



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214804
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 08 J 5/18
C 08 F 10/02

(22) Přihlášeno 05 09 79
(21) [PV 6016-79]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 08 08 79
[064399] Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 10 09 81

(45) Vydáno 15 10 84

[72]
Autor vynálezu

MILLER JOHN CLARK, PISCATAWAY, NEW JERSEY, BURNETT
ARCHIBALD LOUIS, WARREN, NEW JERSEY [Sp. st. a.]

[73]
Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK, NEW YORK
[Sp. st. a.]

(54) Způsob výroby extrudátu z rychle tajícího polymeru ethylenu

1

2

Vynález se týká způsobu výroby extrudátu, přednostně ve formě fólie z polymeru ethylenu, který rychle taje ve vytlačovacím stroji a vykazuje pomalé zeslabování při střihovém namáhání, při kterém se uvedený polymer vytlačuje ve vytlačovacím stroji se šnekem o poměru délky k průměru v rozmezí od 15 : 1 do 21 : 1.

Vynález se týká způsobu výroby extrudátu, přednostně ve formě fólie z polyethylenu, který rychle taje ve vytlačovacím stroji a vykazuje pomalé zeslabování při stříhovém namáhání, při kterém se uvedený polymer vytlačuje ve vytlačovacím stroji se šnekem o poměru délky k průměru v rozmezí asi od 15 : 1 do 21 : 1.

Většina průmyslově vyráběného polyethylenu s nízkou hustotou se vyrábí polymerací v tlustostěnných autoklávech nebo v trubkových reaktorech za tlaku až 344 MPa a teploty až 300 °C. Molekulární struktura vysokotlakého polyethylenu s nízkou hustotou je velmi složitá. Permutace v uspořádání jeho jednoduchých stavebních bloků jsou v podstatě nekonečné. Vysokotlaké pryskyřice jsou charakteristické složitou rozvětvenou architekturou s dlouhými postranními řetězci. Tyto dlouhé větve mají výrazný účinek na rheologické vlastnosti taveniny pryskyřice. Vysokotlaké polyethylenové pryskyřice s nízkou hustotou obsahují rovněž spektrum krátkých postranních řetězců, obsahujících obecně 1 až 6 atomů uhlíku, které mají vliv na krystalinitu (hustotu). Distribuce četnosti těchto krátkých větví je taková, že v průměru obsahuje většina řetězců stejný počet větví. Distribuce krátkých postranních řetězců, která je charakteristickou vlastností vysokotlakého polyethylenu s nízkou hustotou může být považována za úzkou.

Polyethylen s nízkou hustotou může vykazovat mnoho dobrých vlastností. Je ohebný a má dobrou rovnováhu mechanických vlastností, jako jsou pevnost v tahu, rázová houževnatost, pevnost v protržení a tržná pevnost. Navíc si podržuje svou pevnost až do relativně nízkých teplot. Některé pryskyřice nekřehnou při teplotách až do -70 °C. Polyethylen s nízkou hustotou má dobrou chemickou odolnost. Je poměrně inertní vůči kyselinám a zásadám a anorganickým roztokům. Je však citlivý vůči uhlovodíkům, halogenovaným uhlovodíkům a olejům a tukům. Polyethylen s nízkou hustotou má vynikající dielektrickou pevnost.

Více než 50 % všeho polyethylenu s nízkou hustotou se zpracovává na fólie. Fólie se používají především v obalové technice, například pro balení masa, zemědělských plodin, mražených potravin, pro výrobu pytlíků na led, sáčků, které lze vařit, pro balení textilních a papírových výrobků a zboží, které se věší na věšáky, pro výrobu vložkových materiálů (například do beden), přepravních pytlů a smršťovacích fólií pro balení palet se zbožím. Velká množství tlustých fólií se spotřebují ve stavebnictví a zemědělství.

Většina fólií z polyethylenu o nízké hustotě se vyrábí vytlačovacím vyfukováním ve formě tzv. hadic či rukávů. Průměr vyráběných hadic je různý. Nejuzší hadice mají průměr 5 cm nebo i méně a slouží pro výrobu pytlíčků a největší hadice mohou

mít průměr až 6 m (když se podélně taková hadice rozřízne, je šířka pásu 12 m).

Polyethylen lze rovněž vyrábět za nízkého až středního tlaku homopolymerací ethyleny nebo kopolymerací ethyleny s různými α -olefiny, za použití heterogenních katalyzátorů na bázi sloučenin přechodových kovů různého mocenství. Tyto pryskyřice obsahují obvykle málo dlouhých postranních řetězců, pokud vůbec nějaké obsahují a jedinými postranními řetězci jsou tedy krátké postranní řetězce. Délka postranních řetězců je závislá na typu komonomeru. Četnost postranních řetězců je závislá na koncentraci komonomeru nebo komonomerů použitých během kopolymerace. Distribuce četnosti postranních řetězců je závislá na druhu katalyzátoru na bázi přechodového kovu, použitého během kopolymerace. Distribuce krátkých postranních řetězců, charakteristická pro polyethylen s nízkou hustotou vyrobený za použití přechodových kovů, jako katalyzátorů, může být velmi široká.

Patentová přihláška USA č. 892 325 podaná 21. 3. 1978 a znovu podaná 27. 7. 1979 pod číslem 014 414 (F. J. Karol a další: Příprava kopolymerů ethyleny v reaktoru s fluidním ložem) uvádí, že kopolymery ethyleny s hustotou 910 až 960 kg/m³, poměr rychlostí toku taveniny (MFR) o hodnotě $32 \leq \text{MFR} \leq 22$, které mají poměrně nízký obsah zbytků katalyzátoru lze vyrobit ve formě granulátu při poměrně vysoké produktivitě tak, že se monomer nebo monomery polymerují nízkotlakým postupem v plynné fázi za použití specifického vysoce účinného komplexního katalyzátoru obsahujícího hořčík a titan, smíšeného s inertním nosičem.

Patentová přihláška USA č. 892 322 podaná 31. 3. 1978 a znovu podaná 16. 2. 1979 pod číslem 012 720 (G. L. Goeke a další: Napuštěný polymerační katalyzátor, způsob jeho přípravy a jeho použití na kopolymeraci ethyleny) uvádí, že kopolymery ethyleny s hustotou 910 až 960 kg/m³, poměrem rychlostí toku taveniny (MFR) o hodnotě $32 \leq \text{MFR} \leq 22$, které mají poměrně nízký obsah zbytků katalyzátoru lze vyrobit ve formě granulátu při poměrně vysoké produktivitě tak, že se monomer nebo monomery polymerují nízkotlakým postupem v plynné fázi za použití specifického vysoce účinného komplexního katalyzátoru obsahujícího hořčík a titan, napuštěného v pórovitém inertním nosiči.

Patentová přihláška USA č. 892 037 podaná 31. 3. 1978 a znovu podaná 27. 2. 1979 pod číslem 014 412 (B. E. Wagner a další: Polymerační katalyzátor, způsob jeho přípravy a jeho použití na homopolymeraci ethyleny) uvádí, že homopolymery ethyleny s hustotou asi 958 až 972 kg/m³ (včetně mezních hodnot a poměrem rychlostí toku taveniny (MFR) o hodnotě $32 \leq \text{MFR} \leq 22$, které mají poměrně nízký obsah zbytků

ků katalyzátoru lze vyrobit ve formě granulátu při poměrně vysoké produktivitě tak, že se ethylen homopolymeryje nízkotlakým postupem v plynné fázi za použití vysoce účinného komplexního katalyzátoru obsahujícího hořčík a titan, smíšeného s inertním nosičem. Granulované polymery, které se takto vyrobí, se hodí pro četné konečné aplikace.

Polymery vyrobené podle těchto patentových přihlášek USA (dále označovaných jako shora uvedené starší americké přihlášky) mají, když se jich použije ve vytlačovacím stroji tu vlastnost, že rychle tají a vykazují pomalé zeslabování při vystavení stříhovému namáhání.

Polymery, jako jsou polymery vyrobené podle citovaných amerických přihlášek za použití komplexních katalyzátorů obsahujících hořčík a titan mají úzkou distribuci molekulových hmotností vyjádřenou poměrem M_w/M_n v hodnotě $2,7 \leq M_w/M_n \leq 3,6$ a přednostně $2,8 \leq M_w/M_n \leq 3,4$.

Rheologické vlastnosti polymerních látek do značné míry závisí na jejich molekulární hmotnosti a distribuci molekulových hmotností. Při vytlačování fólií jsou důležité dva aspekty rheologického chování a to při namáhání stříhem a protahováním. Ve vytlačovacím stroji a vytlačovací hubici podléhá tavenina polymeru silné deformaci v důsledku stříhového namáhání. Při čerpání taveniny šnekem vytlačovacího stroje k hubici a tvarovací hubici se tavenina nalézá v širokém rozmezí rychlostí deformace ve stříhu. Předpokládá se, že při většině postupů pro vytlačování fólií je tavenina vystavena smyku o rychlosti deformace 100 až 5000 s^{-1} . Polymerní taveniny, jak známo vykazují při smykovém namáhání zeslabení, tj. ne-Newtonské tokové vlastnosti. Se zvyšující se rychlostí deformace ve stříhu klesá viskozita (poměr smykového napětí τ k rychlosti deformace ve stříhu $\dot{\gamma}$). Stupeň poklesu viskozity závisí na molekulové hmotnosti, distribuci molekulových hmotností a molekulární konformaci, tj. na dlouhých bočních řetězcích polymerní látky. Krátké postranní řetězce mají nastřihovou viskozitu malý vliv. Vysokotlaké polyethyleny s nízkou hustotou mají obvykle širokou distribuci molekulových hmotností a vykazují zvýšené zeslabování při stříhovém namáhání v rozsahu rychlosti deformace ve stříhu běžné při vytlačování fólií. Pryskyřice s úzkou distribucí molekulových hmotností podle vynálezu vykazují snížené zeslabování při stříhovém namáhání za rychlosti deformace ve stříhu běžných při vytlačování. V důsledku těchto rozdílů vyžadují pryskyřice s úzkou distribucí molekulovým hmotností použití většího množství energie a vyšších tlaků při vytlačování, než vysokotlaké polyethylenové pryskyřice s nízkou hustotou a širokou

distribucí molekulových hmotností, které mají stejnou střední molekulovou hmotnost.

Rheologické vlastnosti polymerních látek se obvykle studují pomocí deformace ve stříhu. Při čistém stříhovém namáhání je rychlostní gradient deformující se pryskyřice kolmý ke směru toku. Tento způsob deformace je experimentálně vhodný, ale neposkytuje důležité informace potřebné pro pochopení reakce materiálu při výrobě fólií.

Tak jako stříhovou viskozitu lze definovat pomocí napětí ve stříhu a rychlosti deformace ve stříhu

$$\eta_{\text{střih}} = \tau_{12}/\dot{\gamma} \quad (1)$$

kde

$\eta_{\text{střih}}$ představuje viskozitu ve stříhu v Pa.s,

τ_{12} představuje stříhové napětí v Pa a

$\dot{\gamma}$ rychlost deformace ve stříhu v s^{-1} , lze viskozitu při protahování definovat pomocí normálního napětí a rychlosti deformace při tahovém namáhání vzorcem 2

$$\eta_{\text{ext}} = \tau_{11}/\dot{\epsilon} \quad (2)$$

kde

η_{ext} představuje viskozitu při protahování v Pa.s,

τ_{11} představuje normální napětí v Pa a

$\dot{\epsilon}$ představuje rychlost deformace při namáhání v tahu v s^{-1} .

