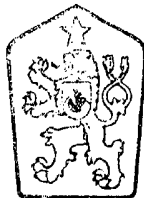


POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200193
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 27 09 76

(21) (PV 6221-76)

(32) [31] [33] Právo přednosti od 21 11 75
(29525 A/75) Itálie

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³

C 08 F 10/06

C 08 F 4/00

(72)

Autor vynálezu

LUCIANI LUCIANO, FERRARA (Itálie), KASHIWA NORIO, IWAKUNI-SKI (Japonsko), BARBÉ PIER CAMILLO, FERRARA (Itálie) a TOYOTA AKINORI, IWAKUNI-SKI (Japonsko)

(73)

Majitel patentu

MONTEDISON S.p.A., MILÁNO (Itálie) a MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD., TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob výroby katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů

1

Tento vynález se týká způsobu výroby katalyzátorů pro polymeraci α -olefinů.

V důsledku vysoké aktivity a stereospecifičnosti katalyzátorů podle vynálezu jsou tyto katalyzátory zvláště vhodné pro výrobu krystalických polymerů z α -olefinů a krystalických kopolymerů z α -olefinů a ethylenu.

Tento vynález se zvláště týká způsobu výroby katalyzátorů, které jsou schopné působit stereospecifickou polymeraci propylenu a jeho směsí s ethylenem. Vyrobený polypropylen má vysoký isotaktický index.

Příklady katalyzátorů vykazujících vysokou aktivitu a stereospecifičnost při polymeraci α -olefinů a polymeraci propylenu jsou zvláště popsány v britském patentu č. 1 387 890 a v německém spisu DOS 2 504 036.

Katalyzátory popsané v britském patentu č. 1 387 890 se obecně vyrábějí reakcí trialkylových sloučenin hliníku, zvláště ve formě komplexů se sloučeninou působící jako donor elektronů, a produktem získaným jemným mletím halogenidu hořečnatého ve směsi s donorem elektronu a halogenovanou sloučeninou titanu. Aktivita těchto katalyzátorů, vyjádřená v gramech polymeru na gram titanu, je dostatečně vysoká, pokud se pracuje v kapalně fázi v nepřítomnosti inertních uhlovodíkových ředidel. Naopak klesá na nedostatečnou hodnotu, co se týče

2

možnosti vyvarovat se čištění polymeru od zbytků katalyzátoru, pokud se polymerace provádí v přítomnosti inertních uhlovodíkových ředidel.

Kromě toho je isotaktický index polymerů získaných s těmito katalyzátory výrazně snížen, jestliže se polymerace provádí v přítomnosti vodíku jako modifikátoru molekulové hmotnosti polymeru.

Katalyzátory podle německého patentu DOS čís. 2 504 036 se vyrábějí reakcí alkylové sloučeniny hliníku s produktem získaným reakcí kapalně sloučeniny titanu se směsí získanou jemným mletím směsí halogenidu hořečnatého s organickým esterem a s organickou sloučeninou křemíku.

Pokud se polymerace provádí v nepřítomnosti vodíku, tyto katalyzátory vykazují vysokou stereospecifičnost, která naopak velmi zřetelně klesá, když se použije vodík jako modifikátoru molekulové hmotnosti.

Jestliže se zkouší zvýšit stereospecifičnost katalyzátoru přidáním sloučeniny působící jako donor elektronů k alkylové sloučenině hliníku, který se používá jako kokatalyzátor, dosáhne se zlepšení isotaktického indexu polymeru, ale aktivita katalyzátoru se značně sníží.

Japonská zveřejněná patentová přihláška SHO 50/126 590 popisuje polymerační katalyzátor

lyzátory, které se dostanou z alkylované sloučeniny hliníku (Al-triethyl) a ze složky katalyzátoru vyrobené mletím směsí chloridu hořečnatého s organickým esterem a následující reakcí umletého produktu s chloridem titaničitým.

Katalyzátory popsané v této patentové přihlášce mají vysokou aktivitu a stereospecificnost při polymeraci propylenu prováděné v nepřítomnosti vodíku, jako modifikátoru molekulové hmotnosti.

Jestliže se polymerace provádí v přítomnosti vodíku, isotaktický index se značně sníží.

Nyní bylo s překvapením objeveno, že je možné vyrobit katalyzátor vhodný pro polymeraci α -olefinů a jejich směsí s ethylenem, který se vyznačuje vysokou stereospecificností také, když se polymerace provádí v přítomnosti vodíku, a je schopný poskytovat vysoké výtěžky polymeru, i když se polymerace provádí v přítomnosti inertního uhlododíku, jako ředidla.

Předmětem vynálezu je způsob výroby katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů, který se vyznačuje tím, že se uvedou do styku tyto výchozí složky:

a) organokovová sloučenina obecného vzorce



kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku;

b) sloučenina působící jako donor elektronů, která je schopna tvořit komplexy s trialkylhliníkem a je vybrána ze skupiny zahrnující estery, ethery, karboxylové kyseliny a amidy karboxylových kyselin, v množství, při kterém 15 až 100 % sloučeniny hliníku se sloučí se sloučeninou působící jako donor elektronů;

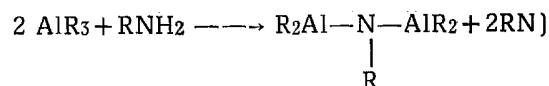
c) pevné složky získané jako reakční produkt z chloridu hořečnatého, kapalného chloridu titaničitého a hydrokarbylové sloučeniny působící jako donor elektronů, která je schopna tvořit komplexy s chloridem hořečnatým a je vybrána ze skupiny zahrnující ethery a estery, při teplotě 20 až 200 °C, přičemž molární poměr sloučeniny působící jako donor elektronů a titanu v tomto produktu je vyšší než 0,2, molární poměr atomů halogenu a titanu činí 10 až 90 a molární poměr hořčíku a sloučeniny působící jako donor elektronů je vyšší než 2, a pevná složka se dále vyznačuje tím, že alespoň 80 procent hmotnostních sloučenin čtyřmocného titanu v ní obsažených je nerozpustných v n-heptanu a alespoň 50 % hmotnostních sloučenin titanu nerozpustných ve vroucím n-heptanu je nerozpustných také v chloridu titaničitém při 80 °C, přičemž plocha povrchu produktu nerozpustného v chloridu titaničitém při 80 °C, stejně jako plocha po-

vrchu složky c) jako takové, je vyšší než 40 m²/g.

Způsob výroby katalyzátoru podle vynálezu se s výhodou provádí tak, že se uvede do styku složka c) s produktem získaným předchozím míšením složky a) se složkou b), přičemž doba tohoto míšení je obecně kratší než 1 hodina.

