobů s odpovídající průměrnou dobou zdržení u kontinuálních způsobů. Pro reakce prováděné v autoklávu se celkové doby polymerizace nebo kopolymerizace pro všechny kombinované
40 stupně pohybují v rozmezí od 1 do 8 hodin. Doby polymerizace nebo kopolymerizace pro všechny kombinované stupně v rozmezí od přibližně 1/2 do několika hodin jsou obecně dostatečné pro polymerizace v suspenzi. U způsobů v suspenzi, v kapalném monomeru a v plynné fázi mohou být celkové doby polymerizace nebo kopolymerizace pro všechny stupně regulovány podle potřeby.

Mezi rozpouštědla pro použití v suspenzích polymerizací nebo kopolymerizací patří alkany nebo cykloalkany, jako jsou pentan, hexan, heptan, n-oktan, izooktan, cyklohexan, methyl-
50 cyklopentan a methylcyklohexan; alkylaromáty, jako jsou toluen, xylen, ethylenbenzen, izopropylbenzen, ethyltoluen, n-propylbenzen, diethylbenzeny a mono- a dialkylnaftaleny; halogenované a hydrogenované aromáty, jako jsou chlorbenzen, chlornaftalen, orto-dichlorbenzen, tetrahydraftalen, dekahydraftalen; kapalné parafíny o vysoké molekulové hmotnosti, včetně
55 izoparafínů, jako jsou komerční produkty Isopar G nebo Isopar H nebo jejich směsi a další známá

rozpouštědla. Polymerizační nebo kopolymerizační médium je často potřeba před použitím čistit, například destilací, průchodem přes molekulová síta, kontaktováním se sloučeninou schopnou odstranit stopové nečistoty, jako jsou alkylaluminiové sloučeniny, nebo jinými způsoby.

5 Příklady postupů polymerizace nebo kopolymerizace v plynné fázi, při nichž může být použito katalyzátorů nebo katalytických komponent podle vynálezu, zahrnující jak reaktory s míchaným ložem, tak reaktory s fluidním ložem, jsou popsány v patentech Spojených států amerických US 3 957 448; US 3 965 083; US 3 971 786, US 3 970 611; 4 129 701; US 4 101 289; US 3 652 527 a US 4 003 712.

10 Typický polymerizační nebo kopolymerizační reaktorový systém v plynné fázi pro polymerizaci nebo kopolymerizaci alfa-olefinů sestává z nejméně jedné nádoby, do které je možno přivádět olefinový monomer (olefinové monomery) a dávkovat katalytické složky a která obsahuje promíchávané lože polymerních částic. Katalytické složky se obvykle přidávají společně nebo
15 separátně přes jeden nebo více dávkovacích otvorů opatřených regulačními ventily v jediné nebo v první reakční nádobě. Olefinový monomer se přivádí do reaktoru buď přes uzavřený cirkulační systém, před kapalinový chladicí systém, nebo přes jejich kombinaci. Nezareagovaný monomer se odstraňuje jako odplyn a buď zcela, nebo částečně se kondenzuje, přičemž kapalná část se odčerpá a parní fáze se rekomprimuje pro recyklaci zpět do reaktoru. Tyto proudy mohou být
20 prováděny separátně nebo smíseny do jediného proudu. Při kopolymerizaci, terpolymerizaci atd., se typicky v prvním reaktoru vytvoří z prvního monomeru homopolymer, který reaguje s druhým homopolymerem, směsí prvního monomeru a druhého monomeru nebo s vícečetnou směsí monomerů v druhém reaktoru. Monomery mohou být přidávány buď přes systém cirkulačního plynu, přes kapalinový chladicí systém, nebo kombinací obou. Polymerizace může alternativně
25 pokračovat prostřednictvím třetího polymerizačního stupně a vyšších stupňů tak, že se výsledný prášek zavádí ze druhého reaktoru do třetího, čtvrtého a následujících reaktorů pomocí obdobných postupů. V dalším alternativním provedení se může kopolymer vytvářet v prvním stupni prvního reaktoru.

30 Bez ohledu na to, jaký způsob polymerizace se zvolí, se polymerizace nebo kopolymerizace provádí za podmínek vyloučení kyslíku, vody a dalších sloučenin, které působí jako katalytické jedy. Pokud je to žádoucí – po dokončení polymerizace nebo kopolymerizace, nebo jestliže je to výhodné ukončit polymerizaci nebo kopolymerizaci nebo přinejmenším dočasně deaktivovat katalyzátor nebo katalytické složky podle vynálezu – je možno katalyzátor kontaktovat s vodou,
35 vlhkým dusíkem, alkoholy, acetonem nebo jinými vhodnými deaktivátory katalyzátorů, známými podle dosavadního stavu techniky.

Produkty vyrobené způsobem podle vynálezu jsou normálně pevné, převážně izotaktické homopolymery nebo kopolymery propylenu a ethylenu. Výtěžnost homopolymeru nebo
40 kopolymeru vzhledem k množství použitého katalyzátoru je dostatečně vysoká, takže není nutno z výsledného homopolymeru nebo kopolymeru odstraňovat zbytek katalyzátoru při zpracování na výsledný produkt. Homopolymery nebo kopolymery vyrobené způsobem podle vynálezu mají zvýšenou tuhost, což je možno dokumentovat například u homopolymeru modulem pružnosti v ohybu, který u lisovaných tělísek činí nejméně 1995 MPa, ve výhodném provedení nejméně
45 2065 MPa a u vstřikovaných tělísek nejméně 1715 MPa, ve výhodném provedení nejméně 1785 MPa.

Homopolymer nebo kopolymer vyrobený způsobem podle vynálezu má rozšířenou distribuci molekulových hmotností, což je indikováno poměrem jejich hmotnostního středu molekulových
50 hmotností (M_w) k číselnému středu molekulových hmotností (M_n) nejméně 6,0 a ve výhodném provedení od přibližně 7 do přibližně 50. Vedle toho má homopolymer nebo kopolymer vyrobený způsobem podle vynálezu vysokou izotakticitu – měřeno metodou ^{13}C -NMR a zaznamenáno jako % hmotn. na základě metody uvedené v *Macromolecules*, Vol. 6, strana 925 (1973) a Vol. 8, strana 687 (1975) – nejméně 96,5 % a e výhodném provedení nejméně 97,5 % hmotn. Produkt
55 vyrobený způsobem podle vynálezu má též tokové vlastnosti vhodné pro následné zpracování;

index toku od nejméně 0,1 až do přibližně 200 g/10 minut; teplotu tání v rozmezí od 160 do 168 °C a vysoké skupenské teplo tání nejméně přibližně 100 J/g, měřeno diferenciální rastrovací kalorimetrií.

- 5 Polypropylenový homopolymer vyrobený způsobem podle vynálezu obsahuje méně než 2,0 % a ve výhodném provedení méně než 1,4 % hmotn. podílu rozpustných v hexanu, měřeno při 3 hodinové extrakci. Při polymerizacích v suspenzi nebo v kapalném monomeru je za účelem oddělení polymeru nebo kopolymeru od polymerizačního média s co nejnižším možným obsahem nestereospecifických podílů v produktu obzvláště výhodné separovat produkt od
10 kapalného média například filtrací, dekantací nebo odstředěním, při teplotě přinejmenším 18 °C.

Homopolymerní nebo kopolymerní produkty vyrobené v souladu s vynálezem mohou být zpracovány na řadu výrobků vytlačováním, vstřikováním, vyfukováním, tepelným tvářením z desek a dalšími obvyklými způsoby. Tyto produkty mohou v případě potřeby nebo nutnosti
15 obsahovat aditiva, jako jsou tepelné stabilizátory, absorbery UV záření, antiblokovací činidla, barevné pigmenty a podobně. Pro další zvýšení tuhosti produktu mohou být v případě potřeby použita nukleační činidla.

Podstatným rysem způsobu podle vynálezu je to, že katalytický systém použitý ve způsobu podle vynálezu obsahuje katalyzátor nebo katalytickou složku popsanou níže a kokatalytickou složku
20 zahrnující alkyl kovu z II. nebo III. skupiny periodické soustavy prvků. Alkylly kovů skupiny II a IIIA periodické soustavy prvků, které jsou vhodné pro použití jako kokatalytické složky, jsou sloučeniny o obecném vzorci MR_m , ve kterém

25 M znamená atom kovu ze skupiny II nebo IIIA periodické soustavy prvků

každý R znamená nezávisle alkylovou skupinu o 1 až přibližně 20 atomech uhlíku, a

m odpovídá mocenství M.

30 Příkladem vhodných alkylových skupin R jsou například methylová, ethylová, butylová, hexylová, decylová, tetradecylová a eikosylová skupina. Z hlediska účinnosti katalytické složky jsou výhodnými alkyly kovů skupiny II a IIA alkyly hořčíku, zinku nebo hliníku, ve kterých alkylové skupiny obsahují od 1 do přibližně 12 atomů uhlíku. Mezi specifické příklady těchto
35 sloučenin patří $Mg(CH_3)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$, $Mg(C_2H_5)(C_4H_9)$, $Mg(C_4H_9)_2$, $Mg(C_6H_{13})_2$, $Mg(C_{12}H_{25})_2$, $Zn(CH_3)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Zn(C_4H_9)_2$, $Zn(C_4H_9)(C_8H_{17})$, $Zn(C_4H_9)(C_6H_{13})$, $Zn(C_6H_{13})_2$, $Zn(C_{12}H_{25})_2$ a $Al(C_{12}H_{25})_2$. Ve výhodnějším provedení se používají alkyly hořčíku, zinku nebo hliníku, obsahující od 1 do přibližně 6 atomů uhlíku na alkylovou skupinu. Nejlepších výsledků se dosáhne při použití trialkylaluminiových sloučenin obsahujících od 1 do 6 atomů uhlíku na
40 alkylovou skupinu a obzvláště při použití trimethylaluminia, triethylaluminia a triisobutylaluminia nebo jejich kombinace. V případě potřeby mohou být použity alkyly kovů obsahující jeden nebo více atomů halogenu nebo hydridových skupin, jako jsou ethylaluminiumdichlorid, diethylaluminiumchlorid, ethylaluminiumseskvichlorid, diethylaluminiumhydrid, diisobutylaluminiumhydrid a podobně.