Při čistě podélném toku je na rozdíl od toku při smykovém namáhání, rychlostní gradient rovnoběžný se směrem toku. Průmyslové vytlačovací postupy zahrnují jak smykové, tak tahové deformace. Při vytlačování filmů (vytláčováním šterbinou a vyfukováním hadice) mají rheologické vlastnosti pryskyřice při protahování nesmírný význam. Mohou být ve skutečnosti při postupu rozhodující.

Viskozita při protahování se může měřit četnými experimentálními technikami (viz například J. L. White, Report No. 104 of the Polymer Science and Engineering., Univ. of Tenn., Knoxville). Při měření popsaném v těchto polohách se používá metody s konstatním napětím. Měření se provádí na zkušební zařízení pro tahové zkoušky Instron se servoregulací. Konce roztaveného prstence polymeru ponořeného do lázně ze silikonového oleje se odtahují vzrůstající rychlostí podle následujícího vztahu 3

$$L(t) = L_0 \exp(\epsilon t)$$

kde

$L(t)$ je vzdálenost čelistí v čase t

L_0 je počáteční vzdálenost čelistí,

ϵ je rychlost tahové deformace (s^{-1}) — konstanta,

t je čas.

Zatížení při deformaci se měří měničem síly. Viskozita při protahování se vypočítá dělením napětí rychlostí deformace v tahu a určuje se jako funkce posunutí nebo času během deformace (teplota $\sim 150^\circ\text{C}$).

Když se porobí deformaci podle rovnice 3 vysokotlaký polyethylen o nízké hustotě, zjistí se, že viskozita v protahování roste exponenciálně s logaritmem času. Toto chování je znázorněno na obr. 1 pro případ vysokotlakého polyethylenu o nízké hustotě, který má index toku taveniny $0,65\text{ g/10 min}$ a hustotu 922 kg/m^3 . Tato vlastnost se označuje jako tuhnutí taveniny za deformace. Tuhnutí za deformace se zintenzivňuje se zvyšující se rychlostí deformace. V některých případech může tavenina vykazovat neomezený růst napětí.

Polymery ethylenu vyrobené postupy podle shora uvedených amerických přihlášek obvykle nevykazují neomezený růst napětí. Některé pryskyřice s širokou distribucí molekulových hmotností sice tuhnou za deformace, ale jejich viskozita při protahování roste s logaritmem času lineárně (viz obr. 2). Určité pryskyřice s úzkou distribucí molekulových hmotností popsané ve shora uvedených amerických přihláškách vykazují malé tuhnutí za deformace, je-li rychlost deformace malá. Obr. 3 ukazuje, že tuhnutí za deformace se zintenzivňuje při vyšší rychlosti deformace, ale ne do takového stupně, jaký je možno pozorovat u vysokotlakého polyethylenu s nízkou hustotou nebo u kopolymerů ethylenu a uhlovodíků se širokou distribucí molekulových hmotností.

Vysokotlaký polyethylen s nízkou hustotou lze považovat za měkký při stříhovém namáhání a za tuhý při protahování ve srovnání s kopolymerem ethylenu a uhlovodíků s úzkou distribucí molekulových hmotností.

Kopolymery ethylenu a uhlovodíků s úzkou distribucí molekulových hmotností. Kopolymery ethylenu s uhlovodíky o úzké distribuci molekulových hmotností vykazují opačné rheologické vlastnosti. Jsou tuhé při stříhu a měkké při protahování. Pojmy „měkký“ a „tuhý“, jak se jich zde používá se vztahují k relativní velikosti stříhové viskozity a viskozity v protahování při srovnávání rheologie vysokotlakého polyethylenu s nízkou hustotou a polymerů ethylenu s úzkou distribucí molekulových hmotností podle vynálezu.

Vysokotlaký polyethylen s nízkou hustotou se obvykle zpracovává na fólie vytlačováním z taveniny ve vytlačovacím stroji se šnekem, který má poměr délky k průměru větší než $21 : 1$. Při průmyslové výrobě fólií z vysokotlakého polyethylenu s nízkou hustotou má vytlačovací šnek poměr délky k průměru (L/D) $24 : 1$ nebo i větší. Tyto dlouhé vytlačovací šneky používají misicích zařízení pro dosažení maximální rychlosti produkce a přijatelné kvality fólie (homogenního rozložení teplot v tavenině). Když se pro vytlačování taveniny vysokotlakého polyethylenu s nízkou hustotou použije vytlačovacího šneku s poměrem délky k průměru od $15 : 1$ do $21 : 1$, není kvalita fólie přijatelná v důsledku nerovnoměrného rozložení teplot. Kvalita fólie se může zlepšit za použití vytlačovacího šneku o poměru délky k průměru od $15 : 1$ do $21 : 1$ v tom případě, že se vytlačovací šnek chladí. Chlazení vytlačovacího šneku však není z průmyslového hlediska vhodné, poněvadž se jím silně sníží rychlost výroby a zvýší spotřeba energie na kilogram pryskyřice. To lze ilustrovat údaji uvedenými v následující tabulce (pro případ výroby fólií rozfukováním vytlačených hadic):

Tabulka

Vytlačovací šnek (L/D)	Kvalita fólie ^{a)}	Maximální rychlost vytla- čovacího stroje při plných otáčkách	Spotřeba energie	Spotřeba energie na 1 kg	Chlazení omezená rychlost	Typ polyethy- lenu s nízkou hustotou
20 : 1 nebo > 20 : 1	+	1,0	1,0	1,00	1,0	vysokotlaký
15 : 1 — 21 : 1	—	0,80	0,70	0,88	1,1	vysokotlaký
15 : 1 — 21 : 1 (chlazení)	+	0,50	0,80	1,60	1,0	vysokotlaký
15 : 1 — 21 : 1 ^{b)}	+	0,95	1,0	1,00	1,0	nízkotlaký

a) Kvalita fólie označená — znamená, že na fólii je zřejmá nerovnoměrnost v rozložení teploty

b) U pryskyřic s nízkou hustotou, popisovaných v podlohách poskytují vytlačovací šneky s poměrem L/D $15 : 1$ až $21 : 1$ uspokojivou kvalitu taveniny, definovanou variacemi tlaku v hlavě vytlačovacího stroje.

Jedinečné rheologické chování polyethylenových pryskyřic s nízkou distribucí molekulových hmotností vyrobené například postupy podle shora uvedených amerických přihlášek se projevuje při tvarování fólií vyfukováním vytlačené hadice několika způsoby. Když se tyto pryskyřice zpracovávají v obchodně dostupném zařízení, tj. ve vytlačovacím stroji se šnekem, který má poměr délky větší než 21 : 1, zejména 24 : 1, je spotřeba energie vysoká a vysoká je i teplota taveniny. To způsobuje, že rychlost výroby je omezena buď překonem vytlačovacího stroje, nebo chlazením vyfouknuté vaku na hodnotu, která je nižší než v případě zpracovávání vysokotlakých polyethylenových pryskyřic s nízkou hustotou.

Když se však použije ve vytlačovacím stroji pro vytlačování fólií z těchto polymerů ethylenů s úzkou distribucí molekulových hmotností vytlačovacího šneku s poměrem délky k průměru v rozmezí od asi 15 : 1 do 21 : 1, sníží se spotřeba energie a teplota taveniny a získá se fólie s dobrou jakostí.

Fólie vhodné pro obalovou techniku musí mít rovnováhu určitých klíčových vlastností, aby splňovaly provozní požadavky důležité pro širokou použitelnost u konečného zákazníka. Těmito vlastnostmi jsou optické vlastnosti, například zákal, lesk a průhlednost a z mechanických vlastností je to odolnost proti protržení, pevnost v tahu, rázová houževnatost, tuhost a tržná pevnost. Při balení výrobků, které se mohou zkazit, jsou důležitými vlastnostmi propustnost pro vodní páru a plyny. Výkonnost obalových a podobných strojů ovlivňují také vlastnosti fólie, jako je součinitel tření, slepování, svařitelnost teplem a odolnost proti ohýbání. Vysokotlaký polyethylen o nízké hustotě je v široké míře využitelný pro výrobu obalů jak v potravinářském průmyslu, tak mimo něj. Z polyethylenů s nízkou hustotou se běžně vyrábějí například pytle, které se hodí jako přepravní pytle, obaly na textil, obaly na vyprané a vyčištěné šatstvo v prádelnách a čistírnách a pytle na odpadky. Fólií z polyethylenů s nízkou hustotou lze použít k vykládání sudů pro různé kapalné a pevné chemikálie a jakožto výplňového materiálu v dřevěných laťových bednách. Fólií z polyethylenů o nízké hustotě lze použít v řadě zemědělských a zahradnických aplikací, jako při ochraně rostlin a plodin, například při tzv. mulčování a pro skladování ovoce a zeleniny. Fólií z polyethylenů o nízké hustotě lze dále použít ve stavebnictví, jako bariéry proti vlhkosti nebo vodním parám. Fólie z polyethylenů s nízkou hustotou lze též povlékat a potiskovat a může se jich používat při výrobě novin, knih, atd.

Vzhledem k jedinečné kombinaci shora uvedených vlastností jsou fólie z vysokotlakého polyethylenů s nízkou hustotou nejdůležitější z termoplastických obalových

fólií. V obalové technice zaujímají asi 50 % celkové spotřeby těchto fólií. Fólie z polymerů ethylenů, zejména kopolymerů ethylenů a uhlovodíků podle předloženého vynálezu mají zlepšenou kombinaci užitavelských vlastností a obzvláště se hodí pro mnohé z aplikací, kde se až dosud používalo vysokotlakého polyethylenů s nízkou hustotou.

Zlepšení kterékoli z vlastností fólie nebo zlepšení vlastností pryskyřice při vytlačování nebo zlepšení samotného způsobu vytlačování fólií má při mnoha konečných aplikacích obrovský význam při posuzování, zde je možno takových fólií použít k náhradě fólií z vysokotlakého polyethylenů o nízké hustotě.

Obrázky 1, 2 a 3 znázorňují diagram závislosti viskozity při protahování na logaritmu času u tří typů polyethylenů o nízké hustotě.

Obrázek 4 znázorňuje reaktor s fluidním ložem, ve kterém lze kopolymery ethylenů a uhlovodíků vyrábět.

Obr. 5 znázorňuje schéma válce vytlačovacího stroje s vytlačovacím šnekem podle vynálezu.

Obrázky 6 a 7 ilustrují pomalé zeslabování dvou nízkotlakých polymerů ethylenů podle vynálezu při stříhovém namáhání ve srovnání se dvěma vysokotlakými polyethylenovými pryskyřicemi se srovnatelnou hustotou a indexem toku taveniny.

Podle vynálezu se zjistilo, že při výrobě extrudátu, přednostně ve formě fólie z polymeru ethylenů, který ve vytlačovacím stroji rychle taje a vykazuje pomalé zeslabování při stříhovém namáhání, vytlačováním tohoto polymeru z taveniny za použití vytlačovacího stroje, jehož šnek má poměr délky k průměru v rozmezí od asi 15 : 1 do 21 : 1, se snižuje spotřeba energie a teplota taveniny polymeru ve srovnání s výrobou extrudátu za použití vytlačovacího šneku o poměru délky k průměru větším než 21 : 1.

Za použití vytlačovacího šneku s poměrem délky k průměru v rozmezí od asi 15 : 1 do 21 : 1 pro vytlačování těchto polymerů ethylenů z taveniny se rovněž dosáhne vyšší produktivity stroje ve srovnání s postupem, při kterém se používá vytlačovacího šneku, který má poměr délky k průměru vyšší než 21 : 1. Kromě toho se za použití vytlačovacího šneku s poměrem délky k průměru asi v rozmezí od 15 : 1 do 21 : 1 dosáhne přijatelného homogenního rozložení teplot.