Vysoce výkonné katalyzátory se mohou dostat také současným míšením složek, tedy stykem složky c) nejprve se složkou a) a potom se složkou b) a naopak. Množství sloučeniny působící jako donor elektronů, používané jako složka b), je s výhodou takové, že molární poměr mezi skupinami donoru elektronů ze sloučeniny působící jako donor elektronů, která se nechala reagovat s organokovovou sloučeninou hliníku, a celkem sloučeniny hliníku je 0,2 až 0,4. To znamená, že 20 až 40 % organokovové sloučeniny hliníku je sloučeno s donorem elektronů.

Jako složka b) se může používat kterákoliv sloučenina působící jako donor elektronů (nebo Lewisova báze), schopná tvořit komplexy z trialkylhliníku, použitým jako složka a), nebo působící substituční reakcí s takovou sloučeninou (jako například v tomto vztahu:



Příklady sloučenin působících jako donor elektronů, použitelné jako složka b), v obecném smyslu zahrnují aminy, amidy, ethery, ketony, nitrily, fosfíny, stibiny, arsiny, fosforamidy, thioethery, thioestery, aldehydy, alkoholáty, amidy a soli organických kyselin s kovy z I. až IV. skupiny periodické tabulky. V případě hlinitých solí mohou tyto soli vznikat in situ reakcí organické kyseliny s organokovovou sloučeninou hliníku použitou jako složka a).

Vhodné organické kyseliny jsou kyseliny aromatické, například kyselina benzoová nebo kyselina p-oxybenzoová.

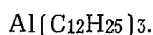
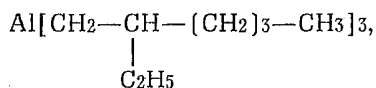
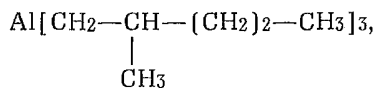
Příklady typických sloučenin jsou triethylamin, N,N'-dimethylpiperazin, diethylether, di-n-butylether, tetrahydrofuran, aceton, acetofenon, benzonitril, tetramethylmočovina, nitrobenzen, butylát lithný, dimethylaminofenyllithium, natriumdimehylamid.

Zvláště zajímavých výsledků s ohledem jak na aktivitu, tak na stereospecificnost katalyzátoru se dosahuje s estery organických a anorganických kyslíkatých kyselin a s ethery, jako je di-n-butylether. Zvláště vhodné estery jsou například alkylestery aromatických kyselin, jako kyseliny benzoové, p-methoxybenzoové nebo p-ethoxybenzoové a p-toluylové, jako je například ethylbenzoát, ethyl-p-methoxybenzoát, methyl-p-toluát, ethyl-p-butoxybenzoát.

Další příklady vhodných esterů jsou diethylkarbonát, triethylborát, ethylpivalát,

ethylnaftoát, ethyl-*o*-chlorbenzoát, ethylacetát, dimethylmaleát, alkyl- nebo arylsilikáty, methylmetakrylát.

Organokovové sloučeniny hliníku vhodné jako složka a) s výhodou obsahují Al-tri-alkylové sloučeniny, jako například triethylhliník, tripropylhliník, triisobutylhliník,



Sloučenina působící jako donor elektronů, přítomná v kombinované formě ve složce c), může být stejná sloučenina jako použitá složka b) nebo to může být odlišná sloučenina. V tomto případě se také může používat kterákoliv sloučenina působící jako donor elektronů schopná tvořit komplexy s halogenidy hořčíku k přípravě složky c). S výhodou se používají estery, ethery a diaminy. Příklady esterů již byly uvedeny jako použitelné složka b) katalyzátoru. Zvláště účinný diamin je N,N,N'-tetramethylethylen-diamin.

Složka c) podle tohoto vynálezu obsahuje s výhodou alespoň na povrchu reakční produkty halogenovaných sloučenin hořčíku vybraných ze skupiny zahrnující chlorid a bromid hořečnatý a halogenované sloučeniny čtyřmocného titanu, zvláště TiCl₄, TiBr₄, Ti-halogenalkoholáty, se sloučeninou působící jako donor elektronů, vybranou ze skupiny organických esterů, a zvláště z esterů aromatických kyselin, jako je kyselina benzoová. Povaha a složení této složky jsou dále vymezeny těmito parametry:

Poměr hořčíku a titanu je v rozmezí mezi 3 a 40, s výhodou mezi 10 a 30, poměr atomů halogenu a titanu je v rozmezí mezi 10 a 90, s výhodou mezi 20 a 80 a poměr molů sloučeniny působící jako donor elektronů a titanu je vyšší než 0,2, a zvláště je v rozmezí mezi 0,4 a 3, s výhodou mezi 1,2 a 3.

Alespoň 80 hmotnostních %, s výhodou 90 hmotnostních % sloučenin titanu obsažených ve složce c) je nerozpustných ve vroucím *n*-heptanu, přičemž více než 50 hmotnostních %, a s výhodou více než 70 hmotnostních % sloučenin titanu nerozpustných ve vroucím heptanu je nerozpustných v chloridu titaničitém při 80 °C.

Plocha povrchu složky c) stejně jako plocha produktu nerozpustného v chloridu titaničitém při 80 °C je obecně větší než 100 m²/g a je zvláště v rozmezí 100 až 200 m²/g.

Složky c) zvláště vhodné pro výrobu velmi aktivních katalyzátorů, které mají současně vysokou stereospecifičnost, se dále vyznačují tím, že nejintenzivnější pásy ve spektru chloridu a bromidu hořečnatého normálního

typu, jak je vymezeno v normách ASTM 3-0854 a 15-836 pro chlorid a bromid, mají omezenou, popřípadě zmenšenou relativní intenzitu a vykazují asymetrické rozšíření, takže se vytvoří světelný útvar vykazující pík intenzity posunutý s ohledem na interplanární vzdálenost *d* pásu maximální intenzity, nebo se spektrum vyznačuje tím, že uvedený pás maximální intenzity není dále přítomen a na jeho místě je světelný útvar, který má pík intenzity posunutý s ohledem na vzdálenost *d* tohoto pásu.

Jak ukazuje chlorid hořečnatý, pík intenzity halogenu je *d* = 0,244 až 0,297 nm.

Obecně složka c) může mít složení % chlorid nebo bromid hořečnatý, přičemž rozdíl do 100 % představuje sloučenina titanu a sloučenina působící jako donor elektronů.