45 Vedle katalyzátoru nebo katalytické složky popsaných níže a shora uvedené kokatalytické složky musí katalytický systém použitý ve způsobu podle vynálezu obsahovat přinejmenším jednu sloučeninu ze specifické třídy aromatických nebo alifatických silanů. Tato specifická třída silanů zahrnuje sloučeniny o obecném vzorci

50



ve kterém

R_1 a R_2 jsou stejné nebo různé a oba znamenají izopropylovou, izobutylovou, sekundární butylovou, terc.-butylovou, izopentylovou, terc.-pentylovou, neopentylovou, fenylovou, toluyllovou, naftylovou skupinu nebo skupinu $\text{cykloC}(R_3)_{2n-1}$, ve které cykloC znamená cyklobutylový, cyklopentylový nebo cyklohexylový cykloalifatický kruh vázaný k atomu křemíku,

R_3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující od 1 do 5 atomů uhlíku a je to substituent na cykloalifatickém kruhu, a

n znamená 4, 5 nebo 6, když cykloalifatickým kruhem je cyklobutylová, resp. cyklopentylová nebo cyklohexylová skupina,

R_4 a R_5 jsou stejné nebo různé a oba znamenají methylovou, izopropylovou, sekundární butylovou nebo terciální butylovou skupinu, a

z je 0 nebo 1; y je 1, 2 nebo 3; $y + z$ je 2 nebo 3 a x je $3 - (y + z)$.

Ve výhodném provedení je $z = 0$, $y = 2$, R_4 znamená methylovou nebo terc.-butylovou skupinu, $x = 1$ a R_1 a R_2 jsou stejné nebo různé a oba znamenají izopropylovou izobutylovou, terc.-butylovou, isopentylovou, terc.-pentylovou nebo neopentylovou skupinu. Silanem použitým jako externí modifikátor v provedení způsobu podle vynálezu je typicky diizopropyldimethoxysilan, diizobutyldimethoxysilan, di-terc.-butyldimethoxysilan, terc.-butyltrimethoxysilan, diizopentyldimethoxysilan, di-terc.-pentyldimethoxysilan, dineopentyldimethoxysilan, neopentyltrimethoxysilan, isobutylisopropyldimethoxysilan, isobutyl-terc.-butyldimethoxysilan a isopropyl-terc.-butyldimethoxysilan a di-p-toluylldimethoxysilan. Výhodným silanem pro použití ve způsobu podle vynálezu je diisopropyldimethoxysilan nebo di-terc.-butyldimethoxysilan.

Cílem použití shora uvedených sterických bráněných alkylalkoxysilanů jako externího modifikátoru v katalytickém systému použitým ve způsobu podle vynálezu je v podstatě regulace stereospecifity homopolymeru nebo kopolymeru propylenu vyrobeného způsobem podle vynálezu. Pokud se nepoužije žádný silan nebo se použije jiný silan jako externí modifikátor, nemá výsledný homopolymer nebo kopolymer propylenu vyrobeným způsobem podle vynálezu dostatečnou izotakticitu metodou NMR a tuhost.

Shora uvedený silan je přítomen v katalytickém systému použitým ve způsobu podle vynálezu v molárním poměru kovu kokatalyzátoru k silanu v rozmezí od přibližně 1, ve výhodném provedení od přibližně 3, do přibližně 50, ve výhodném provedení do přibližně 30.

Typický katalytický systém pro polymerizaci propylenu nebo kopolymerizaci propylená s ethylenem způsobem podle vynálezu se tudíž vytvoří kombinací nosičového katalyzátoru obsahujícího titan nebo katalytické složky obsahující titan, které jsou popsány níže, a shora uvedené alkylaluminiové sloučeniny, společně se shora uvedeným silanem jako externím modifikátorem. Použité atomové poměry hliník/titan v těchto katalytických systémech jsou typicky od přibližně 10 do přibližně 500 a ve výhodném provedení od přibližně 30 do přibližně 400. Typické molární poměry hliník/silanová sloučenina v těchto katalytických systémech jsou přibližně 3 až přibližně 30.

Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu je možno případně použít mono-, di- nebo triesteru organické kyseliny jako dalšího externího modifikátoru v katalytickém systému za účelem podstatného zvýšení tuhosti homopolymerního nebo kopolymerního produktu při současném dosažení vysoké aktivity katalytického systému a výroby homopolymeru nebo kopolymeru o nízkém obsahu podílů extrahovatelných hexanem. Výhodnými estery organických kyselin jsou pro použití jako externí modifikátory alkylestery, alicyklické estery, alkenylestery, arylestery, alkarylestery a aralkylestery kyseliny benzoové, kyselin halogenbenzoových, kyselin alkylbenzoových, kyselin halogenalkylbenzoových, kyselin alkoxybenzoových, kyselin alkylalkoxybenzoových, kyseliny o-ftalové, kyseliny izoftalové, kyseliny tereftalové, kyselin naftalenmono- a dikarboxylových a kyselin bifenylmono- a dikarboxylových. Mezi další

výhodné organické estery patří alkylestery, alkenylestery, arylestery, alkarylestery a aralkylestery kyseliny octové, kyseliny propionové, kyseliny valerové, kyseliny pivalové, cykloalifatických karboxylových kyselin a dikyselin, kyseliny šťavelové, kyseliny adipové, kyseliny stearové, kyseliny malonové a substituovaných kyselin malonových.

5

Příkladem esterů, které jsou použitelné jako externí modifikátory jsou ethylester kyseliny p-toluylové, ethylester kyseliny pivalové, ethylester kyseliny 4-terc.-butylbenzoové, 2,6-dimethylether kyseliny naftalendikarboxylové, ethylester kyseliny benzoové, n-butylester kyseliny benzoové, terc.-butylester kyseliny benzoové, methylester kyseliny p-toluylové, hexylester kyseliny benzoové, cyklohexylester kyseliny benzoové, diethylester kyseliny ftalové, di-(2-ethylhexyl)ester kyseliny ftalové, di-(2-ethylhexyl)ester kyseliny ftalové, ethylester kyseliny o-toluylové, ethylester kyseliny cyklopropankarboxylové, monomethylester kyseliny tereftalové a dimethylester kyseliny tereftalové.

10

15 Shora uvedený ester organické kyseliny se použije v katalytickém systému pro provedení způsobu podle vynálezu v molárním poměru ester/titan v rozmezí od 0, ve výhodném provedení od přibližně 5, do přibližně 300, ve výhodném provedení do přibližně 150.

20

Za účelem dosažení maximální aktivity a stereospecifity tohoto katalytického systému se používá jeden nebo více z dalších externích modifikátorů, typicky elektron donorů, které zahrnují sloučeniny, jako je minerální kyseliny, organokovové chalkogenidové deriváty sirovodíku, organické kyseliny a jejich směsi. Mezi organické elektron donory, které použitelné jako tyto případně další externí modifikátory shora zmíněného katalytického systému, patří organické sloučeniny obsahující kyslík, dusík, síru a/nebo fosfor. Tyto sloučeniny zahrnují organické kyseliny, anhydridy organických kyselin, alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, aminy, aminoxidy, amidy, thioly, různé estery kyseliny fosforité a amidy kyseliny fosforité a podobně. Je možno též použít směsi organických elektron donorů.

25

Katalytické složky obsahující titan, které jsou použitelné ve způsobu podle vynálezu, jsou naneseny na sloučeninách obsahujících hořčík, nerozpustných v uhlovodících, které jsou případně v kombinaci s elektron donorovou sloučeninou jako vnitřním modifikátorem. Tyto nosičové katalytické složky pro polymerizaci olefinů, obsahující titan, se typicky připraví reakcí halogenidu titaničitého, sloučeniny obsahující hořčík a případně elektron donorové sloučeniny. Tento reakční produkt obsahující titan na nosiči může být případně, jak je popsáno níže, zpracován nebo modifikován rozdcením nebo dalším chemickým zpracováním pomocí dalšího elektron donoru nebo Lewisovy kyseliny.

30

Mezi vhodné sloučeniny obsahující hořčík patří halogenidy hořečnaté; reakční produkt halogenidu hořečnatého, jako je chlorid hořečnatý nebo bromid hořečnatý, s organickou sloučeninou, jako je alkohol nebo ester organické kyseliny, nebo s organokovovou sloučeninou kovů z I. až III. skupiny periodické soustavy prvků; alkoholáty hořčíku; nebo alkyly hořčíku.

40

Jedna použitelná sloučenina obsahující hořčík, popsána v patentu Spojených států amerických US 4 277 370, je založena na přinejmenším jednom alkoholátu hořčíku, který může být předem upraven pomocí přinejmenším jednoho modifikátoru, jako jsou minerální kyselina nebo anhydrid síry, organokovových, chalkogenidový derivát sirovodíku, organické kyseliny a jejich estery. Taková sloučenina obsahující hořčík může být proudem zpracování přinejmenším jednoho alkoholátu hořčíku, přinejmenším jednoho alkyly kovu ze skupiny II a IIIA periodické soustavy prvků a případně přinejmenším jednoho modifikátoru, jako jsou minerální kyselina nebo její anhydrid, síra, organokovové chalkogenidové deriváty sirovodíku, organické kyseliny a estery organických kyselin. Pevné alkoxidy hořčíku mohou být před dalším zpracováním rozemlety. V jiné katalytické složce může reagovat magneziumethoxid s aromatickým esterem, jako je fenylester kyseliny benzoové před dalším zpracováním s Lewisovou kyselinou.

45

50

Další případně použitou katalytickou složkou je popsána v patentu Spojených států amerických US 4 866 022. Tato katalytická složka se připraví sloučením magneziumalkylové kompozice se specifickým typem stíněného aromatického esteru, jako je 2,6-dimethylester kyseliny benzoové, následovaným reakcí s kompatibilním srážením činidlem, jako je chlorid křemičitý a vhodnou sloučeninou titanu (IV) v kombinaci s organickou elektron donorovou sloučeninou ve vhodném rozpouštědle.

Další vhodnou katalytickou složkou použitelnou při provádění postupu podle vynálezu je katalytická složka TK, komerční produkt firmy Akzo Chemicals, Inc., na bázi halogenidu titanu a obsahující chlorid hořečnatý.

Další použitelná a výhodná katalytická složka je popsána v patentu Spojených států amerických US 4 540 679.

Seznam pevných katalytických složek uvedený výše je pouze ilustrativní a dokumentuje řadu možných pevných katalytických složek založených na halogenidu titanu a obsahujících hořčík, nerozpustných v uhlovodících, které jsou použitelné ve způsobu podle vynálezu a známé podle dosavadního stavu techniky. Vynález není limitován na specifický nosičový katalyzátor nebo katalytickou složku.