Jako polymerů ethylenů lze při způsobu podle vynálezu použít homopolymerů ethylenů nebo kopolymerů obsahujících převážující molární podíl (≥ 90 %) ethylenů a menší molární podíl (≤ 10 %) jednoho nebo více C_3 až C_8 α -olefinů, které by neměly obsahovat žádná rozvětvení na žádném ze svých atomů uhlíku, který je blíže k hlavnímu řetězci kopolymeru, než čtvrtý

atom uhlíku. Přednostními α -olefiny jsou propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten.

Polymery ethyleny mají poměr rychlostí toku taveniny od 18 do 32, přednostně od 22 do 32, včetně mezních hodnot. Poměr rychlostí toku taveniny je jiný způsob charakterizace distribuce molekulových hmotností polymeru. Hodnota poměru rychlostí toku taveniny (MFR) 22 až 32 (včetně mezních hodnot) odpovídá hodnotě $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ v rozmezí od asi 2,7 do 4,1. Polymery používané podle vynálezu mají $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ hodnotu v rozmezí od asi 2,2 do 4,1.

Homopolymery mají hustotu od asi 958 do 972, přednostně od 961 do 968 kg/m³, včetně mezních hodnot.

Kopolymery ethyleny mají hustotu asi 910 až 960, přednostně 917 až 955 kg/m³ a nejvýhodněji asi 917 až 935 kg/m³, včetně mezních hodnot. Hustotu kopolymeru lze při daném indexu toku taveniny regulovat především množstvím C₃ až C₈ komonomeru, který se má kopolymerovat s ethylenem. V nepřítomnosti komonomeru by ethylen homopolymeroval s katalyzátorem podle předloženého vynálezu za vzniku homopolymerů s hustotou asi $\geq 0,96$. Zavádění vzrůstajících množství komonomerů do polymerů má za následek postupné snižování hustoty kopolymeru. Za stejných reakčních podmínek se množství každého z různých C₃ až C₈ komonomerů potřebných pro dosažení stejného výsledku mění od komonomeru ke komonomeru.

Pro dosažení stejných výsledků, tj. stejné hustoty při určitém indexu toku taveniny je zapotřebí vzrůstajících molárních množství komonomerů v řadě C₃ > C₄ > C₅ > C₆ > C₇ > C₈.

Index toku taveniny homopolymerů nebo kopolymerů je odrazem jeho molekulové hmotnosti. Polymery s relativně vysokou molekulovou hmotností mají poměrně nízký index toku taveniny. Polymery ethyleny s ultravysokou molekulovou hmotností mají index toku taveniny při větším zatížení (HLMI) asi 0,0 a polymery s velmi vysokou molekulovou hmotností mají index toku taveniny při větším zatížení asi 0,0 až asi 1,0 g/10 min. Polymery podle vynálezu mají index toku taveniny při normálním zatížení (MI) v rozmezí od $\geq 0,0$ do asi 50, přednostně v rozmezí od asi 0,5 do 35 a index toku taveniny při větším zatížení (HLMI) od asi 11 do asi 950. Index toku taveniny polymerů používaných při způsobu podle vynálezu je závislý na kombinaci reakční teploty při polymeraci, hustotě kopolymerů a poměru vodík/monomer v reakčním systému. Index toku taveniny se zvyšuje se zvyšováním polymerační teploty nebo/a se snižováním hustoty polymeru nebo/a se zvyšováním poměru vodík/monomer.

Polymery obsahují ≤ 1 a obvykle $\geq 0,1$ až $\leq 0,3$ dvojných vazeb C=C na 1000 atomů

uhlíku a mají obsah složek extrahovatelných složek cyklohexanem nižší než asi 3 a přednostně nižší, než asi 2 % hmotnostní.

Polymery obsahují jako zbytky katalyzátoru řádově maximálně 20 ppm Ti včetně při produktivitě 50 000 nebo vyšší a maximálně 10 ppm Ti včetně při produktivitě 100 000 nebo vyšší a maximálně 3 ppm včetně při produktivitě 300 000 nebo vyšší. Pokud byly polymery vyrobeny za použití katalyzátorů obsahujících halogen, kde halogenem je chlor, mají obsah zbytků chlóru maximálně 140 ppm včetně při produktivitě 50 000 nebo vyšší, maximálně 70 ppm včetně při produktivitě 100 000 nebo vyšší a maximálně 21 ppm při produktivitě 300 000 nebo vyšší. Polymery ethyleny se snadno vyrábějí při produktivitě až do asi 300 000.

Kopolymery jsou granulární látky, které mají střední velikost částic řádově asi 0,127 až asi 1,524 mm a přednostně asi 0,5 až asi 1 mm. Velikost částic je důležitá pro snadnou fluidizaci polymerních částic v reaktoru s fluidním ložem, jak je uvedeno dále. Kopolymery mají objemovou hmotnost po usazení od asi 243,2 do asi 518,7 kg/m³.

Homopolymery a kopolymery se hodí pro výrobu fólií.

Pro výrobu fólií se přednostně používá těch kopolymerů, které mají hustotu asi 917 až 924, včetně mezních hodnot, distribuci molekulových hmotností $2,7 \leq \overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 3,6$, přednostně $2,8 \leq \overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 3,1$ a standardní index toku taveniny (MFI) $0,5 < \text{MFI} \leq 5,0$, přednostně asi $1,0 \leq \text{MFI} \leq 4,0$. Filmy mají tloušťku od 0 do 0,25 mm, přednostně do 0,12 mm.

Sloučeniny používané pro přípravu vysoce aktivního katalyzátoru, kterého se používá pro výrobu polymerů, zahrnují alespoň jednu sloučeninu titanu, alespoň jednu sloučeninu hořčíku, alespoň jednu elektron-donorní sloučeninu, alespoň jednu aktivizační sloučeninu a alespoň jednu inertní látku, jako nosič. Jednotlivé složky jsou definovány dále.

Sloučenina titanu má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

R představuje C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce COR', kde R' představuje C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek,

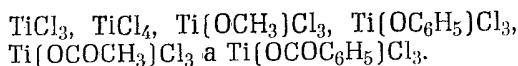
X představuje chlor, brom, jod nebo jejich směs,

a představuje číslo 0 nebo 1,

b představuje číslo 2 až 4, včetně, přičemž součet

a + b má hodnotu 3 nebo 4.

Sloučenin titanu lze používat jednotlivě nebo ve směsích a zahrnují sloučeniny vzorců



Sloučenina hořčíku má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

X představuje chlor, brom nebo jod.

Těchto sloučenin hořčíku lze používat jednotlivě nebo v kombinacích a zahrnují sloučeniny vzorců MgCl_2 , MgBr_2 a MgI_2 . Z hořečnatých sloučenin se obzvláštní přednost dává bezvodému chloridu hořečnatému.

Při přípravě katalyzátorů se používá na 1 mol sloučeniny titanu asi 0,5 až 56, přednostně asi 1 až 10 molů sloučeniny hořčíku.

Sloučenin titanu a sloučeniny hořčíku se účelně používá ve formě, která usnadňuje jejich rozpouštění v elektrondonorní sloučenině, jak je uvedeno dále.

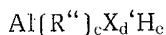
Elektrondonorní sloučeninou je organická sloučenina, která je kapalná při 25 °C a ve které je sloučenina titanu a sloučenina hořčíku částečně nebo úplně rozpustná. Elektrondonorní sloučeniny jsou známé buď pod tímto jménem, nebo pod jménem Lewi-sonovy báze.

Pod pojmem elektrondonorní sloučeniny se rozumějí takové sloučeniny, jako alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony. Z těchto elektrondonorních sloučenin se dává přednost alkylesterům C_1 až C_4 nasycených alifatických karboxylových kyselin, alkylesterům C_7 až C_8 aromatických karboxylových kyselin, C_2 až C_8 a přednostně C_3 až C_4 alifatickým etherům, C_3 až C_4 cyklickým etherům a přednostně C_4 cyklickým mono- nebo dietherům, C_3 až C_6 a s výhodou C_3 až C_4 alifatickým ketonům. Nejvýhodnějšími z těchto elektrondonorních sloučenin jsou methylformiát, ethylacetát, butylacetát, ethylether, hexylether, tetrahydrofuran, dioxan, aceton a methylisobutylketon.

Elektrondonorní sloučenin lze používat jednotlivě nebo ve směsích.

Na 1 mol titanu se používá asi 2 až 85 a přednostně asi 3 až 10 molů elektrondonorní sloučeniny.

Aktivační sloučenina má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce OR'''' a každý ze symbolů

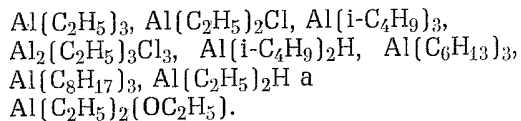
R'' a R''' , které jsou stejné nebo různé, představuje C_1 až C_{14} nasycený uhlovodíkový zbytek,

d představuje číslo 0 až 1,5,

e představuje číslo 1 nebo 0, přičemž platí, že součet

c + d + e má hodnotu 3.

Aktivačních sloučenin lze používat jednotlivě nebo v kombinacích a jako jejich příklady lze uvést látky vzorce



Při aktivaci katalyzátorů se používá asi 10 až 400 a přednostně asi 10 až 100 molů aktivační sloučeniny na 1 mol sloučeniny titanu.

Látky, používané jako nosiče, jsou pevné látky ve formě částic, které jsou inertní vůči ostatním složkám katalytické kompozice a k ostatním aktivním složkám reakčního systému. Tyto nosiče zahrnují anorganické látky, jako je kysličník křemičitý a hlinitý a molekulová síta a organické látky, jako polyolefiny, například polyethylen. Nosičů se používá ve formě suchých prášků, které mají střední velikost částic asi 10 až 250, přednostně asi 50 až 150 μm . Tyto látky jsou přednostně rovněž porézní a mají specifický povrch alespoň 3 a přednostně alespoň 50 m^2/g . Nosič má být suchý, tj. nemá obsahovat absorbovanou vodu. To se normálně provádí zahříváním nebo pedsušováním nosiče suchým inertním plynem před použitím. Anorganický nosič lze též dále aktivovat tím, že se na něj působí asi 1 až 8 %, hmotnostními jedné nebo více alkylhlinitých sloučenin, popsanych výše.

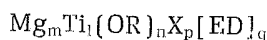
Katalyzátor se připravuje tak, že se nejprve ze sloučeniny titanu, sloučeniny hořčíku a elektrondonorní sloučeniny dále uvedeným způsobem připraví prekursor. Nosič se pak může napustit prekursorem a pak zpracovat aktivační sloučeninou v jednom nebo více stupních, jak je to popsáno dále. Alternativně se na prekursor může působit nosičem a aktivační sloučeninou v jednom nebo více stupních, jak je to popsáno dále.

Prekursor se připraví rozpuštěním sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku v elektrondonorní sloučenině při teplotě od asi 20 °C do asi teploty varu elektrondonorní sloučeniny. Sloučenina titanu může se přidávat k elektrondonorní sloučenině před nebo po přidání sloučeniny hořčíku nebo současně s jejím přidáním. Rozpuštění sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se může napomáhat mícháním a v některých případech zahříváním těchto dvou sloučenin v elektrondonorní sloučenině k varu pod zpětným chladičem. Po rozpuštění sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se prekursor izoluje krystalizací nebo srážením C_5 až C_8 alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, jako hexanem, isopentanem nebo benzenem.

Vykrytalovaný nebo srážený prekursor se izoluje ve formě jemných, volně pohyb-

livých částic o střední velikosti asi 10 až 100 μm a objemové hmotnosti asi 292 až asi 535 kg/m^3 (po usazení).