Složka c) však může obsahovat kromě svrchu uvedených složek také netečná pevná plniva v množství dosahujícím až 80 % a více s ohledem na hmotnost složky c). Příklady těchto látek jsou LiCl, CaCO₃, CaCl₂, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇, CaSO₄, AlCl₃, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ a podobně.

Je třeba poznamenat, že pokud se složka c) připravuje v přítomnosti inertních pevných látek, plocha povrchu se obecně zmenšuje.

Zvláště bylo pozorováno, že když složka c) se homogenně smísí s aglomerační látkou, zvláště s kysličníkem boritým nebo chloridem hlinitým a podobně, získaný produkt má specifickou plochu povrchu obecně pod 10 až 20 m²/g.

Výkon katalyzátoru získaného z takto zpracované složky c) je však stále v podstatě přijatelný s ohledem na výtěžek polymeru.

Při výrobě složky c) je možné nanést aktivní komponenty složky c) na inertní nosič, například kysličník křemičitý nebo kysličník hlinitý, který má vysokou porézitu.

V tomto případě halogenované sloučeniny titanu a hořčíku a sloučenina působící jako donor elektronů tvoří menší podíl s ohledem na celkové množství, což dovoluje získat katalyzátory, ve kterých je minimální množství nežádoucích materiálů, jako halogenů.

Je třeba si uvědomit, že poměr hořčíku a titanu ve složce c) je obecně vyšší než 1, avšak je nižší než 1, jestliže se jako plniva použije kysličníku titaničitého nebo podobné sloučeniny titanu, která nereaguje s halogenovou sloučeninou hořčíku.

Sloučenina c) se může vyrábět podle různých metod.

Obecná metoda spočívá v tom, že se vychází ze zvláštní kompozice nebo nosiče obsahujícího halogenid hořčíku a komplex mezi tímto halogenidem hořčíku a sloučeninou působící jako donor elektronů, kde poměr hořčíku a molů sloučeniny působící jako donor elektronů je vyšší než 2, s výhodou v rozmezí 2 až 15, přičemž tato kompo-

zice nebo tento nosič se zpracuje s kapalnou sloučeninou čtyřmocného titanu za podmínek, při kterých se určité množství sloučeniny titanu váže na nosič a potom se oddělí reakční pevný produkt od kapalné fáze za podmínek, při kterých téměř žádné sloučeniny titanu rozpustné ve vroucím n-heptanu a extrahovatelné chloridem titaničitým při 80 °C nezůstane v produktu.

Vlastní charakter nosiče, který se zpracovává s kapalnou sloučeninou titanu, je ten, že poskytuje spektrum s paprsky X, při kterém maximální intenzita pásu náležející spektru halogenidu hořečnatého normálního typu vykazuje zmenšenou relativní intenzitu a přísluší asymetricky rozšíření, takže se vytvoří světelný útvar, kde pík intenzity je posunut s ohledem na pás maximální intenzity nebo pás maximální intenzity není ve spektru a místo toho je přítomen světelný útvar, který má pík intenzity posunut s ohledem na vzdálenost d pásu maxima intenzity.

Nosič, to jest výchozí produkt pro výrobu složky c), se může získat různými postupy. Výhodný postup spočívá v mletí směsí halogenidu hořčíku a zvláště chloridu nebo bromidu hořečnatého se sloučeninou působící jako donor elektronů, přičemž se popřípadě pracuje v přítomnosti sloučeniny titanu a/nebo inertního spolunosiče a/nebo látek podporujících mletí, jako silikonových olejů, až se získají svrchu popsané světelné útvary, které mají pík intenzity posunut s ohledem na maximum intenzity pásu, který se objeví ve spektru s X-paprsky u mletého produktu.

Mletý produkt se potom zpracuje s kapalnou halogenovanou sloučeninou titanu, zvláště s chloridem titaničitým, při takové teplotě (obvykle mezi teplotou místnosti a 200 °C) a za takové časové období, aby se vázalo příslušné množství sloučeniny titanu.

Pevný produkt reakce se potom oddělí od kapalné fáze, například pomocí filtrace, sedimentace a podobně, za takových podmínek teploty a/nebo zředění kapalnou sloučeninou titanu, že v pevném produktu, po extrakci nejprve vroucím n-heptanem a potom chloridem titaničitým při 80 °C, není dále přítomno množství extrahovatelných sloučenin titanu, které by přesahovalo 20 a 50 hmotnostních %.

Další metody přípravy nosiče vhodného pro výrobu složky c) spočívají v reakci bezvodého halogenidu hořečnatého s organickou sloučeninou obsahující aktivní vodík, v inertním uhlovodíku, jako v rozpouštědle, v přítomnosti organického esteru a v následujícím zpracování reakčního produktu s organokovovou sloučeninou hliníku.

Je také možné obrátit pořadí reakcí, to jest zpracovat komplex mezi halogenidem hořečnatým a sloučeninou obsahující aktivní vodík s organokovovou sloučeninou a potom nechat reagovat výsledný produkt s organickým esterem.

Tyto metody výroby jsou ilustrovány ve francouzském patentu čís. 2 283 909.

Takto získaný produkt se promyje inertním uhlovodíkem, jako rozpouštědlem, aby se odstranily stopy volné organokovové sloučeniny, a potom se nechá reagovat s kapalnou sloučeninou titanu, zvláště s chloridem titaničitým, při teplotě v rozmezí 20 až 200 °C. Pevný reakční produkt se oddělí od kapalné fáze za takových filtračních a sedimentačních podmínek, že v pevné složce nezůstane žádný podíl sloučenin titanu, který by byl extrahovatelný vroucím n-heptanem a chloridem titaničitým při 80 °C.

Další metoda výroby nosiče vhodného při přípravě složky c) je ilustrována v německém patentu DOS 2 605 922. V tomto případě se nosič také nechá reagovat s kapalnou sloučeninou titanu a reakční produkt se oddělí od kapalné fáze za takových podmínek, že v pevné složce nezůstane žádný podíl sloučenin titanu, který by byl extrahovatelný vroucím n-heptanem a chloridem titaničitým při 80 °C.

Podle svrchu uvedených metod výroby, pokud se používá halogenidu hořečnatého, je výhodný jak jen možno v bezvodé formě (obsah vody nižší než 1 hmotnostní %), zvláště když se složka katalyzátoru vyrábí mletím.