Titaničitými sloučeninami použitelnými při přípravě pevné katalytické složky obsahující titan podle vynálezu jsou halogenidy titanu a halogenalkoholáty titanu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku na alkoholátovou skupinu. V případě potřeby je možno použít směsi sloučenin titanu. Výhodnými sloučeninami titanu jsou halogenidy a halogenalkoholáty obsahující od 1 do 8 atomů uhlíku na alkoholátovou skupinu. Mezi příklady těchto sloučenin patří TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Br}$ a $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$. Tetrahalogenidy titanu, zejména chlorid titaničitý (TiCl_4), jsou nejvýhodnější.

Organickými elektron donory, použitelnými jako vnitřní modifikátory při přípravě stereospecifických nosičových katalytických složek obsahujících titan, mohou být mnohdy organické sloučeniny obsahující jeden nebo více atomů kyslíku, dusíku, síry a fosforu. Mezi takové sloučeniny patří organické kyseliny, estery organických kyselin, alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, aminy, aminoxidy, amidy, thioly a různé estery a amidy kyseliny fosforité a podobně. V případě potřeby mohou být též použity směsi organických elektron donorů. Mezi specifické příklady použitelných elektron donorů obsahujících kyslík patří organické kyseliny a estery. Použitelné organické kyseliny obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku a 1 až přibližně 4 karboxylové skupiny.

Výhodnými elektron donorovými sloučeninami titanové složky, použitelnými jako vnitřní modifikátory, jsou estery aromatických kyselin. Výhodnými organickými elektron estery aromatických kyselin. Výhodnými organickými elektron donory jsou alkylestery, ve kterých alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, aromatických mono- a dikarboxylových kyselin a halogenhydroxy-, oxo-, alkyl-, alkoxy-, aryl- a ryloxy-substituovaných aromatických mono- a dikarboxylových kyselin. Z této skupiny sloučenin jsou výhodné alkylestery kyseliny benzoové a kyselin halogenbenzoových, ve kterých alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, jako jsou methylestery kyseliny benzoové, methylester kyseliny brombenzoové, ethylester kyseliny benzoové, ethylester kyseliny chlorbenzoové, ethylester kyseliny brombenzoové, butylester kyseliny benzoové, isobutylester kyseliny benzoové, hexylester kyseliny benzoové, a cyklohexylester kyseliny benzoové. Mezi další výhodné estery patří ethylester kyseliny p-anýzové a methylester kyseliny p-toluylové. Obzvláště výhodným esterem je dialkylester kyseliny ftalové, ve kterém alkylová skupina obsahuje od přibližně 2 do přibližně 10 atomů uhlíku. Příkladem výhodným esterů kyseliny ftalové jsou diizobutylester kyseliny ftalové, ethylbutylester kyseliny ftalové, diethylester kyseliny ftalové a di-n-butylester kyseliny ftalové.

Elektron donorová složka, která může být použita jako vnitřní modifikátor v přípravě pevné katalytické složky, se použije v množství v rozmezí od přibližně 0,001 do přibližně 1,0 molu na gramatom titanu a ve výhodném provedení od přibližně 0,05 do přibližně 0,9 molu na gramatom titanu. Nejlepších výsledků se dosáhne, když se tento poměr pohybuje v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,8 molu na gramatom titanu.

I když to není nutné, může být shora popsán pevný reakční produkt kontaktován s přinejmenším jednou kapalnou Lewisovou kyselinou před polymerizací. Takové Lewisovy kyseliny použitelné ve způsobu podle vynálezu jsou látky, které jsou při teplotě použití kapalné a mají dostatečně vysokou kyselost na odstranění nečistot, jako jsou nezreagované výchozí látky a špatně fixované sloučeniny, z povrchu shora popsaného pevného reakčního produktu. Mezi výhodné Lewisovy kyseliny patří halogenidy kovů III. – V. skupiny periodické soustavy prvků, které jsou v kapalném stavu při teplotách až do přibližně 170 °C. Specifické příklady těchto sloučenin zahrnují BCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PCl_3 a SbCl_5 . Výhodnými Lewisovými kyselinami jsou TiCl_4 a SiCl_4 . V případě potřeby mohou být používány směsi Lewisových kyselin. Taková Lewisova kyselina může být použita v kompatibilním ředidle.

I když to není nutné, může být shora popsán reakční produkt promyt inertním kapalným uhlovodíkem nebo halogenovaným uhlovodíkem před tím, než se kontaktuje s Lewisovou kyselinou. Pokud se takové promývání provádí, je výhodné v podstatě odstranit inertní kapalinu před kontaktováním promyté pevné látky s Lewisovou kyselinou.

Vlivem citlivostí katalytických složek vůči katalytickým jedům, jako jsou voda, kyslík a oxidy uhlíku, se katalytické složky připravují v podstatě v nepřítomnosti těchto látek. Vyloučení katalytických jedů se realizuje tak, že se příprava provádí pod atmosférou inertního plynu, jako je dusík nebo argon, nebo atmosféře alfa-olefinu. Jak již bylo uvedeno, je vyčištění všech rozpouštědel a ředidel použitých při přípravě katalytických složek též výhodné z hlediska odstranění jedů ze systému.

Výsledkem shora popsaného postupu přípravy je pevný reakční produkt, vhodný pro použití jako katalytická složka. Před tímto použitím je žádoucí odstranit z pevného produktu nedostatečně zreagované výchozí látky. Odstranění nezreagovaných výchozích látek se dosáhne promytím pevných podílů po separaci od ředidla nebo rozpouštědla, ve kterém probíhala příprava, vhodným rozpouštědlem, jako je kapalný uhlovodík nebo chlorovaný uhlovodík, ve výhodném provedení během krátké doby po dokončení přípravy, jelikož delší kontakt mezi katalytickou složkou a nezreagovanými výchozími látkami může negativně ovlivnit funkci katalytické složky.

I když není chemická struktura popsaných katalytických složek přesně známá v současnosti, obsahují složky ve výhodném provedení od přibližně 1 do přibližně 6 % hmotnostních titanu, od přibližně 10 do přibližně 25 % hmotnostních hořčíku a od přibližně 45 do přibližně 65 % hmotnostních halogenu. Výhodné katalytické složky použité ve způsobu podle vynálezu obsahují od přibližně 1,0 do přibližně 3 % hmotnostních titanu, od přibližně 15 do přibližně 21 % hmotnostních hořčíku a od přibližně 55 do přibližně 65 % hmotnostních chloru.

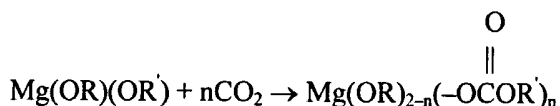
Před použitím ve způsobu podle vynálezu mohou být katalytické složky dále aktivovány rozetřením. Způsob drcení pomocí kulového mlýna je obecně znám podle dosavadního stavu techniky. V typickém provedení se katalytická složka a tvrdé nereaktivní koule, jako jsou ocelové koule nebo koule z karborunda, umístí do uzavřené nádoby, která je obvykle promíchávaná otáčením, třepáním nebo kýváním. Toto drcení se provádí po dobu několika hodin až několika dní, typicky od přibližně 12 do přibližně 36 hodin, dokud katalyzátor nebo katalytická složka nejsou rozdrčeny na žádanou velikost částice, typicky od přibližně 5 do přibližně 50 mikrometrů. Jelikož může mechanická práce při drcení způsobovat vzrůst teploty v drcení směsi, je třeba dbát na to, aby byla teplota udržována pod teplotou rozkladu katalyzátoru nebo katalytické složky. Typicky by měla být teplota rozmělnované směsi držena pod 50 °C.

Katalytická složka použitelná ve způsobu podle vynálezu může být před použitím v polymerizaci předpolymerizována pomocí alfa-olefinu. Při předpolymerizaci se katalyzátor a kokatalyzátor na bázi organoaluminiové sloučeniny kontaktují s alfa-olefinem, jako je propylen, za podmínek polymerizace, ve výhodném provedení v přítomnosti modifikátoru, jako je silan, a v inertním uhlovodíku, jako je hexan. Hmotnostní poměr polymer/katalyzátor výsledné předpolymerizované složky je typicky od přibližně 0,1:1 do přibližně 20:1. Při předpolymerizaci se vytváří povlak polymeru kolem částic katalyzátoru, což v mnohých případech vede ke zlepšení morfologie částice, aktivity, stereospecifity a odolnosti proti oděru. Obzvláště použitelný způsob předpolymerizace je popsán v patentu Spojených států amerických US 4 579 836, který je uváděn jako odkazový materiál.

Jak bylo naznačeno výše, použije se katalytická složka podle vynálezu obsahující titan v polymerizačním systému obsahujícím kokatalytickou složku zahrnující alkyl kovu II. nebo III. skupiny periodické soustavy prvků, ve výhodném provedení alkylaluminovou sloučeninu, společně se shora uvedenou organosilanovou složkou.

Pevný, v uhlovodících nerozpustný katalyzátor nebo katalytická složka pro použití ve způsobu podle vynálezu pro polymerizaci propylenu nebo kopolymerizaci propylenu a ethylenu, obsahuje ve výhodném provedení produkt vytvořený postupem, který zahrnuje ve stupni (A) vytvoření roztoku složky obsahující hořčík v kapalině, kde složka obsahující hořčík se připraví reakcí sloučeniny obsahující hořčík s oxidem uhličitým nebo oxidem siřičitým. Sloučeninou obsahující hořčík, ze které se vytvoří sloučenina obsahující hořčík, je alkoholát hořčíku, magnezium-hydrokarbylalkoholát (hydrokarbyl = uhlovodíkový zbytek) nebo uhlovodíková sloučenina hořčíku. Jestliže se použije oxid uhličitý, je složkou obsahující hořčík hydrokarbylkarbonát nebo karboxylát. Pokud se použije oxid siřičitý, je vzniklou složkou obsahující hořčík sulfonát. Jelikož je použití oxidu uhličitého daleko výhodnější, je další popis založen na použití oxidu uhličitého.

Jestliže se použije alkoholát hořečnatý, je výslednou složkou obsahující hořčík magnezium-hydrokarbylkarbonát. Magneziumhydrokarbylkarbonát může být obecně připraven reakcí oxidu uhličitého s alkoholátem hořečnatým. Například může být připraven suspendováním ethoxidu hořečnatého v ethanolu za přídavků oxidu uhličitého do rozpuštění ethoxidu hořečnatého za tvorby magneziumethylkarbonátu. Jestliže se však ethoxid hořečnatý suspenduje namísto toho ve 2-ethylhexanolu, vytvoří se přinejmenším jedna sloučenina ze skupiny zahrnující magnezium-2-ethylhexylkarbonát, magneziumethylkarbonát a magneziumethyl-2-ethylhexylkarbonát. Jestliže se ethoxid hořečnatý suspenduje v kapalném uhlovodíku nebo halogenuhlovodíku, který neobsahuje alkohol, má přídavek oxidu uhličitého za následek oddělení částic ethanolu hořečnatého a reakční produkt magneziumhydrokarbylkarbonát se nerozpustí. Reakce alkoholátu hořečnatého s oxidem uhličitým může být znázorněna následovně:



přičemž v uvedené rovnici znamenají:

n celé číslo nebo zlomek až do 2, a

R a R' stejné nebo různé uhlovodíkové skupiny obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku.