Takto připravený prekursor má složení odpovídající obecnému vzorci



kde

ED představuje elektrondonorní sloučeninu,

m představuje číslo od 0,5 do 56, přednostně od 1,5 do 5 včetně mezních hodnot,

n představuje číslo 0, 1 nebo 2,

p představuje číslo od 2 do 116, přednostně od 6 do 14, včetně mezních hodnot,

q představuje číslo od 2 do 85, přednostně od 4 do 11, včetně mezních hodnot,

R představuje C_1 až C_{14} alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce COR' , kde R' představuje C_1 až C_{14} alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek a

X představuje chlor, brom nebo jod nebo jejich směs.

Prekursorem se pak může napustit nosič v hmotnostním poměru odpovídajícím asi 0,033 až 1 a přednostně 0,1 až 0,33 dílu prekursoru na 1 díl nosiče.

Napuštění vysušeného (aktivovaného) nosiče prekursorem se může provádět tak, že se prekursor rozpustí v elektrondonorní sloučenině a pak se vzniklý roztok smísí s nosičem. Když je nosič napuštěn prekursorem, odpaří se rozpouštědlo sušením při teplotě do 70 °C.

Nosič se může napouštět prekursorem též tak, že se přidá k roztoku surovin používaných pro přípravu prekursoru v elektrondonorní sloučenině. V tomto případě se prekursor neizoluje z roztoku. Přebytek elektrondonorní sloučeniny se pak odstraní sušením při teplotě do 70 °C.

Alternativně se může prekursor nosičem ředit.

Ředění prekursoru lze provádět před tím, než se prekursor částečně nebo úplně aktivuje, jak je uvedeno dále, nebo současně s touto aktivací. Ředění prekursoru se provádí mechanickým mícháním nebo mísením asi 0,033 až 1 a přednostně asi 0,1 až 0,33 dílu prekursoru s 1 dílem hmotnostním nosiče.

Aby ho bylo možno použít, je nutno prekursor úplně nebo částečně aktivovat, tj. musí se zpracovat působením dostatečného množství aktivační sloučeniny, aby byly atomy titanu obsažené v prekursoru převedeny do aktivního stavu.

Při přípravě užitečného katalyzátoru je potřeba provádět aktivaci tak, aby alespoň poslední stupeň aktivace probíhal v nepřítomnosti rozpouštědla, aby nebylo nutno plně aktivní katalyzátor sušit za účelem odstranění rozpouštědla. Dále jsou popsány dva aktivační postupy, a to aktivace na-

puštěného prekursoru (postup A) a aktivace prekursoru zředěného nosičem.

Při postupu A) se aktivace provádí alespoň ve dvou stupních. V prvním stupni se prekursor napuštěný v kysličníku křemičitém částečně aktivuje parciální redukcí s takovým množstvím aktivační sloučeniny, aby se získal částečně aktivovaný prekursor, ve kterém je molární poměr aktivátoru k titanu asi až do 10 : 1 a přednostně asi 4 až 8 : 1. Tato částečná aktivace se přednostně provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla. Výsledný produkt se pak vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo, při teplotě 20 až 80, přednostně 50 až 70 °C. Při této částečné aktivaci se aktivační sloučeniny může používat v absorbované formě na nosiči použitým jako nosič pro prekursor. Výsledný produkt má charakter volně pohyblivé látky ve formě částic a lze ho snadno uvádět do polymeračního reaktoru. Částečně aktivovaný napuštěný prekursor je přednostně slabě účinný jako polymerační katalyzátor při způsobu podle vynálezu. Aby se částečně aktivovaný prekursor aktivoval pro polymeraci ethylenu, musí se do polymeračního reaktoru zavést přídatný aktivátor. Tím se aktivace prekursoru dokončí v reaktoru. Přídatná aktivační sloučenina a částečně aktivovaný napuštěný prekursor se do reaktoru přednostně uvádějí oddělenými potrubími. Přídatná aktivační sloučenina se může do reaktoru vstříkovat ve formě roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako isopentanu, hexanu nebo minerálním oleji. Tento roztok obvykle obsahuje asi 2 až 30 % hmotnostních aktivační sloučeniny. Přídatná aktivační sloučenina se do reaktoru přidává v takovém množství, aby se v reaktoru dosáhlo spolu s množstvím aktivační sloučeniny a sloučeniny titanu uvedenými ve formě částečně aktivovaného prekursoru celkového molárního poměru Al/Ti asi 10 až 400 a přednostně asi 15 až 60. Přídatné množství aktivační sloučeniny zavedené do reaktoru zreaguje s částečně aktivovaným napuštěným prekursorem a dokončí aktivaci sloučeniny titanu přímo v reaktoru.

Pro postup B), tj. aktivaci prekursoru zředěného nosičem byly vyvinuty dvě varianty:

Podle první varianty se prekursor úplně aktivuje mimo reaktor v nepřítomnosti rozpouštědla tak, že se prekursor mísí za sucha s aktivační sloučeninou. Při tomto suchém mísení se aktivační sloučeniny přednostně používá v napuštěném stavu v nosiči. Tento postup má však tu nevýhodu, že výsledný úplně aktivovaný katalyzátor je pyroforický, když obsahuje nad 10 % hmotnostních aktivační sloučeniny.

Podle druhé varianty, které se dává přednost, se prekursor částečně aktivuje mimo polymerační reaktor. Tato částečná aktivace se provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla. Výsledný produkt se pak vy-

suší, aby se odstranilo rozpouštědlo. Částečně aktivovaný prekursor se uvádí do polymeračního reaktoru, ve kterém se dokončí aktivace přidáním aktivátorem.

Při výrobě katalyzátoru míšením v suchém stavu se pevný prekursor ve formě částic rovnoměrně smísí s pevnými částicemi porézního nosiče, ve kterém je absorbována aktivační sloučenina. Aktivační sloučenina se absorbuje do nosiče ze svého roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, tak, aby se 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru uložilo do 90 až 50 % hmotnostních nosiče. Množství prekursoru, aktivátoru a nosiče se volí tak, aby se dosáhlo požadovaného molárního poměru Al/Ti a aby se získal výsledný katalyzátor s hmotnostním poměrem prekursoru k nosiči nižším, než asi 0,50, přednostně nižší než asi 0,33. Toto množství nosiče poskytuje potřebné zředění aktivovaného katalyzátoru umožňující požadovanou regulaci polymerační aktivity katalyzátoru v reaktoru. Když konečný katalyzátor obsahuje více než 10 % hmotnostních aktivátoru, je pyroforický. Během míšení v suchém stavu, které lze provádět při teplotě okolí (25 °C) nebo nižší teplotě, se suchá směs dobře míchá, aby se zabránilo nahromadění tepla při následující aktivaci, která je zpočátku exothermická. Tak se získá katalyzátor, který je plně redukován a aktivovaný a může se ho používat jako takového v polymeračním reaktoru. Má povahu volně pohyblivé (sypké) látky.

Podle druhé varianty postupu, které se dává přednost se katalyzátor aktivuje alespoň ve dvou stupních. V prvním stupni se pevný prekursor ve formě částic zředěn nosičem částečně aktivuje reakcí s takovým množstvím aktivační sloučeniny, aby se získal částečně aktivovaný prekursor, ve kterém je molární poměr aktivátoru k titanu asi 1 až 10 : 1 a přednostně asi 4 až 8 : 1. Tato částečná redukce se přednostně provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla. Výsledný produkt se pak vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo, při teplotě 20 až 80, přednostně 50 až 70 °C. Při této částečné aktivaci se aktivační sloučeniny může používat v absorbované formě na nosiči, použitým pro ředění aktivační sloučeniny. Výsledný produkt má charakter volně pohyblivé látky ve formě částic a lze ho snadno uvádět do polymeračního reaktoru. Částečně aktivovaný prekursor je přednostně slabě účinný jako polymerační katalyzátor při způsobu podle vynálezu. Aby se částečně aktivovaný prekursor aktivoval pro polymeraci ethyleny, musí se do polymeračního reaktoru zavést přidavný aktivátor. Tím se aktivace prekursoru dokončí v reaktoru. Přidavná aktivační sloučenina a částečně aktivovaný prekursor se do reaktoru přednostně uvádějí oddělenými potrubími. Přidavná aktivační sloučenina se může do reaktoru vstříkovat ve formě

roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako isopentanu, hexanu nebo minerálním oleji. Tento roztok obvykle obsahuje asi 2 až 30 % hmotnostních aktivační sloučeniny. Aktivátor se může do reaktoru přidávat též v pevné formě, absorbovaný v nosiči. Nosič přitom obvykle obsahuje 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru. Přidavná aktivační sloučenina se do reaktoru přidává v takovém množství, aby se v reaktoru dosáhlo spolu s množstvím aktivační sloučeniny a sloučeniny titanu uvedenými ve formě částečně aktivovaného prekursoru celkového molárního poměru Al/Ti asi 10 až 400 a přednostně asi 15 až 60. Přidavné množství aktivační sloučeniny zavedené do reaktoru zreaguje s částečně aktivovaným prekursorem a dokončí aktivaci sloučeniny titanu přímo v reaktoru.

Při kontinuálním postupu v plynné fázi, jako je postup prováděný ve fluidním loži, popsaný dále, se do reaktoru v průběhu polymerace kontinuálně uvádějí jednotlivé oddělené dávky částečně nebo úplně aktivovaného prekursoru nebo oddělené dávky částečně aktivovaného prekursoru napuštěného v nosiči, popřípadě za současného uvádění oddělených dávek přidavné aktivační sloučeniny potřebné pro dokončení aktivace částečně aktivovaného prekursoru a tak se nahrazují aktivní místa katalyzátoru, která byla v průběhu reakce spotřebována.

Polymerace se provádí tak, že se proud monomerů uvádí v plynné fázi, například postupem ve fluidním loži popsaném dále, v podstatě v nepřítomnosti katalytických jedů, jako vlhkosti, kyslíku, kysličníku uhelnatého, kysličníku uhličitého a acetylénu, do styku s katalyticky účinným množstvím úplně aktivovaného prekursoru (katalyzátoru), který je popřípadě napuštěn na nosiči, za tlaku a teploty, které jsou dostatečné pro iniciaci polymerace.

Aby se dosáhlo požadovaného rozmezí hustoty kopolymerů je nutné kopolymerovat s ethylenem dostatečné množství komonomerů s uhlíkatým řetězcem o počtu 3 nebo více atomů uhlíku, aby byl obsah C₃ až C₈ komonomerů v kopolymeru 0 až 10 molárních %. Množství komonomeru potřebné pro dosažení tohoto výsledku závisí na konkrétně použitém komonomeru nebo komonomerech.

Následující tabulka uvádí několik různých komonomerů, kterých se musí použít pro kopolymeraci s ethylenem za účelem vyrobení polymerů, které mají hustotu v požadovaném rozmezí při jakémkoli daném indexu toku taveniny. Tabulka uvádí jednak molární množství těchto komonomerů v polymeru a jednak relativní molární poměr těchto komonomerů k ethyleny, který se musí za rovnovážných reakčních podmínek v reaktoru udržovat v recyklovaném plynném proudu monomerů.