Pro výrobu složky c) je však možné používat jako výchozí sloučeniny hydratovaného halogenidu hořečnatého, který obsahuje obecně 0,1 až 6 molů vody na 1 mol halogenidu. Kromě toho je možné používat sloučeniny hořčíku obsahující kyslík, jako je MgO, Mg(OH)₂, Mg(OH)Cl, uhličitán hořečnatý, hořečnaté soli organických kyselin, křemičitan hořečnatý, hlinitan hořečnatý, alkoholáty hořečnaté a jejich halogenované deriváty. Organokovové sloučeniny hořčíku obsahující alespoň jednu vazbu Mg-C se mohou též použít. Příkladem takovýchto sloučenin je Grignardovo činidlo a sloučeniny vzorce MgR₂ kde R značí alkylovou, cykloalkylovou nebo arylovou skupinu obsahující až 20 atomů uhlíku. Ve všech těchto příkladech se hořečnatá sloučenina nechá reagovat s chloridem titaničitým v přebytku, přičemž se pracuje s výhodou při bodu varu chloridu titaničitého a pevný produkt se potom oddělí za horka, s výhodou při bodu varu chloridu titaničitého.

Výsledný pevný produkt se zpracuje v suspenzi v inertním uhlovodíku s organickým esterem, zvláště s esterem aromatické kyseliny karboxylové v množství rovném 1 až 20 molům na 1 gramatom titanu obsaženého na nosiči, přičemž se pracuje při teplotách v rozmezí od teploty místnosti do 200 °C.

Tímto způsobem zpracovaný pevný produkt se pečlivě oddělí od nezreagovaného esteru a potom nechá reagovat s kapalnou halogenovou sloučeninou titanu a oddělí od reakční kapalné fáze za podmínek upřesněných svrchu při jiných metodách výroby.

Při všech těchto výrobních metodách je v podstatě důležité, aby alespoň 80 hmotnostních % sloučenin titanu obsažených ve

složce c) bylo nerozpustných ve vroucím n-heptanu a aby méně než 50 % sloučenin titanu nerozpustných ve vroucím heptanu bylo extrahovatelných chloridem titaničitým při 50 °C.

Přítomnost rozpustných sloučenin titanu je na újmu opravdu jak aktivitě, tak stereospecifičnosti katalyzátoru, zvláště když se polymerace provádí v přítomnosti vodíku.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu se s výhodou používají k polymeraci α -olefinů, které obsahují alespoň 3 atomy uhlíku, a zvláště k výrobě krystalických polymerů a kopolymerů propylenu. Mohou se používat také při polymeraci ethylenu, v kterémžto případě může chybět složka b). Bylo objeveno, že je možné použít jako složky katalyzátorů, které mají dobré vlastnosti, také složky c), ve které je mocenství čtyřmocného titanu sníženo na hodnotu menší než 4 zpracováním s redukčními činidly před stykem složky c) se složkou a). Vhodná redukční činidla jsou organokovové sloučeniny hliníku, kovový hliník a vodík.

Polymerace se provádí podle obvyklých metod, pracuje se v kapalně fázi, buď v přítomnosti, nebo v nepřítomnosti inertního uhlovodíku jako ředidla, například hexanu, heptanu, cyklohexanu a podobně nebo v plynné fázi.

Polymerační teplota je obyčejně mezi 0 a 150 °C, s výhodou mezi 40 a 90 °C. Pracuje se při atmosférickém tlaku nebo při tlaku vyšším.

Vyrábějí-li se krystalické kopolymery propylenu, je výhodné polymerovat propylen, až se získá homopolymer v množství 60 až 90 % z celkové směsi a po tomto stupni provést alespoň jeden polymerační stupeň se směsí propylenu a ethylenu nebo se samotným ethylenem, tak, že obsah polymerovaného ethylenu může být v rozmezí 5 až 30 procent, počítáno na hmotnost konečné směsi. Směs propylenu a ethylenu se může také polymerovat, aby se získal kopolymer obsahující nejvýše 5 hmotnostních % ethylenu.

Následující příklady se uvádějí pro lepší ilustraci tohoto vynálezu.

Příklady 1 až 11 a porovnávací příklady 1 a 2

A) Mletí

Bezvodý chlorid hořečnatý (obsahující méně než 1 hmotnostní % vody), ethylbenzoát (EB) a popřípadě silikonový olej se společně mohou ve dvojitém vibračním mlýně typu VIBRATOM, vyráběným N. V. TEMA'S, Gravenhage (Nizozemsko), který má celkový objem 1 nebo 6 litrů a obsahuje vždy 3 nebo 18 kg nerezových ocelových kuliček o průměru 16 mm.

Mletí se účelně provádí při koeficientu plnění rovném 135 g/l celkového objemu (vakuum) při teplotě uvnitř mlýna přibližně 40 °C a při době mletí lišící se pokus od pokusu a činící 50 až 100 hodin.

Plnění mlýna produktem, který se má mlít, a potom jemné umletí a vyprazdňování společně umletého produktu z mlýna se provádí v dusíkové atmosféře.

V příkladu 10 se mletí provádí v rotačním mlýně o kapacitě 1 litr, který obsahuje 120 nerezových ocelových kuliček, průměru 15,8 mm, a otáčí se rychlostí 50 ot./min.

V dále uvedené tabulce 1 jsou pro různé pokusy uvedeny údaje týkající se druhu a množství mletého produktu, podmínek při mletí a vlastností produktu, který se získal.

B) Zpracování s chloridem titaničitým

15 až 50 g dávka společně umletého produktu se přemístí vždy pod dusíkovou atmosférou do 500 ml reaktoru, ve kterém se uvede do styku s přebytkem chloridu titaničitého. Zpracování s chloridem titaničitým se provádí při teplotě 80 až 135 °C 2 hodiny, načež se přebytek chloridu titaničitého a rozpustné produkty odfiltrují při teplotě uvedené v tabulce 1. Potom se provede alespoň dvojnásobné promytí vroucím hexanem.

Výsledný pevný produkt se suší v dusíkové atmosféře a jeho část se analyzuje, aby se stanovil procentuální obsah titanu a chloru.

Údaje týkající se výrobních podmínek používaných při různých pokusech během zpracování s chloridem titaničitým, stejně jako parametry takto získaných pevných produktů, jsou uvedeny též v tabulce 1.