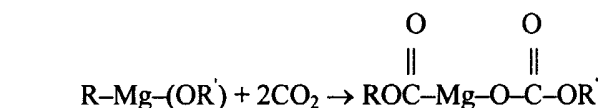
Z hlediska cena a dostupnosti jsou výhodné alkoholátky hořečnaté pro použití ve způsobu podle vynálezu ty, které mají obecný vzorec $\text{Mg}(\text{OR}')_2$, ve kterém R' má shora definovaný význam. Z hlediska katalytické aktivity a stereospecifity se nejlepších výsledků dosáhne při použití alkoholátů hořčíku o obecném vzorci $\text{Mg}(\text{OR}')_2$, ve kterém R' znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, arylovou skupinu obsahující 6 až 12 atomů uhlíku nebo

alkarylovou nebo aralkylovou skupinu obsahující 6 až 12 atomů uhlíku. Nejlepší výsledky jsou dosahovány při požití ethoxidu hořečnatého.

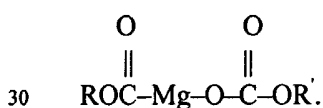
5 Mezi specifické příklady alkoholátů hořčiku použitelných v provedení způsobu podle vynálezu patří $Mg(OCH_3)_2$, $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OC_4H_9)_2$, $Mg(OC_6H_5)_2$, $Mg(OC_6H_{13})_2$, $Mg(OC_9H_{19})_2$, $Mg(OC_{10}H_7)_2$, $Mg(OC_{12}H_9)_2$, $Mg(OC_{12}H_{25})_2$, $Mg(OC_{16}H_{33})_2$, $Mg(OC_{18}H_{37})_2$, $Mg(OC_{20}H_{41})_2$, $Mg(OCH_3)(OC_2H_5)$, $Mg(OCH_3)(OC_6H_{13})$, $Mg(OC_2H_5)(OC_8H_{17})$, $Mg(OC_6H_{13})(OC_{20}H_{41})$, $Mg(OC_3H_7)(OC_{10}H_7)$, $Mg(OC_2H_4Cl)_2$ a $Mg(OC_{16}H_{33})(OC_{18}H_{37})$. Směsi alkoholátů hořčiku mohou být též použity, pokud je to žádoucí.

10 Vhodný magneziumhydrokarbylalkoholát (hydrokarbyl = uhlovodíkový zbytek) má obecný vzorec $MgR(OR')$, ve kterém R a R' mají stejný význam, jako bylo uvedeno pro alkoholát hořčiku.

15 Jestliže se na jedné straně použije alkohol jako suspenzační médium pro reakci mezi magneziumhydrokarbylalkoholátem a oxidem uhličitým nebo oxidem siřičitým, je magneziumhydrokarbylalkoholát funkčním ekvivalentem alkoholátu hořečnatého, jelikož magneziumhydrokarbylalkoholát se v alkoholu převede na alkoholát hořečnatý. Jestliže suspenzační médium na druhé straně neobsahuje alkohol, reaguje magneziumhydrokarbylalkoholát s oxidem uhličitým následovně:



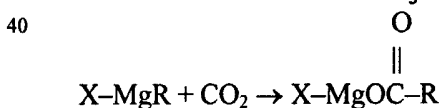
25 V tomto případě je výslednou složkou obsahující hořčík



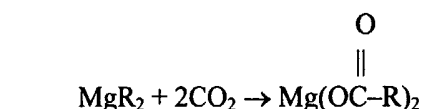
Jestliže je sloučenina hořčiku, ze které se vytváří složka obsahující hořčík, uhlovodíková sloučenina hořčiku o obecném vzorci $XMgR$, ve kterém

35 X znamená atom halogenu a

R znamená uhlovodíkovou skupinu o 1 až 10 atomech uhlíku, potom může být reakce uhlovodíkové sloučeniny hořčiku s oxidem uhličitým za tvorby karboxylát hořčiku znázorněna následující rovnicí:



45 Jestliže obsahuje uhlovodíková sloučenina hořčiku dvě uhlovodíkové skupiny, potom může být reakce znázorněna následovně:



přičemž R má význam uvedený pro $X-MgR$.

Vhodnými uhlovodíkovými sloučeninami hořčiku jsou sloučeniny o obecném vzorci $R-Mg-Q$, ve kterém Q znamená atom vodíku, atom halogenu nebo R' (každý ze substituentů R' je nezávislý

a znamená uhlovodíkovou skupinu o 1 až 20 atomech uhlíku). Specifickými příklady uhlovodíkových sloučenin hořčíku, použitelných ve způsobu podle vynálezu, jsou: $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_{19})$, $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_7)$, $\text{Mg}(\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$, $\text{Mg}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_{20}\text{H}_{41})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Mg}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_{17})$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{C}_{20}\text{H}_{41})$, $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_7)$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$ a $\text{Mg}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H})$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Br})$, atd. Směsi uhlovodíkových sloučenin hořčíku mohou být též použity, pokud je to žádoucí. Z hlediska ceny a dostupnosti jsou ze sloučenin hořčíku se dvěma uhlovodíkovými skupinami výhodné ty, které mají obecný vzorec MgR'_2 , ve kterém R' má shora definovaný význam. Z hlediska katalytické aktivity a stereospecifity se nejlepších výsledků dosáhne při použití hydrokarbylmagneziuhalogenidových sloučenin (hydrokarbyl = uhlovodíkový zbytek) o obecném vzorci $\text{MgR}'\text{Q}'$, ve kterém

R' znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až přibližně 18 atomů uhlíku, arylovou skupinu obsahující 6 až přibližně 12 atomů uhlíku nebo alkarylovou nebo aralkylovou skupinu obsahující 7 až přibližně 12 atomů uhlíku a

Q' znamená atom chloru nebo bromu.

Ve výhodném provedení je sloučeninou obsahující hořčík alkoholát hořečnatý a výslednou složkou obsahující hořčík je magneziumhydrokarbylkarbonát.

Ve výhodnějším provedení se použije alkoholát hořečnatý, který se připraví reakcí kovového hořčíku s nízkomolekulárním alkoholem, jako je methanol, ethanol nebo 1-propanol, s katalyzátorem nebo bez katalyzátoru, jako je jod nebo tetrachlormethan, za tvorby pevného alkoholátu hořečnatého. Případný přebytek alkoholu se odstraní filtrací, odpařením nebo dekantací. Použitím alkoholátu hořečnatého připraveného tímto způsobem, jako sloučeniny obsahující hořčík, se získá roztok složky obsahující hořčík, připravený ve stupni A podle vynálezu, z tohoto alkoholátu, který má podstatně sníženou viskozitu a tudíž se s ním lépe pracuje, a též vede ke katalyzátorům nebo katalytickým složkám podle vynálezu, které mají podstatně větší střední velikost částice oproti použití alkoholátu hořečnatého připraveného jiným způsobem známým podle dosavadního stavu techniky.

Mezi rozpouštědla a ředidla vhodná pro použití při reakci oxidu uhličitého se sloučeninou hořčíku za tvorby složky obsahující hořčík, patří alkoholy obsahující do 1 do 12 atomů uhlíku, nepolární uhlovodíky a jejich halogenované deriváty, étery a jejich směsi, které jsou v podstatě inertní k použitým reakčním složkám a ve výhodném provedení jsou kapalně při teplotě použití. Je možno též uvažovat o provedení reakce při zvýšeném tlaku, aby mohla být použita níževroucí rozpouštědla a ředidla i při zvýšených teplotách. Mezi příklady použitelných rozpouštědel a ředidel patří alkoholy, jako je methanol, ethanol, 1- nebo 2-propanol, terc.-butylalkohol, benzylalkohol, amylalkoholy, 2-ethylhexanol a rozvětvené alkoholy obsahující 9 nebo 10 atomů uhlíku; alkany, jako je hexan, cyklohexan, ethylcyklohexan, heptan, oktan, nonan, dekan, undekan a výšmolekulární alkany, včetně isoalkanů, jako jsou komerční produkty Isopar G a Isopar H; halogenalkany, jako je 1, 1, 2-trichlorethan, tetrachlormethan; aromatické uhlovodíky, jako je toluen, xyleny a ethylbenzen; a halogenované a hydrogenované aromatické uhlovodíky, jako je chlorbenzen, o-dichlorbenzen, tetrahydronaftalen a dekahydronaftalen.

V poněkud podrobnějším popisu se složka obsahující hořčík připraví rozpuštěním nebo suspendováním sloučeniny obsahující hořčík v kapalině. Přibližně 10 až 80 hmotnostních dílů sloučeniny obsahující hořčík se použije na 100 hmotnostních dílů kapaliny. Za mírného promíchávání se kapalná suspenze probublává oxidem uhličitým v takovém množství, aby na 1 mol sloučeniny hořčíku připadalo přibližně 0,1 až 4 moly oxidu uhličitého. Do roztoku nebo suspenze sloučeniny obsahující hořčík se za promíchávání při teplotě od přibližně 0 do přibližně 100 °C přidá přibližně 0,3 až 4 moly oxidu uhličitého během periody přibližně 10 minut až 24 hodin.

Bez ohledu na to, za jakých ze shora uvedených sloučenin obsahujících hořčík byla připravena složka obsahující hořčík, se pevné části srážejí ve stupni B ze shora uvedeného roztoku složky obsahující hořčík, zpracováním roztokem halogenidu přechodového kovu a ve výhodném provedení dále v přítomnosti činidla ovlivňujícího morfologii.

5

Halogenidem přechodového kovu je ve výhodném provedení halogenid titaničitý a ve výhodnějším provedení chlorid titaničitý. I když je možno použít jakékoliv běžné činidlo pro regulaci morfologie, jsou obzvláště výhodné organosilany jako činidla ovlivňující morfologii. Vhodné organosilany pro tyto účely mají obecný vzorec $R_nSiR'_{4-n}$, ve kterém

10

$n =$ 0 až 4

15

R znamená atom vodíku nebo alkylovou, alkoxylovou, halogenalkylovou nebo arylovou skupinu obsahující 1 až přibližně 10 atomů uhlíku, nebo halogensilylovou skupinu nebo halogenalksilylovou skupinu obsahující 1 až přibližně 8 atomů uhlíku, a

R' znamená skupinu OR nebo atom halogenu.