Komonomer

Molární poměr komonomer/
/ethylen v plynné fázi za rov-
novážných podmínekMolární poměr komonomer/
/ethylen v polymeru

propylen	0,2 až 0,9	0,01 až 0,09
1-buten	0,1 až 0,5	0,006 až 0,08
1-penten	0,05 až 0,2	0,005 až 0,07
1-hexen	0,02 až 0,15	0,004 až 0,06
4-methyl-1-penten	0,02 až 0,15	0,004 až 0,06
1-hepten	0,017 až 0,10	0,003 až 0,04
1-okten	0,015 až 0,08	0,003 až 0,04

Aby se uvedený poměr udržel během reakce uvádějí se homonomery do reaktoru ve vyšším poměru než je jejich nutná koncentrace v plynné fázi.

Reakční systém s fluidním ložem, kterého lze použít, je ilustrován na obr. 4. Reaktor 10 se skládá z reakční zóny 12 a ze zóny 14 snižující rychlost.

Reakční zóna 12 obsahuje lože rostoucích částic polymeru, vytvořené částice polymeru a menší množství katalyzátoru fluidizovaného kontinuálním tokem polymerizovatelných a modifikačních plynných složek tvořených doplňovaným plynem a plynem recyklovaným do reakční zóny. Aby se fluidní lože udrželo ve fluidizovaném stavu, musí mít hmotnostní průtok plynu ložem vyšší hodnotu, než je hodnota minimálního průtoku vyžadovaná pro fluidizaci. Přednostně je vhodný hmotnostní průtok plynu ložem asi 1,5 až asi 10× vyšší, s výhodou asi 3 až 6× vyšší než minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro fluidizaci (Gmf). Označení Gmf pro minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro dosažení fluidizace navrhli C. Y. Wen a Y. H. Yu, „Mechanics of Fluidization“, Chemical Engineering Progress Symposium Series, svazek 62, str. 100 až 111 (1966).

Je důležité, aby lože vždycky obsahovalo částice, které by zabraňovaly vzniku „horkých míst“, a které by zachycovaly a distribuovaly práškovitý katalyzátor v reakční zóně. Při zahájení provozu se do reakční zóny obvykle předloží jako základ polymerní částice před tím, než se začne uvádět proud plynu. Tyto částice mohou být identické s vznikajícím polymerem nebo mohou být odlišné. Když jsou odlišné odtažují se s částicemi vzniklého polymeru jako přední produkt. Nakonec fluidizované lože částic požadovaného polymeru vytlačí startovací lože.

Částečně nebo úplně aktivovaný prekurzor (katalyzátor) používaný ve fluidním loži se přednostně skladuje v pohotovostním zásobníku 32 pod atmosférou inertního plynu, jako dusíku nebo argonu.

Fluidizace se dosahuje vysokou rychlostí plynného recyklu uváděného do lože a skrz lože, která je typicky řádově asi 50× vyšší než rychlost doplňovaného plynu. Fluidní lože obvykle vypadá jako hustá hmota pohyblivých částic proudících ve volném víru vzniklém průchodem plynu lo-

žem. Tlaková ztráta v loži je rovná nebo poněkud vyšší, než hmotnost lože dělená průřezem lože, je tedy závislá na geometrii reaktoru.

Doplňovaný plyn se uvádí do lože stejnou rychlostí, jako je rychlost odtahování částic polymerního produktu. Složení doplňovaného plynu se určuje pomocí analyzátoru 16 umístěného nad ložem. Analyzátor plynu určuje úbytek složek v plynu, který se recykluje a podle toho se příslušným způsobem nastavuje složení doplňovaného plynu, aby se v reakční zóně udrželo složení plynné směsi v podstatě v ustáleném stavu.

Aby se zaručila úplná fluidizace, uvádí se do reaktoru recyklovaný plyn a popřípadě též část doplňovaného plynu přívodem 18 pod ložem. Nad přívodem 18 je umístěna deska 20 rozdělující plyn, která napomáhá fluidizaci lože.

Část plynného proudu, která nezreaguje v loži tvoří recyklovaný plyn, který se odvádí v polymerační zóně přednostně tak, že se vede přes zónu 14, umístěnou nad ložem, ve které dochází ke snížení rychlosti a k vypadnutí stržených částic zpět do lože. Oddělení částic se může napomoci zapojením cyklonu 22, který může být buď součástí zóny 14 snižující rychlost, nebo může být vně této zóny. Když je to zapotřebí může se pak recyklovaný plyn vést přes filtr 24, který je upraven tak, aby se v něm oddělovaly malé částice v případě vysokých rychlostí toku a aby se tak zabránilo ukládání prachu na povrchu sloužícím k přenosu tepla a na listech kompresoru.

Recyklovaný plyn se pak stlačuje v kompresoru 25 a vede tepelným výměníkem 26, kde se před vrácením do lože zbavuje reakčního tepla. Tím, že se konstantně odvádí reakční teplo, nedochází v horní části lože k žádnému patrnému teplotnímu gradientu. Teplotní gradient existuje ve spodních 152 až 304 mm lože, mezi teplotou vstupujícího plynu a teplotou zbytku lože. Bylo pozorováno, že lože téměř okamžitě přizpůsobuje teplotu recyklovaného plynu nad touto 152 až 304 mm zónou lože na hodnotu teploty lože, takže je za podmínek ustáleného stavu teplota lože v podstatě konstantní. Recyklovaný plyn se do dna reaktoru uvádí přívodem 18 a do fluidního lože rozdělovací deskou 20. Kompresor 25 mů-

že být rovněž umístěn před výměníkem tepla **26** ve směru toku.

Monomery se do reaktoru uvádějí přívozem **18**. Aby nedocházelo ke kondenzaci zejména C_5 až C_8 komonomerů v reakčním systému, účelně se C_5 až C_8 komonomerů používá v plynné směsi. Teplota plynné směsi v reakčním systému musí ležet nad rosnou teplotou takové směsi. Toho se dosahuje především tím, že se teplota plynné směsi udržuje alespoň o asi 3 až 10 °C nad rosnou teplotou prostřednictvím vhodného nastavení teploty chladiwa ve výměníku tepla **26**. Dojde-li ke kondenzaci některého z C_5 až C_8 komonomerů na chlazeném povrchu výměníku tepla **26**, tyto komomery se snadno znovu odpaří tím, že se uvedou do styku s částí nebo s celým množstvím recyklovaného proudu plynu, který se udržuje na teplotě vyšší, než je rosná teplota.

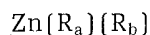
Rozdělovací deska **20** hraje při provozu reaktoru důležitou úlohu. Fluidní lože obsahuje jak rostoucí a vzniklé částice polymeru, tak částice katalyzátoru. Poněvadž polymerní částice jsou horké a možná aktivní, musí se zabránit jejich usazování, poněvadž kdyby došlo k vytvoření jakékoli klidné hmoty, mohl by aktivní katalyzátor obsažený v těchto částicích způsobit pokračování reakce a vlivem vzniklého tepla by se částice roztavily. Je proto důležité, aby se ložem nechal procházet recyklovaný plyn rychlostí dostačující k fluidizaci částic ve spodku lože. Spodek lože je tvořen rozdělovací deskou **20**, a touto deskou může být síto, deska se šterbinami, perforovaná deska, deska s kloboučky (analogickými jako u pater destilační kolony) apod. Všechny části desky mohou být stacionární, nebo může být deska pohyblivého typu, jako je deska popsána v patentu USA č. 3 298 792. Ať už je konstrukční uspořádání desky jakékoli, musí deska rozptylovat recyklovaný plyn mezi částicemi u dna lože a udržovat je ve fluidizovaném stavu. Úkolem desky je rovněž podírat klidné lože částic pryskyřice, když není reaktor v provozu. Pohyblivých částí desky se může použít k vytlačení polymerních částic zachycených na desce nebo v ní.

Jako přenášecí řetězce se může použít vodíku. Molární poměr vodík/ethylen, které se může použít leží v rozmezí od asi 0 do asi 2,0 molů vodíku na mol monomeru v plynném proudu.

V plynném proudu může být též přítomen jakýkoli plyn, který je inertní vůči katalyzátorům a reakčním složkám. Aktivací sloučenina se přednostně přidává do systému plynového recyklu v jeho nejteplejší části. Přednostně se proto aktivátor zavádí do potrubí s recyklem ve směru po proudu za výměníkem tepla, jako například ze zásobníku **27** potrubím **27A**.

Jako činidel pro regulaci molekulové hmotnosti, tj. jako přenášecí řetězce se

může spolu s katalyzátory kromě vodíku používat též sloučenin obecného vzorce



kde

R_a a R_b jsou stejné nebo různé C_1 až C_{14} alifatické nebo aromatické uhlovodíkové zbytky.

Tím se dosáhne dalšího zvýšení hodnot indexu toku taveniny vyrobených kopolymerů. Do plynného proudu uváděného do reaktoru se může přidávat asi 0 až 50, a přednostně asi 20 až 30 molů sloučeniny zinku (počítáno jako Zn) na mol sloučeniny titanu (počítáno jako Ti). Sloučenina zinku se může do reaktoru uvádět přednostně ve formě zředěného roztoku (o koncentraci 2 až 30 % hmotnostních) v uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v absorbované formě v pevném ředidle, jako je kysličník křemičitý shora popsaného typu, a to v množství od asi 10 do 50 % hmotnostních. Tyto látky bývají pyroforické. Sloučenina zinku se může uvádět buď samotná, nebo popřípadě spolu s aktivací sloučeninou z dávkovacího zařízení, které není na obrázku zakresleno, a které může být umístěno vedle dávkovacího zařízení **27**. Uvádí se v blízkosti nejteplejší části systému plynového recyklu.

Reaktor s fluidním ložem musí pracovat při teplotě nižší než je teplota spékání polymerních částic. Aby se zabránilo spékání částic je nutné, aby byla pracovní teplota pod teplotou spékání. Při výrobě kopolymerů ethylenu se přednostně pracuje při teplotě asi 30 až asi 115 °C, nejvýhodněji při teplotě asi 75 až 95 °C. Teplota od asi 75 do 95 °C se používá pro výrobu produktů s hustotou asi 910 až 920 kg/m³ a teplot asi 80 až 100 °C se používá pro výrobu produktů o hustotě asi 920 až 940 kg/m³ a teplot 90 až 115 °C se používá pro přípravu produktů s hustotou nad 940 kg/m³.

Reaktor s fluidním ložem pracuje za tlaku až do asi 6,87 MPa, přednostně za tlaku přibližně od 1,03 až 2,41 MPa, přičemž když se pracuje za vyšších tlaků v tomto rozmezí usnadňuje se přenos tepla, poněvadž zvýšení tlaku má za následek zvýšení jednotkové objemové tepelné kapacity plynu.

Částečně nebo úplně aktivovaný prekurzor se injektuje do lože rychlostí, která je stejná, jako rychlost, kterou se spotřebovává, přívozem **30** umístěným nad rozdělovací deskou **20**. Přednostně se katalyzátor injektuje v místě umístěném asi 6,35 až 19,05 mm nad deskou. Důležitým rysem je, že se katalyzátor injektuje v místě nad rozdělovací deskou. Poněvadž jsou používány katalyzátory vysoce aktivní, mohlo by mít injektování do prostoru pod rozdělovací deskou za následek zahájení polymerace v tomto místě, což by mohlo nakonec vést až k ucpání rozdělovací desky. Injektování ka-

talyzátoru do vířivého lože naopak napomáhá rozdělení katalyzátoru v loži a zabraňuje tvorbě míst s vysokou koncentrací katalyzátoru, která by mohla vést ke vzniku horkých míst.

Pro zavádění částečně nebo úplně redukováného prekursoru a případné aktivace sloučeniny nebo přenosového činidla, které není v plynném skupenství, do lože, se používá plyn, který je inertní vůči katalyzátoru, jako dusíku nebo argonu.