Tabulka 1

Výroba katalyzátoru na nosiči

	Příklady:	1	2	3
Mletí	Měrná jednotka			
Objem vibračního mlýna	l	6	6	6
Objem rotačního mlýna	l			
Množství $MgCl_2$	g	530	651,5	651,5
Množství EB	g	280	158,5	158,5
Molární poměr $MgCl_2/EB$		3/1	6,5/1	6,5/1
Typ a množství silikonového oleje	g			
Množství $TiCl_4$	g			
Množství B_2O_3	g			
Doba mletí	h	100	50	50
Vlastnosti mletého produktu				
Spektrum s X-paprsky	(x)		A	A
Zpracování s $TiCl_4$				
Množství $TiCl_4$	g	375	375	375
Množství mletého produktu	g	25	25	25
Množství mletého produktu z porovnávacího příkladu 1	g			
Teplota zpracování	°C	80	80	135
Teplota filtrace	°C	80	80	135
Množství vroucího heptanu k promývání	g			
Vlastnosti produktu zpracovaného s $TiCl_4$				
Elementární analýza: Ti	hmot. %	1,30	1,60	1,80
Elementární analýza: Cl	hmot. %	63,15	65,25	68,80
Plocha povrchu	m^2/g		150	190

(x) Spektrum A znamená spektrum, ve kterém maximum intenzity pásu chloridu hořečnatého, kterému náleží $d=0,256$ nm, vykazuje pokles relativní intenzity a šíří se asymetricky za vzniku světelného útvaru, kde pík intenzity je mezi $d=0,244$ nm a $d=0,297$ nm.

Spektrum B znamená spektrum, kde svrchu uvedené maximum intenzity pásu chybí a na jeho místě je světelný útvar, který má pík intenzity posunut s ohledem na tento pás a je mezi $d=0,244$ nm a $d=0,297$ nm

(xx) PDSM 500, PDSM 100 a PDSM 50 jsou polydimethylsiloxany o viskozitě 500, 100 a 50 centistokesů.

Tabulka 1 — pokračování

Mletí	Měrná jednotka	Příklady:		Porovnávací příklad 1
		4	5	
Objem vibračního mlýna	l	6	6	6
Objem rotačního mlýna	l			
Množství MgCl ₂	g	651,5	651,5	651,5
Množství EB	g	158,5	158,5	158,5
Molární poměr MgCl ₂ /EB		6,5/1	6,5/1	6,5/1
Typ a množství silikonového oleje				
Množství TiCl ₄	g			200
Množství B ₂ O ₃	g			
Doba mletí	h	100	100	100
Vlastnosti mletého produktu				
Spektrum s X-paprsky (x)		B	B	B
Zpracování s TiCl ₄				
Množství TiCl ₄	g	375	375	
Množství mletého produktu	g	25	25	
Množství mletého produktu z porovnávacího příkladu 1	g			
Teplota zpracování	°C	80	130	
Teplota filtrace	°C	80	135	
Množství vroucího heptanu k promývání	g			
Vlastnosti produktu zpracovaného s TiCl ₄				
Elementární analýza: Ti	hmot. %	1,95	2,15	5,1
Elementární analýza: Cl	hmot. %	67,30	67,7	61,6
Plocha povrchu	m ² /g	176	185	3
			Porovnávací příklad 2	7
Mletí	Měrná jednotka	6		
Objem vibračního mlýna	l			1
Objem rotačního mlýna	l			
Množství MgCl ₂	g			96,5
Množství EB	g			30,6
Molární poměr MgCl ₂ /EB				5/1
Typ a množství silikonového oleje	g			(xx) PDMS 500/13
Množství TiCl ₄	g			
Množství B ₂ O ₃	g			
Doba mletí	h			100
Vlastnosti mletého produktu				
Spektrum s X-paprsky (x)				
Zpracování s TiCl ₄				
Množství TiCl ₄	g	375		150
Množství mletého produktu	g			18
Množství mletého produktu z porovnávacího příkladu 1	g	25	25	
Teplota zpracování	°C	80		80
Teplota filtrace	°C	80		80

200193

	Příklady:	6	Porovnávací příklad 2	7
	Měrná jednotka			
Množství vroucího heptanu k promývání	g		800	
Vlastnosti produktu zpracovaného s TiCl ₄				
Elementární analýza: Ti	hmot. %	2,6	1,65	1,55
Elementární analýza: Cl	hmot. %		58,4	
Plocha povrchu	m ² /g		4	
	Příklady:	8	9	10
	Měrná jednotka			
Mletí				
Objem vibračního mlýna	l	1	6	
Objem rotačního mlýna	l			1
Množství MgCl ₂	g	96,5	651,5	20
Množství EB	g	30,6	157	6
Molární poměr MgCl ₂ /EB		5/1	6,5/1	5,2/1
Typ a množství silikonového oleje	g	(xx) PDMS 100/13,9		(xx) PDMS 50/3
Množství TiCl ₄				
Množství B ₂ O ₃	g			
Doba mletí	h	100	100	100
Vlastnosti mletého produktu				
Spektrum s X-paprsky				
Zpracování s TiCl ₄				
Množství TiCl ₄	g	375	375	150
Množství mletého produktu	g	25	25	28
Množství mletého produktu z porovnávacího příkladu 1	g			
Teplota zpracování	°C	80	80	80
Teplota filtrace	°C	80	80	80
Množství vroucího heptanu k promývání	g			
Vlastnosti produktu zpracovaného s TiCl ₄				
Elementární analýza: Ti	hmot. %	1,65	2,00	1,1
Elementární analýza: Cl	hmot. %	62,05	62,55	66,1
Plocha povrchu	m ² /g	172		

	Příklady:	11
Mletí	Měrná jednotka	
Objem vibračního mlýna	l	1
Objem rotačního mlýna	l	
Množství $MgCl_2$	g	45
Množství EB	g	10,1
Molární poměr $MgCl_2/EB$		6,8/1
Typ a množství silikonového oleje	g	
Množství $TiCl_4$	g	
Množství B_2O_3	g	54
Doba mletí	h	

	Příklad:	11
Vlastnosti mletého produktu	Měrná jednotka	
Spektrum s X-paprsky (x)		—
Zpracování s $TiCl_4$		
Množství $TiCl_4$	g	135
Množství mletého produktu	g	20
Množství mletého produktu z porovnávacího příkladu 1	g	
Teplota zpracování	°C	80
Teplota filtrace	°C	80
Množství vroucího heptanu k promývání	g	
Vlastnosti produktu zpracovaného s $TiCl_4$		
Elementární analýza: Ti	hmot. %	1,4
Elementární analýza: Cl	hmot. %	3,1
Plocha povrchu	m^2/g	80

Stereospecifičnost a aktivita těchto pevných produktů (složek katalyzátoru) se stanovuje při pokusech polymerace propylenu v uhlovodíku jako v rozpouštědle nebo v kapalném monomeru, při použití kokatalyzátoru, trialkylhliníku, zpracovaného se sloučeninou působící jako donor elektronů.

C) Polymerace v rozpouštědle

Pracuje se v autoklávu o objemu 2500 ml, který je vybaven míchadlem a předem propláchnut dusíkem, při teplotě 60 °C. Polymerace se provádí při 60 °C za přetlaku (C_3^-) 588,882 nebo 980 kPa (udržuje se konstantní příváděním propylenu během polymerace) po dobu 4 nebo 5 hodin.