20

R znamená typicky alkylovou nebo chloralkylovou skupinu obsahující 1 až přibližně 8 atomů uhlíku a 1 až přibližně 4 atomy chloru; a R' znamená atom chloru nebo skupinu -OR obsahující 1 až 4 atomy uhlíku. Vhodné organosilany mohou obsahovat různé skupiny R'. Směsi organosilanů mohou být též použity. Mezi výhodné organosilany patří trimethylchlorsilan, trimethylthoxysilan, dimethyldichlorsilan, tetraethoxysilan a hexamethyldisiloxan.

25

V tomto stupni zpracování rozpustné složky obsahující hořčík se složka halogenidu titaničitého a organosilanová složka kontaktují v takových množstvích, že atomární poměr hořčíku k titanu je přinejmenším přibližně 0,3:1 a ve výhodném provedení od přibližně 0,4:1 do přibližně 20:1 a ve výhodnějším provedení od přibližně 0,5:1 do přibližně 3:1. Atomární poměr křemíku k titanu se typicky pohybuje od přibližně 0,1:1 do přibližně 2,0:1 ve výhodném provedení od přibližně 0,3:1 do přibližně 1:1.

30

Obecně, v souladu s vynálezem, se částice vysrážené ve stupni B zpracují pomocí sloučeniny přechodového kovu a elektron donoru. Mezi vhodné sloučeniny přechodového kovu, které mohou být použity pro tyto účely, patří sloučeniny charakterizované obecným vzorcem

35

$T_a Y_b Y_{c-b}$, ve kterém

T_a znamená přechodový kov vybraný ze skupin IVB, VB a VIB periodické soustavy prvků,

40

Y znamená atom kyslíku, skupinu OR' nebo NR', ve které každý ze substituentů R' znamená nezávisle atom vodíku nebo uhlovodíkovou skupinu o 1 až 20 atomech uhlíku;

X znamená atom halogenu, ve výhodném provedení atom chloru nebo bromu;

45

c má hodnotu odpovídající mocenství přechodového kovu, T_a ;

b má hodnotu od 0 do 5 s tím, že hodnota $c-b$ je od nejméně 1 do hodnoty mocenství přechodového kovu T_a .

50

Mezi vhodné sloučeniny přechodového kovu patří halogenidové sloučeniny titanu, zirkonia, vanadu a chromu, jako jsou chromylchlorid, oxytrichlorie vanadičny, chlorid zirkoničitý, chlorid vanadičitý atd.

55

Sloučeninami titanu (IV) použitelnými v přípravě katalyzátorů nebo katalytických složek pro využití ve způsobu podle vynálezu jsou halogenidy a halogenalkoholáty titanu, obsahující od přibližně 1 do přibližně 20 atomů uhlíku na alkoholátovou skupinu, jako jsou methoxylová,

ethoxylová, butoxylová, hexoxylová, fenoxyllová, dekoxylová, naftoxylová, dodekaxylová a eikosoxylová skupina. V případě potřeby mohou být použity směsi titaničitých sloučenin. Výhodnými sloučeninami titanu jsou halogenidy a halogenalkoholáty obsahující 1 až 8 atomů uhlíku na alkoholátovou skupinu. Příkladem těchto sloučenin jsou TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$,
 5 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}_2$,
 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$,
 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Br}$ a $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$. Halogenidy titaničité a obzvláště TiCl_4 , jsou nejvýhodnější z hlediska dosažení maximální aktivity a stereospecifity.

10 Organickými elektron donory použitelnými v přípravě stereospecifických nosičových katalytických složek využitelných ve způsobu podle vynálezu jsou organické sloučeniny obsahující kyslík, dusík, síru a/nebo fosfor. Mezi tyto sloučeniny patří organické kyseliny, anhydridy organických kyselin, estery organických kyselin, alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, aminy, aminoxidy, amidy, thioly, různé estery kyseliny fosforité a amidy kyseliny fosforité a
 15 podobně. Směsi organických elektron donorů mohou být též použity, pokud je to žádoucí.

Specifickými příklady použitelných elektronových donorů obsahujících kyslík jsou organické kyseliny a estery, používané jako modifikátory, jak bylo popsáno výše, alifatické alkoholy, jako je methanol, ethanol, propanoly, butanoly, pentanoly, hexanoly a podobně, alifatické dioly a
 20 trioly, jako je ethylenglykol, propandioly, glycerol, butandioly, butantrioly, pentandioly, pentantrioly, hexandioly, hexantrioly a podobně; aromatické alkoholy, jako je fenol, di-, tri- a tetrahydroxybenzeny, naftoly a dihydroxynaftaleny; aralkylalkoholy, jako je benzylalkohol, fenylethanoly, fenylpropanoly, fenylbutanoly, fenylpentanoly, fenylhexanoly a podobně; alkaryl-
 25 alkoholy, jako jsou kresoly, xyenoly, ethylfenoly, propylfenoly, butylfenoly, pentylfenoly, hexylfenoly a podobně; dialkylethery, jako jsou dimethylether, diethylether, metylethylether, dipropylether, dibutylether, dipentylether, dihexylethery a podobně; alkylvinyl a alkylallylethery, jako jsou methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, a hexylvinylethery a hexylallylethery; alkaryl-
 30 ethery, jako je anisol, fenetol, propylfenylether, butylfenylether, pentylfenylether, hexylfenylether a podobně; arylvinyl- a arylallylethery, jako jsou fenylvinylether a fenylallylether; diarylethery; a cyklické ethery, jako jsou dioxan a trioxan.

Mezi další specifické příklady vhodných organických elektron donorů obsahujících kyslík patří aldehydy, jako je formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd, valeraldehyd, kaproaldehyd a podobně, benzaldehyd, toluylaldehyd a alfa-toluylaldehyd; a ketony, jako jsou aceton,
 35 diethylketon, methylethylketon, dipropylketon, dibutylketon, dipentylketon, dihexylketon a podobně, cyklobutanon, cyklopentanon a cyklohexanon, acetofenon, propiofenon, butyrofenon, valerofenon, kaprofenon a podobně a benzofenon.

Mezi specifické příklady použitelných elektron donorů obsahujících dusík patří terciální aminy, ve kterých přinejmenším jedna ze skupin vázaných k atomu dusíku obsahuje přinejmenším dva atomy uhlíku, jako je dimethylethylamin, methyldiethylamin, N,N'-tetramethylethylendiamin, triethylamin, tri-n-butylamin, dimethyl-n-hexylamin, difenylmethylamin, trifenylamin, tritolylamin, difenylbenzylamin, difenylethylamin, diethylfenylamin, bis(diethylamino)benzeny a
 45 podobně; nasycené heterocyklické aminy a jejich deriváty, jako je pyrolidin, piperidin, 2-methylpyrolidin, 2-methylpiperidin, 2,5-dimethylpyrolidin, 2,6-dimethylpiperidin, 2,4,6-trimethylpiperidin, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin a podobně; nenasycené heterocyklické aminy a jejich deriváty, jako jsou pyridin a pyrimidin, pikoliny, lutidiny, kollidiny, ethylpyridiny, diethylpyridiny, triethylpyridiny, benzylpyridiny, methylpyrimidiny, ethylpyrimidiny, benzylpyrimidiny a podobně.

Mezi příklady použitelných elektron donorů obsahujících síru patří thioly, jako je methanthiol, ethanthiol, ethandithiol, propanthioly, butanthioly, butandithioly, hexanthioly a podobně, thioethery, jako jsou ethylthioethan, etylthio-n-butan a podobně; a další thioanalogy shora popsaných organických elektron donorů obsahujících kyslík.
 55

Mezi specifické příklady použitelných organických elektron donorů obsahujících fosfor patří fosforové analogy shora popsaných organických elektron donorů obsahujících dusík, jako jsou ethylthiofosfin, ethyldibutylfosfin, trifenylfosfin a podobně.

5 Mezi příklady použitelných organických elektron donorů obsahujících dva nebo více atomů kyslíku, dusíku, síry a fosforu patří amidy, jako je acetamid, butyramid, kaproamid, benzamid a podobně; aminoalkoholy, jako je ethanolamin, hydroxyaniliny, aminokresoly a podobně; aminoxidy, jako je lutidin-N-oxidy a kollidin-N-oxidy; aminoethery, jako je bis(2-ethoxyethyl)amin; thiokyseliny, jako jsou kyselina trioctová, kyselina thiobutyrová, kyselina thiovalerová, kyselina thiobenzoová a podobně; organosulfonové kyseliny, jako je kyselina methansulfonová, kyselina ethansulfonová, kyselina fenylsulfonová a podobně; různé deriváty kyseliny fosforité, jako jsou trimethylfosfit, tri-n-propylfosfit, trifenylfosfit, tri(ethylthio)fosfit, triamid kyseliny hexamethylenfosforečné a podobně; a fosfinoxidy, jako je trimethylfosfinoxid, trifenylfosfinoxid a podobně.

15 Co se týče chování katalyzátoru a snadnosti přípravy, jsou výhodnými organickými elektron donory z hlediska použití ve způsobu podle vynálezu alkylestery aromatických karboxylových kyselin a halogen-, hydroxy-, oxo-, alkyl-, alkoxy- a/nebo aryloxy-substituovaných aromatických monokarboxylových kyselin, ve kterých alkylová skupina esteru obsahuje od 1 do 20 6 atomů uhlíku. Mezi nimi jsou obzvláště výhodně alkylestery kyseliny benzoové, halogenbenzoové, ftalové, tereftalové a isoftalové, ve kterých alkylová skupina obsahuje od 1 do 6 atomů uhlíku, jako jsou methylester kyseliny benzoové, methylester kyseliny brombenzoové, ethylester kyseliny benzoové, ethylester kyseliny chlorbenzoové, ethylester kyseliny brombenzoové, butylester kyseliny benzoové, isobutylester kyseliny benzoové, diisobutylester kyseliny ftalové, 25 hexylester kyseliny benzoové a cyklohexylester kyseliny benzoové. Nejlepších výsledků se dosáhne při použití diesterů.