Produktivita lože se reguluje rychlostí injektování katalyzátoru. Produktivita lože se může jednoduše zvýšit zvýšením rychlosti injektování katalyzátoru a snížit snížením rychlosti injektování katalyzátoru.

Poněvadž jakákoli změna v rychlosti injektování katalyzátoru má za následek změnu v rychlosti vývoje reakčního tepla, upravuje se teplota recyklovaného plynu nahoru nebo dolů, aby se přizpůsobila rychlosti vývoje tepla. Tím se zajistí udržování v podstatě konstantní teploty v loži. Jak fluidizované lože, tak systém chlazení recyklovaného plynu musí být samozřejmě vybaveny příslušnými přístroji, pro detekci změn teploty v loži a chladicím systému, aby mohla obsluha provést vhodnou úpravu teploty recyklovaného plynu.

Za určité kombinace provozních podmínek se fluidizované lože udržuje v podstatě ve stejné výšce tím, že se část lože odtažuje jako produkt stejnou rychlostí, jako je rychlost tvorby částic polymerního produktu. Vzhledem k tomu, že rychlost vývoje tepla je přímo úměrná tvorbě produktu, je pro rychlost tvorby částic polymeru při konstantní rychlosti plynu určující měření vzrůstu teploty plynu podél reaktoru (tj. teplotního rozdílu mezi teplotou vstupujícího plynu a teplotou odcházejícího plynu).

Částice polymerního produktu se odebírají přednostně kontinuálně vedením **34** nebo v blízkosti rozdělovací desky **20**. Částice se odebírají ve formě suspenze s částí plynného proudu, který se odvětrává před usazením částic, aby se zabránilo další polymeraci a spékání před tím, než částice dosáhnou zóny, kde se shromažďují. Suspenzního plynu lze, jak již bylo uvedeno, rovněž použít k převádění produktu z jednoho reaktoru do druhého.

Částice polymerního produktu se účelně a přednostně odebírají pomocí dvou postupně pracujících časově nastavených ventilů **36** a **38**, mezi kterými je upravena oddělovací zóna **40**. Když je ventil **38** uzavřen, je ventil **36** otevřen, takže propouští směs plynu a produktu do zóny **40**. Pak se ventil **38** otevře, aby se produkt převedl do vnější izolační zóny. Ventil **38** se pak uzavře a je uzavřen až do okamžiku následujícího odbírání produktu.

Konečně je reaktor s fluidním ložem vybaven vhodným odvětrávacím systémem, který umožňuje odvětrání lože při zahajování

a při končení provozu. Reaktor nevyžaduje použití žádných míchacích zařízení nebo/a zařízení k oškrabávání stěn.

Vysoce aktivní nosičový katalytický systém poskytuje ve fluidizovaném loži produkt se střední velikostí částic přibližně 0,127 až 1,32 mm, přednostně přibližně mezi 0,50 až 1,0 mm.

Zaváděný proud plynného monomeru, popřípadě s inertními plynnými ředidly se do reaktoru uvádí takovou rychlostí, aby se dosáhlo výtěžku vztaženého na prostor a čas asi 32,4 až asi 162,2 kg/h/m³ objemu lože.

Pod pojmem „surová pryskyřice“ nebo polymer se zde rozumí polymer v granulované formě, jak se získá z polymeračního reaktoru.

Fólie vyrobené způsobem podle vynálezu mají tloušťku od asi 0,00254 mm do asi 0,508 mm, přednostně od asi 0,00254 do asi 0,254 mm a nejvýhodněji od asi 0,00254 do asi 0,1016 mm. Fólie o tloušťce 0,00254 až 0,1524 mm mají tyto vlastnosti: odolnost proti protržení vyšší než asi 31,17 J/mm, tažnost vyšší než asi 400 %, tepelnou smrštivost nižší než 3 % po zahřátí na 105 až 110 stupňů Celsia a ochlazení na teplotu místnosti, pevnost v tahu rázem asi 41,5 až asi 166,77 J/cm³ a pevnost v tahu od asi 13,74 do asi 48,09 MPa.

Do fólií se mohou v souladu s běžnou praxí přidávat různé běžné přísady, jako kluzná činidla, látky zabráňující slepování a antioxidanty.

Fólie lze vyrábět vytlačovacím vyfukováním. Při tomto postupu se roztavený kopolymer ethylenu a uhlovodíku s úzkou distribucí molekulových hmotností vytlačuje pomocí vytlačovacího stroje s vytlačovacím šnekem o poměru délky k průměru v rozmezí od 15 : 1 do 21 : 1, s výhodou od 15 : 1 do 18 : 1, nejvýhodněji 18 : 1. Vytlačovací šnek obsahuje dávkovací, přechodné a odměřovací pásmo. Vytlačovací šnek popřípadě obsahuje mísicí pásmo, jako například šnek popsáný v patentu USA č. 3 486 192, 3 730 492, 3 756 574. Mísicí pásmo je přednostně umístěno u konce šneku.

Jako vytlačovacího stroje se může například použít stroje Egan 24/1. Tento vytlačovací stroj obvykle obsahuje šnek o poměru délky k průměru 24 : 1. Šnekem podle vynálezu lze přímo nahradit vytlačovací šnek s poměrem L/D 24/1. Prostor, který zbývá ve válci vytlačovacího stroje po výměně šneku se může, například v případě, že se místo vytlačovacího šneku s poměrem L/D 24/1 použije šneku s poměrem 18/1, částečně vyplnit různými vložkami, torpédy nebo narážkami, aby se snížila doba setrvání taveniny polymeru. Rovněž válec vytlačovacího stroje může být přímo přizpůsobený vytlačovacímu šneku o poměru délky k průměru 18/1.

Na obr. 5 je znázorněno schéma válce vytlačovacího stroje obsahujícího vy-

tlačovací šnek, kterého lze použít při způsobu podle vynálezu. Válec 2 vytlačovacího stroje obsahuje vytlačovací šnek 3 a má mísící hlavu 4. Vytlačovací šnek má délku A a průměr B. Poměr délky tohoto vytlačovacího šneku k průměru je v rozmezí od asi 15 : 1 do 21 : 1. Vložka 7 ve válci vytlačovacího stroje obsahuje narážku 5. Rovněž je zakreslena násypka 1 a odvzdušňovací deska 6.

Roztavený polymer se může vytlačovat prstencovou tryskou, která má šterbinu širší než asi 1,27 mm a užší než asi 3,05 mm, jak je to popsáno v patentové přihlášce USA č. 892 324 podané 31. 3. 1978 a znovu podané 16. 2. 1979 pod číslem 012 795 (W. A. Fraser a další: Způsob výroby fólie z kopolymeru ethyleny a uhlovodíku o nízké hustotě).

Polymer se vytlačuje při teplotě asi 163 až asi 260 °C ve formě hadice ve svislém směru zdola nahoru. Může se však vytlačovat i ve směru shora dolů nebo i do strany. Po vytlačení roztaveného polymeru prstencovou hubicí se hadice rozfoukne na požadovaný rozměr, ochladí nebo nechá zchladnout a vak se slisuje. Lisování vyfouknutého vaku se provádí tím, že se vak vede zplošťovacím rámem a sérií přitlačných válečků. Tyto válečky jsou poháněné a tím se zajišťuje odtahování hadicovité fólie od prstencové hubice.

Uvnitř válcovitého vaku se udržuje tlak plynu, například vzduchu nebo dusíku. Jak je známo z běžné výroby fólií, tlak plynu se nastaví tak, aby se dosáhlo požadovaného stupně expanze vaku. Stupeň expanze je definován jako poměr obvodu plně nafouknutého vaku k obvodu prstencové trysky a je v rozmezí od 1/1 do 6/1 a přednostně od 1/1 do 4/1. Hadice se chladí běžným způsobem, například chlazením vzduchem, vodou nebo pomocí chladicího trnu.

Vlastnosti kopolymeru ethyleny a uhlovodíku při dloužení jsou výborné. Poměr dloužení definovaný jako poměr mezi šířkou šterbiny a mezi součinem tloušťky fólie a vyfukovacího poměru se udržuje asi v rozmezí hodnot asi 2 až 250 a přednostně asi 25 až 150. Z těchto kopolymerů ethyleny a uhlovodíků lze vyrábět velmi tenké fólie při vysokém poměru dloužení i v tom případě, že je kopolymer vysoce znečištěn cizími částicemi a/nebo gelem. Tenké fólie o tloušťce více než 0,0127 mm mohou mít tažnost v podélném směru od asi 400 do asi 700 % a v příčném směru od asi 500 do asi 700 %. Kromě toho získané fólie nejsou štěpivé. „Štěpivost“ je kvalitativní vlastnost popisující trhací chování fólie s vrubem při velké rychlosti deformace. Štěpivost odráží rychlost šíření trhliny. Je to uživatelská vlastnost určitého typu fólií a nevyplývá ze základních znalostí v tomto oboru.

Jakmile kopolymer ethyleny a uhlovodíku vystupuje z prstencové hubice, začíná

chladnout, jeho teplota se sníží pod bod tání a polymer tuhne. Optické vlastnosti vytlačeného polymeru se s krystalizací mění a vzniká čára tuhnutí. Poloha čáry tuhnutí nad prstencovou hubicí je měřítkem rychlosti chlazení kopolymerní fólie. Rychlost chlazení má velmi výrazný účinek na optické vlastnosti fólie.

Fólie se mohou vyrábět též šterbinovým vytlačováním plochou hubicí. Tento způsob vytlačování fólií je dobře známý a postupuje se při něm tak, že se list roztaveného polymeru vytlačuje plochou šterbinovou hubicí a pak se vytlačený list chladí například chlazeným válcem nebo vodní lázní. Při postupu s chladicím válcem se může fólie vytlačovat vodorovně a vést na vrchní část chladicího válce nebo svisle směrem dolů a vést na spodní část chladicího válce. Rychlost chlazení vytlačené hmoty při šterbinovém vytlačování je velmi vysoká. Chlazení chladicím válcem nebo vodní lázní je tak rychlé, že přitom jak se vytlačovaná hmota ochlazuje pod svou teplotou tání, krystalizace nukleují velmi rychle, nadmolekulární struktury mají pro svůj růst krátkou dobu a velikost sferulitů je proto velmi malá. Optické vlastnosti fólií vyráběných šterbinovým vytlačováním jsou mnohem lepší než vlastnosti fólií získaných za použití nižších rychlostí chlazení vytlačovacím vyfukováním. Teplota vytlačované hmoty při šterbinovém vytlačování je obvykle mnohem vyšší než typické teploty používané při výrobě rozfukováním vytlačené hadice. Pevnost taveniny není při tomto způsobu vytlačování omezujícím faktorem. Jak viskozita ve smyku, tak viskozita v protahování jsou nižší. Fólie lze obvykle vytlačovat vyšší rychlostí než při vyfukování. Vyšší teploty snižují stříhové napětí v hubici a umožňují zvýšení výkonu bez lomu taveniny.

Při šterbinovém vytlačování vysokotlakého polyethyleny při vysokém poměru dloužení způsobuje vlastnost taveniny vysokotlakého polyethyleny s nízkou hustotou, označované jako tuhnutí za deformace, že dochází ke značné molekulární orientaci. Fólie z vysokotlakého polyethyleny s nízkou hustotou, vyrobené tímto způsobem, mohou mít velmi nevyvážené mechanické vlastnosti. Kopolymery ethyleny a uhlovodíků s úzkou distribucí molekulových hmotností, použité podle vynálezu, vykazují, jak již bylo uvedeno, menší tuhnutí taveniny během deformace. Tak jako při výrobě rozfukováním vytlačené hadice, mohou se i při šterbinovém vytlačování vytlačovat tyto látky při vyšším poměru dloužení, aniž by docházelo k nadměrné orientaci molekul. Rovnováha mechanických vlastností těchto fólií se při zvyšování poměru dloužení podstatně nemění.