Uhlovodík, použitý jako rozpouštědlo, je technicky dearomatizovaný a odvodněný (1000 ml) n-heptan (nC_7^+), hexan (C_6^+) nebo heptan (C_7^+). Pracuje se v přítomnosti vodíku, jako modifikátoru molekulové hmotnosti.

Jako trialkylhliník se používá $Al(C_2H_5)_3$ (TEA) nebo $Al(iC_4H_9)_3$ (TIBAL) a p-ethylanisát (PEA) a ethyl-p-toluát (EPT) se používají jako sloučeniny působící jako donor elektronů. Molární poměr trialkylhliníku a donoru elektronů činí 2,74 až 3,14.

V propylenové atmosféře se postupně do autoklávu nadávkuje 870 ml rozpouštědla, část alkyhliníku a donor, který byl v témže rozpouštědle předtím míchán 10 minut, a současně se vnese na nosiči složka katalyzátoru v suspenzi 80 ml rozpouštědla, obsahujícího zbývající podíl alkyhliníku a donoru. Potom se zavádí do autoklávu vodík a propylen, až se dosáhne polymeračního tlaku a teplota vystoupí na požadovanou hodnotu.

Po ukončení polymerace se rozpouštědlo odstraní stripováním s párou a takto získaný polymer se suší v dusíkové atmosféře při teplotě 70 °C.

D) Polymerace v kapalném monomeru

Pracuje se v 30 a 135litrových autoklávech vybavených míchadlem při teplotě 65 °C a přetlaku propylenu 2695 kPa 5 hodin v přítomnosti vodíku (15 N1 a 50 N1), jako modifikátoru molekulové hmotnosti.

Jako trialkylhliníku se použije 12,5 g $Al(C_2H_5)_3$ (pokus v 30litrovém autoklávu) a 36 g $Al(i-C_4H_9)_3$ (pokus ve 135litrovém autoklávu), oba se sloučeninou působící jako donor elektronů, jako s p-ethylanisátem ne-

bo ethyl-p-toluátem, v molárních poměrech 2,2 až 2,74.

Autokláv se postupně naplní propylenovou atmosférou, alkyhlhnikem ve formě 12 hmot. % roztoku v heptanu, kapalným propylenem a donorem.

Autokláv se zahřeje na polymerační teplotu, vnesou se složky katalyzátoru a potom se zavádí vodík.

Po ukončení polymerace se zbývající propylen odpaří a polymer se potom suší v dusíkové atmosféře při teplotě 70 °C.

V obou případech, při polymeraci v roz-

poštědle a v kapalném monomeru, se polymer váží pro výpočet výtěžku s ohledem na titan přítomný v katalyzátoru. Kromě toho se polymer extrahuje vroucím n-heptanem pro stanovení procentuálního množství polymeru nerozpustného ve vroucím n-heptanu.

Zdánlivá hustota a inherentní viskozita (v tetralinu při 135 °C) takto získaného polymeru se také stanovují.

Následující tabulka 2 uvádí údaje týkající se různých polymeračních pokusů a vlastností takto získaných polymerů.

Tabulka 2

Výsledky polymerace propylenu

		Měrná jednotka		
Složka katalyzátoru				
Příklad v tabulce 1		1	1	2
Množství katalyzátoru	mg	80	450	70
Množství Ti	hmot. %	1,30		1,60
Množství Cl	hmot. %	63,15		65,25
Polymerační pokus				
Objem autoklávu	l	2,5	30	2,5
Polymerační prostředí a objem	ml	nC ₇ ⁺ /1000	C ₃ ⁻ /23 000	nC ₇ ⁺ /1000
Přetlak C ₃ ⁻	kPa	588	2695	588
Teplota polymerizace	°C	60	65	60
Doba polymerizace	h	4	5	4
Typ Al-alkylu		TEA	TEA	TEA
Množství Al-alkylu	g	1,135	12,5	1,135
Typ donoru		PEA	PEA	PEA
Molární poměr Al-alkyl/donor		3,14	2,74	3,14
Množství vodíku	N ml	110	15 000	110
Výsledky polymeračních pokusů				
Výtěžek	g polymer/g Ti	113 500	274 000	103 000
Isotaktický index	%	94,0	94,5	93,5
Vlastnosti získaného polymeru				
Zdánlivá hustota polymeru	kg/l	0,47	0,45	0,44
Limitní viskozitní číslo	dl/g	1,6	2,3	1,8

Měrná
jednotka

Složka katalyzátoru				
Příklad v tabulce 1		3	4	4
Množství katalyzátoru	mg	127	66	310
Množství Ti	hmot. %	1,80	1,95	
Množství Cl	hmot. %	68,0	67,30	
Polymerační pokus				
Objem autoklávu	l	2,5	2,5	30
Polymerizační prostředí a objem	ml	nC ₇ ⁺ /1000	nC ₇ ⁺ /1000	C ₃ ⁻ /23 000
Přetlak C ₃ ⁻	kPa	588	588	2695
Teplota polymerizace	°C	60	60	65
Doba polymerace	h	4	4	5
Typ Al-alkylu		TEA	TEA	TEA
Množství Al-alkylu	g	1,135	1,135	12,5
Typ donoru		PEA	PEA	PEA
Molární poměr Al-alkyl/donor		3,14	3,14	2,74
Množství vodíku	N ml	110	110	15 000
Výsledky polymeračních pokusů				
Výtěžek	g polymer/g Ti	107 000	155 000	324 000
Isotaktický index	%	91,5	93,0	93,5
Vlastnosti získaného polymeru				
Zdánlivá hustota polymeru	kg/l	0,48	0,48	0,50
Limitní viskozitní číslo	dl/g	2,0	1,8	2,1

Měrná
jednotka

Složka katalyzátoru				
Příklad v tabulce 1		5	6	7
Množství katalyzátoru	mg	82	72	110
Množství Ti	hmot. %	2,15	2,6	1,55
Množství Cl	hmot. %	67,7		
Polymerační pokus				
Objem autoklávu	l	2,5	2,5	2,5
Polymerační prostředí a objem	ml	nC ₇ ⁺ /1000	nC ₇ ⁺ /1000	nC ₇ ⁺ /1000
Přetlak C ₃ ⁻	kPa	588	588	588
Teplota polymerizace	°C	60	60	60
Doba polymerizace	h	4	4	4
Typ Al-alkylu		TEA	TEA	TEA
Množství Al-alkylu	g	1,135	1,135	1,135
Typ donoru		PEA	PEA	PEA
Molární poměr Al-alkyl/donor		3,14	3,14	3,14
Množství vodíku	N ml	110	110	110
Výsledky polymeračních pokusů				
Výtěžek	g polymer/g Ti	174 000	164 500	123 000
Isotaktický index	%	90,5	91,5	94
Vlastnosti získaného polymeru				
Zdánlivá hustota polymeru	kg/l	0,43	0,48	0,49
Limitní viskozitní číslo	dl/g	2,0	1,8	