Ve stupni C reagují částice vytvořené ve stupni B, složka přechodového kovu, a organická elektron donorová složka při teplotách v rozmezí od přibližně -10°C do přibližně 170°C , 30 obecně během periody od několika minut do několika hodin, a kontaktují se v takových množstvích, že atomární poměr přechodového kovu k hořčíku v částicích (vytvořeno jako hořčík ve sloučenině hořčíku, ze které se vytvoří složka obsahující hořčík) je nejméně přibližně 0,5:1. Ve výhodném provedení se tento poměr pohybuje od přibližně 0,5:1 do přibližně 20:1. Je možno použít vyššího množství přechodového kovu bez negativního ovlivnění funkce katalyzátoru, ale 35 obecně není potřeba překračovat poměr přechodového kovu k hořčíku přibližně 20:1, jelikož během přípravy se k produktu váže pouze část přechodového kovu. Ve výhodnějším provedení se poměr titanu k hořčíku pohybuje v rozmezí od přibližně 2:1 do přibližně 15:1, čímž je zajištěno, že katalytická složka obsahuje dostatečné množství titanu pro dosažení dobré aktivity bez toho, že by se zbytečně znehodnocovalo určité množství sloučeniny titanu během přípravy.

40 Elektron donorová složka se použije v množství v rozmezí od přibližně 1,0 molu na gramatom přechodového kovu ve sloučenině přechodového kovu, a ve výhodném provedení od přibližně 0,001 do přibližně 0,6 molu na gramatom titanu ve sloučenině přechodového kovu. Nejlepších výsledků se dosáhne, když se tento poměr pohybuje v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,3 45 molu na gramatom titanu. Atomární poměr kovu ve složce alkylu kovu II. nebo III.A skupiny periodické soustavy prvků ke kovu ve složce magneziumhydrokarbylkarbonátu (hydrokarbyl=uhlovodíkový zbytek) se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,001:1 do přibližně 1:1. Ve výhodném provedení se tento poměr pohybuje v rozmezí od přibližně 0,005:1 do přibližně 0,5:1, kdy je dosahováno nejlepší funkce katalyzátoru.

50 Je výhodné, aby elektron donorová sloučenina a sloučenina přechodového kovu byla kontaktována s vysráženými pevnými částicemi v přítomnosti inertního uhlovodíkového nebo halogenovaného ředidla, i když může být použito i jiného vhodného postupu. Vhodnými ředidly jsou ty sloučeniny, které byly uvedeny výše jako vhodná ředidla ve stupních A nebo B a která

jsou v podstatě inertní vůči použitým složkám a jsou kapalná při použitých teplotách nebo mohou být udržována v kapalném stavu při použití zvýšených tlaků.

5 Ve velice výhodném provedení vynálezu se částice vysrážené ve stupni B před provedením stupně C opět srážejí z roztoku obsahujícího cyklický ether a potom se opět vyrážené částice zpracovávají ve stupni C pomocí sloučeniny přechodového kovu a elektron donoru.

10 Při typickém postupu opět srážení se částice vysrážené ve stupni B zcela rozpustí v cyklickém etheru a potom se nechají vysrážet za tvorby částic o jednotné velikosti. Výhodným etherem je tetrahydrofuran, i když je možno použít i jiných vhodných cyklických etherů, jako je tetrahydropyran a 2-methyltetrahydrofuran, které rozpouštějí částice vytvořené ve stupni B. Je možno též použít thioethery, jako jsou tetrahydrothiofen a podobně. V některých případech, jako při použití 2,2,5,5-tetrahydrofuranu a tetrahydropyran-2-methanolu, dochází k opětovnému
15 vysrážení po zahřátí na přibližně 130 °C až 185 °C. Je možno použít i dalších látek, které působí stejným způsobem, tj. látky, které mohou rozpustit částice vytvořené ve stupni B a ze kterých mohou být opět vysráženy pevné jednotné částice, jako jsou cyklohexanoxid, cyklohexanon, ethylacetát a fenylacetát. Směsi takových látek mohou být též použity.

20 Vhodným ředidlem, které může být použito v jakémkoliv ze shora uvedených stupňů A, B nebo C nebo ve stupni opětovného srážení, je ředidlo, které je v podstatě inertní k použitým reakčním činidlům a ve výhodném provedení je při použití teplotě kapalná. Určitý stupeň se může provádět též při zvýšeném tlaku, při kterém mohou být níže vřoucí ředidla použita i při zvýšené teplotě. Typickými vhodnými ředidly jsou aromatické nebo substituované aromatické kapaliny, i když je možno použít i jiných uhlovodíkových kapalin. Jako vhodné byly nalezeny aromatické
25 uhlovodíky, jako je toluen, a substituované aromatické uhlovodíky. Obzvláště výhodným ředidlem je halogenovaný aromatický uhlovodík, jako je chlorbenzen nebo směs halogenovaných aromatických uhlovodíků, jako je chlorbenzen a halogenovaných aromatických uhlovodíků, jako je chlorbenzen a halogenovaných alifatických uhlovodíků, jako je dichlorethan. Použité jsou též výše vřoucí alifatické kapaliny, jako je kerosen. Je možno použít též směsi ředidel. Použitelnou
30 látkou je například komerční produkt Isopar G, což je směsný isoparafinický uhlovodík o průměrném počtu atomů uhlíku 10, s teplotou varu 156 až 176 °C. Mezi další příklady použitelných ředidel patří alkany, jako je hexan, cyklohexan, ethylcyklohexan, heptan, oktan, jako je hexan, cyklohexan, ethylcyklohexan, heptan, oktan, nonan, dekan, undekan, ethylcyklohexan, heptan, oktan, nonan, dekan, undekan a podobně; halogenalkany, jako je 1,2-dichlorethan, 1,1,2-trichlorethan, tetrachlormethan a podobně; aromatické uhlovodíky, jako je benzen, toluen, xyleny a ethylbenzen; a halogenované a hydrogenované aromatické uhlovodíky, jako je chlorbenzen a o-dichlorbenzen.

40 Každý ze shora uvedených stupňů přípravy A, B a C a stupeň opětovného srážení se provádí v podstatě v nepřítomnosti vody, kyslíku, oxidu uhelnatého a dalších cizích látek, které by mohly nepříznivě ovlivnit funkci katalyzátoru nebo katalytických složek používaných ve způsobu podle vynálezu. Tyto látky se výhodně vyloučí provedením předběžného zpracování v přítomnosti inertního plynu, jako dusík nebo argon, nebo pomocí jiného vhodného prostředku. Případně mohou být všechny části postupu provedeny v přítomnosti jednoho nebo více alfa-olefinů, které
45 – pokud jsou zaváděny do systému přípravy v plynné formě – mohou sloužit pro vyloučení katalytických jedů. Přítomnost jednoho nebo více alfa-olefinů může mít též za následek zlepšenou stereospecifitu. Mezi použitelné alfa-olefiny patří ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen a jejich směsi. Každý z použitých alfa-olefinů musí mít pochopitelně relativně vysokou čistotu – musí se jednat o typ pro polymerizaci nebo o vyšší
50 čistotě. Mezi další opatření pro vyloučení katalytických jedů patří čištění všech ředidel, která mají být použita, například průchodem přes molekulová síta a/nebo silikagel, a vysušení a/nebo zahřátí reakčních činidel.

55 Jako výsledek shora uvedeného postupu přípravy se získá od stupně C reakční produkt, který může být použit jako katalyzátor nebo katalytická složka. Před tímto použitím se doporučuje

kompletně odstranit výchozí sloučeniny z pevného reakčního produktu stupně C. Výhodně se toho dosáhne promytím pevných podílů ze stupně C po separaci z jakéhokoliv ředidla použitého v postupu přípravy, pomocí vhodného rozpouštědla, jako je kapalný uhlovodík nebo chlorovaný uhlovodík, ve výhodném provedení během krátké doby po dokončení přípravy, jelikož při delším styku mezi katalytickou složkou a nezreagovanými výchozími látkami by mohlo dojít k negativnímu ovlivnění funkce katalytické složky.

I když to není nutné, může být pevný reakční produkt připravený ve stupni C kontaktován před polymerizací s přinejmenším jednou kapalnou Lewisovou kyselinou. Takové Lewisovy kyseliny použitelné ve způsobu podle vynálezu jsou kapalné při teplotě použití a mají dostatečně vysokou kyselost na to, aby odstranily nečistoty, jako jsou nezreagované výchozí látky a nedostatečně vázané sloučeniny, z povrchu pevného reakčního produktu ze stupně C. Výhodnými Lewisovými kyselinami jsou halogenidy kovů III.–V. skupiny periodické soustavy prvků, které jsou kapalné při teplotách až do přibližně 170 °C. Specifické příklady takových sloučenin zahrnují BCl_3 , AlB_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PCl_3 a SbCl_5 . Výhodnými Lewisovými kyselinami jsou TiCl_4 a SiCl_4 . Směsi Lewisových kyselin mohou být též použity. Tyto Lewisovy kyseliny mohou být použity v kompatibilním ředidle.

I když to není nutné, může být pevný reakční produkt ze stupně C promyt inertním kapalným uhlovodíkem nebo halogenovaným uhlovodíkem před tím, že se kontaktuje s Lewisovou kyselinou. Pokud se takové promývání provádí, je výhodné v podstatě odstranit inertní kapalinu před kontaktováním promytých pevných podílů s Lewisovou kyselinou.

I když není chemická struktura katalyzátoru nebo katalytické složky, použitých ve způsobu podle vynálezu, přesně známá, obsahují složky obecně od přibližně 1 do přibližně 6 % hmotnostních titanu, od přibližně 10 do přibližně 25 % hmotnostních hořčíku a od přibližně 45 do přibližně 65 % hmotnostních halogenu. Ve výhodném provedení obsahují katalytické složky použité ve způsobu podle vynálezu od přibližně 2,0 do přibližně 4 % hmotnostních titanu, od přibližně 15 do přibližně 21 % hmotnostních hořčíku a od přibližně 55 do přibližně 65 % hmotnostních chloru.

Vynález je dále ilustrován, nikoliv však limitován, následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 – 38

Pevný katalyzátor použitý ve všech příkladech 1 – 37 a ve srovnávacích příkladech A – D byl připraven postupem podle příkladu 17 ve shora uvedeném patentu Spojených států amerických US 4 866 022, autoři Arzoumanidis a kol., s výjimkou toho, že roztok magnezium-hydrokarbylkarbonátu (hydrokarbyl = uhlovodíkový zbytek) byl připraven následujícím postupem.