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech byly měřeny těmito zkušebními metodami:

Hustota:

U látek s hustotou pod 940 kg/m^3 se používá postupu podle ASTM—1505, přičemž destička se temperuje 1 hodinu při 100°C , aby se přiblížila stavu rovnovážné krystalinity. U látek s hustotou 940 kg/m^3 a vyšší se používá modifikovaného postupu, při kterém se zkušební destička temperuje 1 hodinu při 12°C , aby se přiblížila stavu rovnovážné krystalinity a pak rychle se ochladí na teplotu místnosti. Všechny údaje hustoty jsou udávány v kg/m^3 . Všechna měření byla prováděna v koloně s gradientem hustoty.

Index toku taveniny (MI)

ASTM D—1238—Condition E měření se provádí při 190°C , údaje v g za 10 minut.

Rychlost toku (index toku taveniny při větším zatížení) (HMI)

ASTM D—1238—Condition F

Měření se provádí za použití 10násobného zatížení než při měření indexu toku taveniny, údaje jsou v g/10 min.

$$\text{Poměr rychlostí toku} = \frac{\text{rychlost toku}}{\text{index toku taveniny}}$$

Produktivita

Vzorek pryskyřičného produktu se zpopelní a stanoví se hmotnostní % popele, poněvadž popel je v podstatě tvořen katalyzátorem. Produktivita je tedy udána v kg polymeru vyrobeného na kg celkem spotřebovaného katalyzátoru. Množství titanu, hořčíku a chloru v popeli se určí elementární analýzou.

Látky extrahovatelné n-hexanem

(FDA-zkouška používaná pro polyethylenové filmy, které mají přijít do styku s potravinami). Vzorek filmu o tloušťce $0,038 \text{ mm}$ a ploše 1290 cm^2 se nastříhá na proužky o rozměrech $2,54 \times 15,24 \text{ cm}$ a zváží se s přesností na $0,1 \text{ mg}$. Proužky se umístí do nádoby a extrahují se 300 ml n-hexanu při teplotě $50 \pm 1^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin. Extrakt se pak dekantuje do vyvážené kultivační misky. Po vysušení extraktu ve vakuovém exsikátoru se kultivační miska zváží s přesností na $0,1 \text{ mg}$. Množství extraktu přepočtené na původní hmotnost vzorku se pak uvádí jako hmotnostní zlomek látek extrahovatelných n-hexanem.

Objemová hmotnost

Pryskyřice se nasype pomocí nálevky s průměrem stonku $9,5 \text{ mm}$ do 100 ml odměrného válce až po rysku 100 ml . Během plnění válce se válcem netřepe. Hmotnostní rozdíl se zjistí vážením.

Distribuce molekulových hmotností ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)

Stanovuje se gelovou chromatografií, v případě pryskyřic s hustotou pod 940 kg/m^3

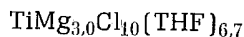
se používá jako stacionární fáze Styrogelu se sekvencí velikostí pórů 10^6 , 10^4 , 10^3 , 10^2 a 6 nm a jako rozpouštědla perchlorethylenu, přičemž se pracuje při 117°C . V případě pryskyřic s hustotou 940 kg/m^3 nebo vyšší se používá Styrogelu se sekvencí velikostí pórů 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 6 nm . Jako rozpouštědla se používá o-dichlorbenzenu při 135°C . Detekce se provádí ve všech případech infračerveným zářením při $3,45 \mu\text{m}$.

Následující příklady ilustrují způsob podle vynálezu, ale v žádném směru jeho rozsah neomezuji.

Příklad Ia**Příprava napuštěného prekursoru**

Do 12 l baňky vybavené mechanickým míchadlem se umístí $41,8 \text{ g}$ ($0,439 \text{ molu}$) bezvodého chloridu hořečnatého a $2,5 \text{ l}$ tetrahydrofuranu (THF). K této směsi se během $1/2$ hodiny přikape $27,7 \text{ g}$ ($0,184 \text{ molu}$) chloridu titaničitého. Aby se látka úplně rozpustila, může být potřeba zahřívát směs po dobu asi $1/2$ hodiny na 60°C .

Ke shora uvedenému roztoku se přidá 500 gramů porézního kysličníku křemičitého a směs se míchá po dobu $1/4$ hodiny. Směs se vysuší profukováním dusíkem při 60°C po dobu asi 3 až 5 hodin. Získá se suchý volně pohyblivý prášek, který má velikost částic stejnou jako použité částice kysličníku křemičitého. Absorbovaný prekursor má složení odpovídající vzorci

**Příklad Ib****Příprava napuštěného prekursoru z předem připraveného prekursoru.**

Ve 12 l baňce vybavené mechanickým míchadlem se rozpustí 146 g prekursoru ve $2,5 \text{ l}$ suchého THF. Roztok se může zahřát na 60°C , aby se usnadnilo rozpuštění. Přidá se 500 g porézního kysličníku křemičitého a směs se míchá po dobu $1/4$ hodiny. Pak se směs vysuší proplachováním proudem dusíku při teplotě nejvýše 60°C po dobu asi 3 až 5 hodin. Získá se suchý volně pohyblivý prášek, který má velikost částic stejnou jako mají částice kysličníku křemičitého.

Prekursor použitý při postupu Ib se získá stejným způsobem jako podle postupu uvedeného v příkladě Ia pouze s tím rozdílem, že se izoluje z roztoku v tetrahydrofuranu krystalizací nebo srážením.

Prekursor se může v této fázi analyzovat na obsah hořčíku a titanu, poněvadž určité množství sloučeniny hořčíku nebo/a titanu se mohlo ztratit při izolaci prekursoru. Empirické vzorce, kterých se zde používá pro charakterizaci složení prekursoru jsou odvozeny za toho předpokladu, že hořčík a titan stále existují ve formě slou-

čenin, které byly původně přidány k elektrondonorní sloučenině. Množství elektrondonorní sloučeniny se určí chromatograficky.

Příklad II

Aktivační postup

Požadovaná navážka impregnovaného prekursoru a aktivační sloučeniny se umístí do mísičního bubnu spolu s dostatečným množstvím bezvodého alifatického uhlovodíkového ředidla, jako isopentanu, aby vznikla suspenze.

Aktivační sloučeniny a prekursoru se používá v takových množstvích, aby se získal částečně aktivovaný prekursor, který má poměr Al/Ti větší než 0 ale menší nebo rovný 10. Přednostní poměr je 4 až 8 : 1.

Suspenze se důkladně míchá při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku po dobu 1/4 až 1/2 hodiny. Výsledná suspenze se vysuší proudem suchého inertního plynu, jako dusíku nebo argonu za atmosférického tlaku a při teplotě 65 ± 10 °C, aby se odstranilo uhlovodíkové ředidlo. To si vyžadá obvykle asi 3 až 5 hodin. Výsledný katalyzátor je ve formě částečně aktivovaného prekursoru napuštěného do pórů kysličníku křemičitého. Látka má podobu volně pohyblivého práškovitého materiálu. Částice odpovídají velikostí a tvarem částicím kysličníku křemičitého. Produkt není pyroforický, pokud je obsah alkylhliníku nejvýše 10 % hmotnostních. Udrží se pod suchým inertním plynem, jako dusíkem nebo argonem až do svého použití. Je připraven pro zavedení do polymeračního reaktoru, kde se pak provede úplná aktivace.

Když se do polymeračního reaktoru uvádí přidavná aktivační sloučenina, aby se dokončila aktivace prekursoru, dávkuje se do reaktoru ve formě zředěného roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako v isopentanu. Tyto zředěné roztoky obsahují asi 5 až asi 30 % obj. aktivační sloučeniny.

Aktivační sloučenina se uvádí do polymeračního reaktoru v takovém množství, aby se poměr Al/Ti v reaktoru udržel na hodnotě od 10 do 400 : 1, přednostně od 15 do 60 : 1.

Příklad III

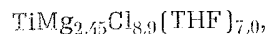
Příprava prekursoru

V 5litrové baňce vybavené mechanickým míchadlem se smísí 16,0 g (0,163 molu) bezvodého chloridu hořečnatého pod dusíkem s 850 ml čistého tetrahydrofuranu. Směs se míchá při teplotě místnosti (asi 25 °C) a přikape se 13,05 g (0,069 molu) chloridu titaničitého. Po skončení přidávání se obsah baňky 1/2 hodiny až 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem, aby se pevné látky rozpustily. Systém se ochladí na teplotu místnosti a pak se během 1/4 hodiny pomalu přidají 3 litry čistého n-hexanu. Vysráží se

žlutá pevná látka. Supernatant se dekantuje a pevná látka se promyje třikrát jedním litrem n-hexanu. Pak se pevné látky odfiltrují a vysuší v rotačním odpařováku při 40 až 60 °C. Získá se 55 g pevného prekursoru.

Prekursor se může v tomto okamžiku analyzovat na obsah hořčíku a titanu, ponechavž určitá množství sloučeniny hořčíku nebo/a titanu se mohlo ztratit při izolaci prekursoru. Empirické vzorce, kterých se zde používá pro charakterizaci složení prekursoru jsou odvozeny za toho předpokladu, že hořčík a titan stále existují ve formě sloučenin, které byly původně přidány k elektrondonorní sloučenině, a že zbývající hmotnost prekursoru tvoří elektrondonorní sloučenina.

Analýzou pevné látky se zjistí složení Mg: 6,1 %, Ti: 4,9 %, což odpovídá vzorci



kde

THF představuje tetrahydrofuran.

Příklad IV

Aktivační postupy

Postup A

Tento aktivační postup zahrnuje několikastupňovou aktivaci prekursoru. Aktivace se při tomto postupu provádí tak, že se prekursor před uvedením do polymeračního reaktoru redukuje jen částečně a dokončení redukce se provede v reaktoru.

Do mísiční nádoby nebo bubnu se umístí požadovaná navážka suchého inertního nosiče. V příkladech, které jsou zde popisovány se jako nosiče používá asi 500 g kysličníku křemičitého nebo asi 1000 g polyethylenového nosiče. Inertní nosič se pak smísí s dostatečným množstvím bezvodého alifatického uhlovodíkového ředidla, jako isopentanu, aby vznikla suspenze. Obvykle je nutno použít asi 4 až 7 ml ředidla na 1 g inertního nosiče. Požadovaná hmotnost prekursoru se pak umístí do mísiční nádoby a důkladně se smísí se suspenzí. V případech, které jsou zde uvedeny se pro výrobu katalyzátorů používá asi 80 až 135 g prekursoru, které obsahují $1 \pm 0,1$ mmolu titanu na gram prekursoru.

K obsahu mísiční nádoby se přidá požadované množství aktivátoru potřebné pro částečnou aktivaci prekursoru. Používá se takového množství aktivátoru, aby byl poměr Al/Ti v částečně redukovaném prekursoru až 10 : 1, a přednostně 4 až 8 : 1. Aktivátor se přidává do mísičního bubnu ve formě roztoku obsahujícího asi 20 % hmotnostních aktivátoru (v těchto příkladech triethylhliníku) v inertním alifatickém uhlovodíkovém rozpouštědle (v těchto příkla-

dech hexanu). Aktivace se provede důkladným promíslením a uvedením aktivátoru ve styk s prekursorem. Všechny shora popsané operace se provádějí při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku pod inertní atmosférou.