		Měrná jednotka		
Složka katalyzátoru				
Příklad v tabulce 1		11	Porovnávací příklad 1	Porovnávací příklad 2
Množství katalyzátoru	mg	100	105	105
Množství Ti	hmot. %	1,3	5,7	1,65
Množství Cl	hmot. %	31	61,0	58,4
Polymerační pokus				
Objem autoklávu	l	2,5	2,5	2,5
Polymerizační prostředí a objem	ml	C ₆ ⁺ /1000	C ₇ ⁺ /1000	C ₆ ⁺ /1000
Přetlak C ₃ ⁻	kPa	980	822	980
Teplota polymerizace	°C	60	60	60
Doba polymerizace	h	4	5	4
Typ Al-alkylu		TIBA	TEA	TIBA
Množství Al-alkylu	g	1,97	1,00	1,135
Typ donoru		EPT	PEA	EPT
Molární poměr Al-alkyl/donor		3,14	2,9	3,14
Množství vodíku	N ml	190	170	190
Výsledky polymeračních pokusů				
Výtěžek	g polymer/g Ti	290 000	70 000	89 500
Isotaktický index	%	90	90,5	88,5
Vlastnosti získaného polymeru				
Zdánlivá hustota polymeru	kg/l	0,4	0,43	0,28
Limitní viskozitní číslo	dl/g		1,9	

Příklad 12

Bezvodý chlorid hořečnatý (obsahující méně než 1 hmotnostní % vody) se společně mele se sloučeninami působícími jako donor elektronů, uvedenými v tabulce 3, za podmínek použitých v příkladu 4. Mletý produkt se potom zpracuje s chloridem titaničitým za podmínek z příkladu 4. Reakční produkt

takto získaný má obsah chloru a titanu uvedený v tabulce 3.

Svrchu uvedené katalyzátory se použijí při zkouškách polymerace za podmínek popsaných v příkladu 8, s jedinou odchylkou v tom, že tlak 1 propylenu činí 628 kPa.

Údaje týkající se výtěžku polymeru a isotaktického indexu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Donor elektronů	EPT	PEA	MB	MMA	NBE
Hmotnostní % Ti	1,3	1,75	1,8	2,0	2,1
Hmotnostní % Cl	59,8	60,9	61	62	63,9
Výtěžek [g polymer/g Ti]	250 000	183 000	170 000	167 000	185 000
Isotaktický index	92	93	94	94,5	92

EPT = ethyl-p-toluát
 PEA = p-ethylanisát
 MB = methylbenzoát
 MMA = methylmetakrylát
 NBE = di(n-butyl)ether

Příklad 13

Do láhve opatřené míchadlem se vnese 500 ml petroleje. Poté se zavádí propylen rychlostí 30 l/h 1 hodinu, aby se vypudil vzduch a vlhkost.

Do láhve se při teplotě místnosti vnese 2,5 mmolu triethylhliníku a 0,884 mmolu sloučeniny působící jako donor elektronů, které jsou uvedeny v tabulce 4. Po 5 minutách se vnese složka katalyzátoru vyrobená podle příkladu 7, která se odlišuje pouze tím, že se použil silikonový olej o viskozitě 20 centistokesů při 20 °C. Molární poměr hliníku a titanu v katalyzátoru činí 25.

Směs se zahřeje na 60 °C. Propylen se polymeruje 1 hodinu při atmosférickém tlaku a zavádí se takovou rychlostí, že se

udržuje během polymerace kontinuální tlak. Potom se propylen odstraní dusíkem a reakční směs se ochladí na teplotu místnosti. Pevný produkt se odfiltruje, dvakrát promyje methanolem a potom suší při 70 °C.

Rozpusťný polymer se získá odpařením petrolejové vrstvy ve filtrátu. Údaje týkající se výtěžku a celkového isotaktického indexu polymeru jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Donor elektronů	BA	POBA	AAC	BAA	NBE
Výtěžek (g polymer/g Ti)	47 900	43 140	40 430	41 900	31 500
Isotaktický index (na celek)	75,6	89,2	80,3	73,9	92,1

BA = kyselina benzoová,
POBA = kyselina p-oxybenzoová
AAC = kyselina α -aminoocetová
BAA = amid kyseliny benzoové
NBE = di(n-butyl)ether

Elementární analýza produktu poskytne tyto výsledky:

Ti	3,60 hmotnostního %
Cl	58,0 hmotnostních %

Příklad 14

10 g katalyzátoru vyrobeného podle příkladu 13, který obsahuje 2,1 hmotnostního procenta titanu se suspenduje ve 150 ml petroleje. 2,2 mmolů diethylaluminiumchloridu zředěného petrolejem se přidá při teplotě místnosti a potom se přidá 2,2 mmolů ethylbenzoátu a směs se míchá 1 hodinu. Pevný produkt se odfiltruje, promyje hexanem a suší ve vakuu.

Do autoklávu o objemu 2 litry, který obsahuje 750 ml n-hexanu a 3,75 mmolu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ předem smíšeného s 1,25 mmolu methyl-p-toluátu, se vnese suchý produkt v množství odpovídajícím 0,03 mmolu/l titanu.

Polymerační zkouška se provádí 4 hodiny při 60 °C za tlaku propyleny 882 kPa a v přítomnosti 400 N litrů vodíku.

Po odstranění pevné látky filtrací a sušením se dostane 225,9 g prášku, který má isotaktický index 94,2.

Z filtrátu se dostane 5,9 g polymeru rozpustného v n-hexanu.

Příklad 15

Na 10 g chloridu hořečnatého obsahujícího méně než 1 hmotnostní % vody a suspendovaného ve 100 ml petroleje se působí 18,4 ml ethylalkoholu při 20 °C 2 hodiny. Komplex chloridu hořečnatého s ethanolem se nechá reagovat s 2,5 ml 2,6-dimethylfenolu při 20 °C 1 hodinu, s 11,7 ml ethylbenzoátu při 80 °C 1 hodinu a s 22,9 ml $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ při 20 °C 2 hodiny, v pořadí zde uvedeném.