Směs 153 g ethoxidu hořečnatého, 276 ml 2-ethyl-1-hexanolu a 1100 ml toluenu byla zavedena do reaktoru Buchi o objemu 2 litry, který byl před tím profoukán suchým dusíkem. Směs byla promíchávána při 450 otáčkách za minutu za přetlaku 0,21 MPa oxidu uhličitého a zahřívána na teplotu 93 °C po dobu 3 hodin. Byl získán roztok o celkovém objemu 1530 ml a obsahující 0,1 gremekvivalentu ethoxidu hořečnatého na mililitr roztoku, který byl převeden do láhve o objemu 2 litry. Vysoce aktivním pevným katalyzátorem použitým v příkladu 38 byl komerční katalyzátor TK Catalyst Component (grade 200), výrobce Akzo Chemicals Inc.

Polymerizace propylenu v přítomnosti katalytického systému zahrnujícího jeden z těchto pevných katalyzátorů byly prováděny ve vsázkovém reaktoru o objemu 2 litry, který byl předtím profoukán propylenem. Na začátku byly do dávkovací trubice katalyzátoru pod atmosférou dusíku přidány první roztok triethylaluminia o koncentraci 15 % hmotn. v příslušném množství,

za druhé a separátně 0,1 molární roztok silanu v hexanu, za třetí a separátně 15 miligramů shora uvedeného pevného katalyzátoru a za čtvrté a separátně 3 až 5 mililitrů hexanu. Příslušné množství externího modifikátoru na bázi esteru v roztoku bylo nadávkováno do druhé dávkovací trubice. Dávkovací trubice katalyzátoru byla utěsněna a připojena k vyčištěnému reaktoru. Trubice byla otevřena a její obsah byl vypuštěn do reaktoru společně s přibližně 350 ml hexanu.

Obsah reaktoru byl promícháván a bylo do něj zavedeno příslušné množství vodíku; do reaktoru byl vypuštěn esterový externí modifikátor společně s přibližně 350 mililitry hexanu. Reaktor byl natlakován na přetlak 0,63 MPa propylenem a bylo zahájeno zahřívání jeho obsahu. Když teplota obsahu reaktoru dosáhla 68,3 %, byl reaktor natlakován propylenem na tlak 1,12 MPa a na tomto tlaku byl udržován.

Po žádané časové periodě, měřené od doby kdy reakční teplota dosáhla 71 °C, byla koncentrace vodíku v reaktoru buď

(a) snížena (v příkladech 1 – 11, 18 – 33, 37 a 38 a ve srovnávacích příkladech A – D) odtlakováním reaktoru na tlak přibližně 0,56 až 0,63 MPa a potom opět dotlakováním reaktoru na tlak 1,12 MPa a v reakci se pokračovalo po další žádanou časovou periodu;

(b) zvýšena (v příkladech 12 – 17 a 34 – 36) přidávkem dalšího vodíku do reaktoru a v reakci se pokračovalo po dobu další žádané časové periody.

Polymery byly separovány filtrací suspenze při pokojové teplotě a vysušeny.

Podmínky provedení pokusů podle příkladů 1 – 38 a srovnávacích příkladů A – D jsou uvedeny v tabulkách 1 – 4. Každý z příkladů 1 – 11, 18 – 33, 37 a 38 a srovnávací příklady A – D byly prováděny při snížené koncentraci vodíku z prvního stupně do druhého stupně, kde ve skutečnosti nebyl přidán žádný vodík. V tabulkách 1 – 4 je tudíž pro tyto příklady uveden pouze vodík přidáný v prvním stupni, ale pro všechny ostatní příklady je uvedeno množství vodíku v gramech na gram katalyzátoru v každém stupni.

Tabulka 1

Příklad	Přidaný vodík (g/g katal.)	Poměr časů	Silan	Ester	Al/Si/E/Ti	MPO (LT) (MPa)
A	1,90	100/0	žádný	EPT	300/0/60/1	1516
B	0,95	100/0	DIBDMS	žádný	300/30/0/1	1564
C	1,90	100/0	DIPDMS	žádný	300/30/0/1	2030
D	0,95	100/0	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	1800
1	9,5	33/67	DIPDMS	žádný	300/60/0/1	2040
2	7,6	33/67	DIPDMS	žádný	300/30/0/1	2043
3	15,2	33/67	DTBDMS	žádný	300/60/0/1	2022
4	13,3	33/67	DTBDMS	EPT	300/30/60/1	2276
5	24,6	17/83	DTBDMS	EPT	300/30/60/1	2113
6	13,3	33/67	DTBDMS	EPT	300/30/60/1	2120
7	17,1	33/67	DTBDMS	EPT	300/30/60/1	2145
8	13,3	33/67	DTBDMS	EPT	300/30/60/1	2160
9						2102
10	13,3	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2358
11						2380

35

Tabulka 1 (pokračování)

Příklad	M _w	M _w /M _n	Teplota tání (°C)	ΔH _f (J/g)	% m	MFR	MPO (VT) (MPa)
A	262000	5,4	155,0	86,6	89,7	–	
B	395000	5,2	160,0	92,4	96,9	3,0	
C	–	–	–	–	–	–	
D	441000	6,4	160,3	98,6	95,4	–	
1	257000	8,9	161,0	103,2	98,4	16,5	
2	396000	7,8	161,4	99,5	98,2	7,2	
3	428000	9,8	161,2	102,0	97,5	4,5	
4	283000	9,4	161,1	106,6	98,0	29,7	
5	273000	9,9	161,5	108,7	97,8	18,7	
6	33200	10,7	162,5	110,0	–	10,8	
7	276000	11,8	161,5	110,3	97,9	26,8	
8	350000	11,5	163,2	105,8	97,7	9,6	
9	327000	10,8	162,3	105,8	97,6	11,0	1982
10	201000	7,6	162,0	102,0	97,9	45	
11	210000	7,5	163,9	114,1	98,6	48	2015

5

Tabulka 2

Příklad	Přidaný vodík (g/g katal.)	Poměr časů	Silan	Ester	Al/Si/E/Ti	MPO (LT) (MPa)
12	0/9,5	33/67	DIBDMS	žádný	300/30/0/1	1927
13	0,95/19,0	50/50	DIBDMS	EPT	300/30/60/1	2006
14	0/15,9	33/67	DTBDMS	EPT	300/30/60/1	2025
15	1,9/22,7	33/67	DTBDMS	EPT	300/30/60/1	2025
16	15,2 ⁽¹⁾	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	–
17						2259

10 Poznámka: ⁽¹⁾ Kompozitní vzorek vyrobený za použití 0,47 g H₂/g katalyzátoru pro 60 % polymeru a 0,95 g H₂/g katalyzátoru pro zbylých 40 % polymeru v prvním stupni.

Tabulka 2 (pokračování)

Příklad	M _w	M _w /M _n	Teplota tání (°C)	ΔH _f (J/g)	% m	MFR	MPO (VT) (MPa)
12	332000	10,4	160,0	103,2	97,0	–	
13	306000	9,2	160,6	103,2	–	–	
14	523000	21,8	162,5	110,4	97,9	1,0	
15	330000	11,8	162,7	106,5	97,8	9,1	
16	–	–	160,5	103,7	97,4	10,7	
17	329000	10,2	161,7	105,3		9,1	1871

15

Tabulka 3

Příklad	Přidaný vodík (g/g katal.)	Poměr Časů	Silan	Ester	Al/Si/E/Ti	MPO (LT) (MPa)
18	11,4	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/3/1	1856
19	11,4	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/15/1	1914
20	11,4	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2109
21	11,3	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2168
22	11,4	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/150/1	2327
23	11,4	33/67	DIPDMS	NDMC	300/30/10/1	2105
24	11,4	33/67	DIPDMS	NDMC	300/30/60/1	2346
25	9,5	33/67	DIPDMS	EPV	300/30/60/1	2148
26	11,4	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2043
27	11,4	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2120
28	7,6	27/73	DIPDMS	TBB	300/30/30/1	2068
29	7,6	33/67	DIPDMS	TBB	300/30/60/1	2084
30	7,6	33/67	DIPDMS	TBB	300/60/60/1	2125
31	13,3	33/67	DTBDMS	TBB	300/30/30/1	2165
32	13,3	33/67	DTBDMS	TBB	300/30/60/1	2134
33	15,2	33/67	DTBDMS	TBB	300/60/30/1	2111

5

Tabulka 3 (pokračování)

Příklad	M _w	M _w /M _n	Teplota tání (°C)	ΔH _f (J/g)	% m	MFR	% Ext. (MPa)
18	224000	5,5	160,4	99,1	97,6	30	0,68
19	271000	7,2	161,2	168,3	98,0	17	0,75
20	277000	8,5	160,9	102,0	98,0	20	0,25
21	258000	8,2	161,2	112,0	98,4	–	–
22	207000	6,7	161,7	109,5	98,3	–	–
23	285000	9,5	–	–	–	17	0,61
24	246000	8,2	–	–	–	–	–
25	304000	7,2	161,5	105,3	98,2	11,7	–
26	224000	5,7	161,9	109,1	97,5	23	0,96
27	272000	8,8	–	–	–	16	0,45
28	409000	8,9	162,1	103,2	97,7	6,6	1,03
29	338000	7,8	162,0	103,7	98,2	10,6	1,02
30	334000 ⁽¹⁾	7,9	161,5	106,2	98,2	12,3	0,77
31	353000	10,8	161,7	104,5	97,9	15,2	1,35
32	309000	9,3	160,7	104,9	98,0	15,4	–
33	301000	10,3	162,4	106,2	98,4	22,5	1,25

Poznámka: ⁽¹⁾ MPO (LT) měřeno pro vzorek, který byl kombinací produktů vytvořených opakovanou polymerizací za stejných podmínek

10

Tabulka 4

Příklad	Přidaný vodík (g/g katal.) a/b/c	Poměr časů	Silan	Ester	Al/Si/E/Ti	MPO (LT) (MPa)
34	0,95/7,6/19,0	33/33/33	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2176
35	1,4/11,4/19,0	33/33/33	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2126
36	1,9/7,6/19,0	33/33/33	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2048
37	9,5	33/67	DIPDMS	DNBP	300/60/30/1	2103
38	7,6	33/67	DIPDMS	EPT	300/30/60/1	2133

5 Tabulka 4 (pokračování)

Příklad	M_w	M_w/M_n	Teplota tání (°C)	ΔH_f (J/g)	% m	MFR	% Ext.
34	352000	9,4	161,9	102,4	–		
35	304000	10,0	161,2	98,6	–		
36	243000	8,0	160,8	102,0	98,3		
37	284000	7,9	161,9	107,4	97,2	18	0,05
38	218000	6,3	162,9	103,7	97,6	25	

10 Druhý stupeň v příkladech 34 – 36, ve kterém se používá vodík v relativně vysokých množstvích, se provádí ve dvou krocích nebo podstupních, z nichž oba spadají do shora uvedeného „druhého stupně“ a jsou naznačeny v tabulce 4 písmem „b“ nebo „c“ pod sloupcem „poměr časů“ a „přidaný vodík“. Předcházející nebo první stupeň ve kterém se používá vodík v relativně malých množstvích, se provádí v jednom kroku, který je naznačen v tabulce 4 písmenem „a“ ve stejných sloupcích. Ve všech příkladech 1 – 38 a ve srovnávacích příkladech A – D byla celková doba polymerizace 3 hodiny a procentická část celkového času pro každý 15 stupeň je indikována ve sloupci „poměr časů“.

20 Ve sloupcích „silan“ v tabulkách 1 – 4 znamená DIBDMS diizopropylidimethoxysilan a DTBDMS znamená di-terc.-butylidimethoxysilan. Ve sloupci „ester“ znamená EPT ethylester kyseliny toluylové, NDMC znamená 2,6-dimethylnaftalendikarboxylát, EPV znamená ethylester kyseliny pivalové, TBB znamená terc.-butylester kyseliny benzoové, DNBP znamená di-(n-butyl)ester kyseliny ftalové a MTBB znamená methylester kyseliny 4-terc.-butylbenzoové.

25 Složení katalytického systému je zachyceno v sloupci Al/Si/E/Ti, kde je uveden poměr počtu molů hliníku v kokatalyzátoru v počtu molů silanového externího modifikátoru k počtu molů esterového externího modifikátoru k počtu molů titanu v pevném nosičovém katalyzátoru.

30 V experimentálních výsledcích znamená MPO (LT) modul pružnosti v ohybu v MPa, teplota tání znamená teplotu tání ve °C, ΔH_f znamená skupenské teplo tání v J/g, % m znamená izotakticitu měřenou způsobem popsáným výše a zaznamenanou v procentech, M_w znamená hmotnostní střed molekulových hmotností, distribuce molekulových hmotností je indikována hodnotou M_w/M_n , což je poměr hmotnostního středu molekulových hmotností k číselnému středu molekulových hmotností, MFR znamená index toku taveniny v gramech za 10 minut, MPO (VT) znamená modul pružnosti v ohybu na vstříkovaných tělískách (oproti MPO (LT), kde je modul měřen na lisovaných tělískách), a % Ext znamená procentický podíl celkového polymeru, který se extrahuje 35 během 3 hodinové extrakce ve vroucím hexanu, s výjimkou příkladů 27–32, kde byla použita 6 hodinová extrakce vroucím hexanem. V příkladech 9, 11 a 17 byly experimentální výsledky zaznamenané v tabulkách 1 a 2 získány na vzorcích, které byly granulátem vytvořeným

z kompozitního práškového produktu z předcházejícího příkladu – to znamená z příkladu 8, 10, resp. 16.

5 Ze srovnání výsledků příkladů 12 – 17 a 34 – 38 s výsledky příkladů 1 – 1 a 18 – 33 vyplývá, že předmětu vynálezu je možno dosáhnout bez ohledu na to, zda se stupeň používající vysokou koncentraci vodíku provede před nebo po stupni využívající nízkou koncentraci vodíku. Výsledky příkladů 34 – 36 ilustrují, že vzrůst nebo pokles koncentrace vodíku z prvního stupně do druhého stupně může být dosažen stupňovitě ve dvou nebo více malých změnách v úrovni koncentrace vodíku.

10 Ze srovnání výsledků příkladů 18 – 20 a 25 – 26 vyplývá, že pokud distribuce molekulových hmotností, indikovaná hodnotou M_w/M_n , nedosáhne žádané hodnoty, není možno ani dosáhnout požadovaného stupně tuhosti, indikované hodnotou MPO (LT). Výsledky příkladů 9, 11 a 17 naznačují, že zvýšená tuhost produktů vyrobených způsobem podle vynálezu se uchová i po granulaci, a to jak pro lisovaná, tak pro vstřikovaná tělíska. Výsledky příkladu 38 ilustrují, že zvýšené tuhosti produktu vyrobeného podle vynálezu se dosáhne i při použití jiného vysoce aktivního pevného katalyzátoru použitého v polymeračním katalytickém systému.

20 Nízké hodnoty pro M_w/M_n a MPO (LT) v příkladech 18 a 26 jsou výsledkem nedostatečného snížení množství vodíku z 11,4 g/g katalyzátoru v prvním stupni na 3 g/g katalyzátoru v druhém stupni. Ve všech ostatních případech, kdy bylo množství vodíku ve druhém stupni relativně nižší než v prvním stupni, bylo množství vodíku ve druhém stupni méně než 2 a výhodně méně než 1 g vodíku na g katalyzátoru.

25 Ze shora uvedeného popisu je zjevné, že bylo dosaženo cílů předmětného vynálezu. I když byla popsána pouze určitá provedení, je možno z popisu odvodit provedení další. Tyto alternativy jsou považovány za ekvivalentní a spadají též do rozsahu vynálezu.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

35 1. Způsob výroby homopolymeru propylenu nebo kopolymeru propylenu s až 20 molárními procenty ethylenu o zvýšené tuhosti a s rozšířenou distribucí molekulových hmotností, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se provádí polymerizací propylenu nebo kopolymerizací směsi propylenu s až 20 molárními procenty ethylenu v přítomnosti vysoce aktivního katalytického systému a silanu a v přinejmenším dvou stupních zahrnujících:

40

(a) v jednom stupni výrobu polymeru nebo kopolymeru propylenu o relativně vysokém hmotnostním průměru molekulových hmotností v rozmezí od 350 000 do 4 000 000 a tvořícím nejméně 5 hmotnostních procent z celkového množství výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu; a

45

(b) v dalším stupni, buď před, nebo po stupni (a), výrobu polymeru nebo kopolymeru propylenu o relativně nízkém hmotnostním průměru molekulových hmotností v rozmezí od 50 000 do 340 000 a tvořícím nejméně 10 hmotnostních procent z celkového množství výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu;

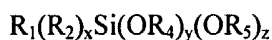
50

přičemž hmotnostní průměr molekulových hmotností výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu je v rozmezí od 150 000 do 1 500 000 a distribuce molekulových hmotností výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu je taková, že M_w/M_n je přinejmenším 6,0;

produkty vyrobené ve stupních (a) a (b) tvoří přinejmenším 50 hmotnostních procent celkového množství výsledného vyrobeného homopolymeru nebo kopolymeru propylenu;

uvedený silan má obecný vzorec

5



ve kterém R_1 a R_2 mají stejný nebo různý význam a každý z nich znamená isopropylovou, isobutylovou, terc.-butylovou, isopentylovou, terc.-pentylovou nebo neopentylovou skupinu
10 nebo skupinu cykloC(R_3)_{2n-1}, ve které

cykloC znamená cyklobutylový, cyklopentylový nebo cyklohexylový cykloalifatický kruh vázaný k atomu křemíku a

15 R_3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 5 atomů uhlíku a je substituentem cykloalifatického kruhu a

n znamená 4, 5 nebo 6, jestliže cykloalifatickým kruhem je cyklobutylová, cyklopentylová, resp. cyklohexylová skupina,

20

R_4 a R_5 mají stejný nebo různý význam a každý znamená methylovou, isopropylovou, sekundární nebo terciární butylovou skupinu a

25 y je 1, 2 nebo 3,
 z je 0 nebo 1,
 $y + z$ je 2 nebo 3, a
 x je $3 - (y + z)$;

30 přinejmenším v jednom ze stupňů (a) a (b) se použije činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti v takovém množství, aby se vyrobil polymer nebo kopolymer propylenu o hmotnostním průměru molekulových hmotností odpovídajícím dané molekulové hmotnosti pro tento stupeň; a

35 uvedený katalytický systém představuje nanosený katalyzátor obsahující pevnou, v uhlovodících nerozpustnou kompozici složky obsahující titan nanesenou na sloučenině obsahující hořčík a kokatalyzátor obsahující alkyl kovu II. nebo III. skupiny periodické soustavy prvků.

40 **2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že polymerizace nebo kopolymerizace se provádí v suspenzní fázi a kapalina suspenze zahrnuje alkan, cykloalkan, alkylaromatický uhlovodík, halogenovaný nebo hydrogenovaný aromatický uhlovodík, parafín o vysoké molekulové hmotnosti nebo jejich směsi.**

45 **3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že polymerizace nebo kopolymerizace se provede v plynné fázi.**

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v každém ze stupňů (a) a (b) probíhá polymerizace nebo kopolymerizace v nejméně jednom reaktoru.

50 **5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že polymerizace nebo kopolymerizace se provádí ve dvou stupních.**

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že polymerizace nebo kopolymerizace se provede ve stupni (b) před polymerizací nebo kopolymerizací ve stupni (a).

7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymerizace nebo kopolymerizace se provede ve stupni (a) před polymerizací nebo kopolymerizací ve stupni (b).
- 5 8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se ve stupni (a) použije činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti.
9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že činidlem pro regulaci molekulové hmotnosti je vodík.
- 10 10. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že činidlo pro regulaci molekulové hmotnosti se použije ve stupni (b).
11. Způsob podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že činidlem pro regulaci molekulové hmotnosti je vodík.
- 15 12. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že v obecném vzorci pro silan z znamená 0, y znamená 2, R₄ znamená methylovou nebo terc.-butylovou skupinu, x znamená 1, a R₁ a R₂ mají stejný nebo různý význam a oba znamenají isopropylovou, isobutylovou, terc.-butylovou, isopentylovou, terc.-pentylovou nebo neopentylovou skupinu.
- 20 13. Způsob podle nároku 12, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uvedený silan se vybere ze skupiny zahrnující diisopropyldimethoxysilan, diisobutyldimethoxysilan, terc.-butyltrimethoxysilan nebo di-terc.-butyldimethoxysilan.
- 25 14. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že katalytický systém dále obsahuje ester organické kyseliny jako externí modifikátor.
- 30 15. Způsob podle nároku 14, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že ester organické kyseliny se vybere ze skupiny zahrnující alkyl-, alicyklické-, alkenyl-, aryl-, alkaryl- nebo aralkyl-, mono-, di- nebo triestery alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin nebo aromatických kyselin substituovaných alkylovou skupinou, atomem halogenu, halogenalkylovou, hydroxylovou, oxoalkylovou, alkoxylovou nebo aryloxy skupinou.

35

Konec dokumentu