Pevný produkt se odfiltruje, promyje n-hexanem a suší ve vakuu. Na 10 g produktu se působí 100 ml chloridu titaničitého při 100 °C 2 hodiny. Přebytek chloridu titaničitého se odfiltruje a pevný produkt opakovaně promyje n-hexanem a potom suší ve vakuu.

Pro polymerační zkoušku prováděnou za podmínek uvedených v příkladu 14 se použije 31 mg pevného produktu. Po odstranění rozpouštědla filtrací a sušením se dostane 130 gramů polymeru. Isotaktický index tohoto polymeru činí 95,4. Z filtrátu se dostane 30 g polymeru rozpustného v hexanu.

Příklad 16

A) Výroba katalyzátoru

1 kg bezvodého chloridu hořečnatého, 0,23 litru ethylbenzoátu a 0,15 litru polydimethylsiloxanu o viskozitě $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (PDMS 50) se vznese do 100litrového vibračního mlýna, obsahujícího 350 kg nerezových ocelových kuliček o průměru 15 mm, ve kterém se uvádějí do vzájemného styku 120 hodin při 70 °C.

Takto získaný práškový produkt v množství 500 g se suspenduje v 5 litrech chloridu titaničitého a výsledná směs se nechá reagovat při 80 °C 2 hodiny. Po ukončení reakce se výsledný systém filtruje při stejné teplotě, aby se získala pevná složka, která se potom důkladně promyje hexanem, až je prostá chloridu titaničitého.

Výsledná pevná složka obsahuje 2,0 hmotnostní % titanu, 23,0 hmotnostních % hořčíku a 64,0 hmotnostní % chloru, jako atomu, a 10,5 hmotnostního % ethylbenzoátu a má specifickou plochu povrchu 200 m^2/g .

B) Polymerizace

K polymerizaci se použije 4 reaktorů zapojených v sérii, a to reaktorů A, B, D a E, každý o skutečném objemu 190, 120, 140 a 200 litrů, a odpařováku C o skutečném objemu 30 l, instalovaného mezi reaktory B a D.

Reaktor A se plní 0,75 mmolu titanu za hodinu, ve formě suspenze pevného katalyzátoru (CAT) vyrobeného, jako je popsá-

no svrchu, a hexanového roztoku triethylhliníku a ethyl-p-toluátu (EPT) v takovém množství, že molární poměr hliníku a titanu činí 50 a molární poměr hliníku a ethyl-p-toluátu 2,75, přičemž vše dohromady se dává rychle 21 litrů za hodinu, jako celkové množství v hexanu.

Kromě toho se do reaktoru zavádí 7 Nm³/h propylenu a 13 NI/h vodíku, přičemž se v reaktoru udržuje přetlak 686 kPa a polymerační teplota 60 °C.

Výsledný polypropylen má isotaktický index 92,8 % a tavený index 0,36. Vyrábí se v reaktoru A v množství 240 000 g polypropylenu na 1 g titanu.

Suspenze polymeru odváděná z reaktoru A se potom vnáší do reaktoru B, kam se opět dává 4,5 mmolu triethylhliníku za hodinu a 5 NI/h hexanu. Polymerace v reaktoru B probíhá při přetlaku 294 kPa a při polymerační teplotě 60 °C.

Polypropylen o isotaktickém indexu 92,2 procenta a tavném indexu 0,32 se vyrábí v reaktorech A a B dohromady v množství 290 000 g polypropylenu na 1 g titanu.

Suspenze polymeru z reaktoru B se potom vede do odpařovačku C, kde se odstraňuje nezreagovaný monomerní propylen, a dále se zavádí do reaktoru D, kam se dále přivádí 1000 NI/h ethylenu a 80 NI/h vodíku, společně s plynným dusíkem k udržení přetlaku 245 kPa v reaktoru.

Složení plynů, které jsou v reaktoru D, je toto:

vodík	7,3 %
dusík	45,5 %
ethylen	25,8 %
propylen	0,9 %
hexan	20,4 %

Výsledkem polymerace v reaktoru D, která se provádí při polymerační teplotě 60 °C, je polymer o tavném indexu 0,29 a blokové hustotě 0,350. Polymer se získává v množství 27 000 g na 1 g titanu.

Suspenze polymeru odváděná z reaktoru D se potom vnáší do reaktoru E, kam se dále zavádí 1700 NI/h ethylenu, 70 NI/h vodíku, 4,5 mmolů triethylhliníku za hodinu a 10 l/h hexanu.

Polymerace se provádí za přetlaku 196 kPa při polymerační teplotě 60 °C.

Složení plynů, které jsou v reaktoru E, je toto:

vodík	38,2 %
dusík	3,4 %
ethylen	35,6 %
propylen	0,1 %
hexan	22,6 %

Výsledkem polymerace v reaktoru E je polymer o tavném indexu 0,24 a blokové hustotě 0,350, který se vyrábí v množství 24 000 gramů na 1 g titanu. Polymer takto vyrobený obsahuje 17,6 hmotnostního dílu ethylenu na 100 hmotnostních dílů polypropylenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby katalyzátoru pro polymeraci α -olefinů, vyznačující se tím, že se uvedou do styku tyto výchozí složky:

a) organokovová sloučenina hliníku obecného vzorce



kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku;

b) sloučenina působící jako donor elektronů, která je schopna tvořit komplexy s trialkylhliníkem a je vybrána ze skupiny zahrnující estery, ethery, karboxylové kyseliny a amidy karboxylových kyselin, v množství, při kterém 15 až 100 % sloučeniny hliníku se sloučí se sloučeninou působící jako donor elektronů;

c) pevné složky získané jako reakční produkt z chloridu hořčnatého, kapalného

chloridu titaničitého a hydrokarbylové sloučeniny působící jako donor elektronů, která je schopna tvořit komplexy s chloridem hořčnatým a je vybrána ze skupiny zahrnující ethery a estery, při teplotě 20 až 200 °C, přičemž molární poměr sloučeniny působící jako donor elektronů a titanu v tomto produktu je vyšší než 0,2, molární poměr atomů halogenu a titanu činí 10 až 90 a molární poměr hořčíku a sloučeniny působící jako donor elektronů je vyšší než 2, a pevná složka se dále vyznačuje tím, že alespoň 80 % hmotnostních sloučenin čtyřmocného titanu v ní obsažených je nerozpustných v n-heptanu a alespoň 50 % hmotnostních sloučenin titanu nerozpustných ve vroucím n-heptanu je nerozpustných také v chloridu titaničitém při 80 °C, přičemž plocha povrchu produktu nerozpustného v chloridu titaničitém při 80 °C, stejně jako plocha povrchu složky c) jako takové, je vyšší než 40 m²/g.