Výsledná suspenze se vysuší proudem suchého inertního plynu, jako dusíku nebo argonu za atmosférického tlaku a při teplotě nejvýše 60 °C, aby se odstranilo uhlovodíkové ředidlo. To si vyžadá obvykle asi 3 až 5 hodin. Látka má podobu volně pohyblivého práškovitého materiálu, tvořeného jednotnou směsí aktivovaného prekursoru s inertním nosičem. Vysušený nepyroforický produkt se skladuje pod inertním plynem.

Když se do polymeračního reaktoru uvádí přídavný aktivátor podle postupu A za účelem dokončení aktivace prekursoru, může se tento aktivátor nejprve absorbovat v inertním nosiči, jako je silikagel nebo polyethylen, nejvýhodněji se však aktivátor do reaktoru zavádí ve formě zředěného roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako isopentanu.

Když se má aktivátor absorbovat v silikagelovém nosiči, obě látky se spolu mísí v nádobě obsahující asi 4 ml isopentanu na gram nosiče. Výsledná suspenze se pak suší asi 3 až 5 hodin proudem dusíku za atmosférického tlaku při teplotě 65 ± 10 °C, aby se odstranilo uhlovodíkové ředidlo.

Když se aktivátor vstříkne do polymeračního systému ve formě zředěného roztoku přednostně se používá koncentrace asi 5 až 10 % hmotnostních.

Bez ohledu na způsob zavádění aktivátoru do polymeračního reaktoru za účelem dokončení aktivace prekursoru, používá se aktivátoru v takovém množství, aby se poměr Al/Ti v polymeračním reaktoru udržel na hodnotě od ≥ 10 do 400 : 1 a přednostně od ≥ 10 do 100 : 1.

Před použitím se kysličník křemičitý suší alespoň 4 hodiny při alespoň 600 °C.

Postup B

Při tomto postupu se úplná aktivace prekursoru provádí tak, že se prekursorem uvádí během mísení do styku s aktivátorem absorbovaným v inertním nosiči.

Aktivátor se absorbuje v inertním nosiči tak, že se suspenduje spolu s nosičem v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle a pak se suspenze vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo. Získaná směs obsahuje asi 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru. Postupuje se tedy takto: 500 g kysličníku křemičitého (předem sušeného 4 hodiny při 800 stupních Celsia) se předloží do mísicí nádoby. Pak se do mísicí nádoby přidá požadované množství aktivátoru ve formě 20 % (hmotnostně) roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako hexanu a směs se smísí, suspenduje s inertním nosičem při teplotě míst-

nosti a za atmosférického tlaku. Pak se rozpouštědlo odpaří sušením vzniklé suspenze při 65 ± 10 °C po dobu asi 3 až 5 hodin za atmosférického tlaku proudem suchého inertního plynu, jako dusíku. Vysušená směs má formu sypkých částic, které mají stejný rozměr, jako částice použitého nosiče.

Do mísicí nádoby se předloží asi 500 g vysušeného kysličníku křemičitého, na kterém je nanesen aktivátor (v hmotnostním poměru 50/50) a přidá se požadovaná navážka prekursoru (80 až 100 g). Látka se důkladně mísí 1 až 3 hodiny při teplotě místnosti a atmosférickém tlaku pod suchým inertním plynem, jako dusíkem nebo argonem. Výsledná směs má podobu fyzikální směsi sypkých částic, které mají velikost řádově 10 až 150 μm . Během mísení přichází aktivátor na nosiči do styku s prekursorem a úplně ho aktivuje. Během exothermické reakce, ke které dochází, by teplota katalyzátoru neměla překročit 50 °C, aby se zabránilo jakékoliv deaktivaci katalyzátoru. Výsledný aktivovaný katalyzátor má poměr Al/Ti asi 10 až 50 a pokud obsahuje více než 10 % hmotnostních aktivátoru, může být pyroforický. Před uváděním do reaktoru se skladuje pod suchým inertním plynem, jako dusíkem nebo argonem.

Příklad 1

Příprava kopolymeru

Ethylen se kopolymeruje s propylenem nebo 1-butenem (v příkladech 1 až 2 s propylenem a v příkladech 3 až 14 s 1-butenem). Ve všech příkladech se používá katalyzátoru připraveného shora uvedeným způsobem a aktivovaného aktivačním postupem A. Vyrobit se polymery, které mají hustotu 940 kg/m³ nebo nižší. Ve všech případech má částečně aktivovaný prekursorem molární poměr Al/Ti 4,4 až 5,8. Dokončení aktivace prekursoru v polymeračním reaktoru se provádí triethylhlíníkem, kterého se používá buď ve formě isopentanového roztoku o koncentraci 5 % hmotnostních příklady 1 až 3 a 4 až 14) nebo v absorbované formě na kysličníku křemičitém, hmotnostně 50/50 (příklady 4 a 5) v takovém množství, aby se získal v reaktoru úplně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem Al/Ti asi 29 až 140.

Každá z reakcí se kontinuálně provádí v reakčním systému s fluidním ložem po dobu alespoň 1 hodiny od dosažení rovnováhy za tlaku 2,06 MPa při rychlosti plynu odpovídající asi pěti- až šestinásobku hodnoty Gmf a výtěžku vztaženému na prostor a čas 48,7 až 97,3 kg/m²/h. Používá se shora popsaného reakčního systému znázorněného na obrázku. Jeho spodní část je vysoká 3,05 m a její vnitřní průměr je 0,343 m. Horní část je vysoká 4,88 m a její vnitřní průměr je 0,597 m.

V několika příkladech se během reakce přidává diethylzinek (jako roztok v isopentanu o koncentraci 2,6 % hmotnostních), aby se udržel konstantní molární poměr Zn/Ti. V případě používání diethylzinku byl rovněž triethylhliník přidáván ve formě isopentanového roztoku o koncentraci 2,6 % hmotnostních.

Následující tabulka A uvádí různé pracovní podmínky použité v příkladech 1 až 14, tj. obsah prekursoru ve směsi prekursoru a kysličníku křemičitého (% hmotnostní); poměr Al/Ti v částečně aktivova-

ném prekursoru, poměr Al/Ti udržovaný v reaktoru; polymerační teplotu; obsah ethylenu v reaktoru (% obj.); molární poměr vodík/ethylen; molární poměr komonomeru (C_x) k ethylenu (C_2) v reaktoru, produktivitu katalyzátoru a molární poměr Zn/Ti.

V tabulce B jsou uvedeny vlastnosti granulárních surových pryskyřic vyrobených v příkladech 1 až 14, tj. hustota, index toku taveniny (MI), poměr rychlostí toku taveniny (MFR), objemová hmotnost, střední velikost částic, obsah popele v % hmotnostních a obsah titanu (ppm).

Tabulka A

Reakční podmínky v příkladech 1 až 14

Příklad	Obsah prekursoru [% hmotnostní]	Molární poměr Al/Ti v částečně aktivovaném prekursoru	Molární poměr Al/Ti v reaktoru	Teplota [°C]	Obsah ethylenu [% obj.]	Molární poměr H_2 /ethylen	Molární poměr komonomeru/ethylen
1	8,3	5,8	40,5	90	41,7	0,492	0,486
2	8,3	5,8	50,8	90	39,7	0,566	0,534
3	20,1	4,50	88,3	85	56,3	0,148	0,450
4	19,8	4,40	26,7	85	54,1	0,350	0,350
5	19,8	4,40	26,7	80	54,1	0,157	0,407
6	6,9	5,08	42,0	85	49,2	0,209	0,480
7	6,9	5,08	33,6	85	46,5	0,208	0,482
8	6,9	5,08	28,8	85	42,1	0,206	0,515
10	8,3	5,8	124,6	90	45,1	0,456	0,390
11	8,3	5,8	80,8	90	42,7	0,365	0,396
12	8,3	5,8	52,0	90	48,4	0,350	0,397
13	8,3	5,8	140,1	90	42,6	0,518	0,393
14	8,3	5,8	63,5	90	40,8	0,556	0,391

Tabulka B

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech 1 až 14

Příklad	Hustota [kg/m ³]	Index toku taveniny [g/10 min]	Poměr rychlostí toku taveniny	Objemová hmotnost [kg/m ³]	Střední velikost částic [mm]
1	927	22,0	24,4	272,5	0,58
2	929	24,0	23,4	283,8	0,58
3	925	0,61	27,1	272,5	0,76
4	931	12,0	26,7	272,5	0,70
5	923	1,47	28,2	253,0	1,03
6	919	3,41	25,9	272,5	1,40
7	925	2,90	24,5	283,8	1,50
8	919	3,10	24,6	262,8	1,45
10	929	16,0	24,1	280,6	0,58
11	929	15,3	24,0	269,2	0,59
12	928	11,5	24,1	270,9	0,63
13	929	20,7	24,3	280,6	0,65
14	929	29,2	26,1	272,5	0,52

Příklad 2

Kopolymer ethylenu a 1-butenu připravený podle příkladu 1, který má hustotu 920 kg/m^3 a index toku taveniny 2 g/10 min se zpracuje na fólii o tloušťce $0,038 \text{ mm}$ rozfukováním vytlačené hadice pomocí vytlačovacího stroje 24/1 s vytlačovacím šnekem o průměru $63,5 \text{ mm}$ a poměru $L/D 18 : 1$. Vytlačovací šnek má dávkovací pásmo o délce $317,5 \text{ mm}$, přechodné pásmo o délce $190,5 \text{ mm}$, odměřovací pásmo o délce 508 mm a mísicí pásmo o délce 127 mm . Směšovací část je drážkovaná a má následující charakteristiku: průměr $63,5 \text{ mm}$, kanálky $76,2 \text{ mm}$, poloměr kanálek $13,74 \text{ mm}$, šířka mísicího pole závitů $6,35 \text{ mm}$, šířka stíracího pole závitů $5,08 \text{ mm}$ a délka mísicí uzávěry $114,3 \text{ mm}$. Prázdné místo ve válci je vyplněno vložkou o průměru $63,25 \text{ mm}$ o délce $279,4 \text{ mm}$, která obsahuje narážku o délce $228,6 \text{ mm}$ a průměru $25,4 \text{ mm}$.

Teplota ve válci vytlačovacího stroje je asi 177°C . Používá se sítek $20/60/20 \text{ mesh}$ a vytlačovací hubice pro výrobu fólií rozfukováním o průměru $152,4 \text{ mm}$ se spirá-

lovou jehlou. Teplota hubice je nastavena asi na 177°C . Rychlost výroby je $21,79 \text{ kg/h}$. Výška přítlačného válečku je asi $4,57 \text{ m}$. Chlazení se provádí pomocí vzduchového kroužku Venturiho typu. Všechny fólie se vyrábí při vyfukovacím poměru $2 : 1$ (poměr obvodu vaku k obvodu hubice). Otáčky vytlačovacího šneku [min^{-1}], výkon v kg/h za 1 otáčku, příkon hřídele v kW , účinnost v kWh/kg a teplota extrudátu jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Opakuje se do všech podrobností postup podle příkladu 2 s tím rozdílem, že rychlost výroby je $31,78 \text{ kg/h}$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 4

Opakuje se do všech podrobností postup podle příkladu 2 s tím rozdílem, že rychlost výroby je $43,58 \text{ kg/h}$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Příklad	2	3	4
Rychlost výroby [kg/h]	21,79	31,78	43,58
Otáčky [min^{-1}]	30	44	60
Výkon při jedné otáčce [kg/h/ot.]	0,73	0,73	0,73
Příkon hřídele [kW]	2,39	4,25	6,56
Účinnost [kWh/kg]	0,110	0,133	0,151
Teplota [$^\circ\text{C}$]	196,3	210,2	220,2

Příklad 5

Opakuje se přesně postup podle příkladu 2 s tím rozdílem, že rychlost výroby je $31,78 \text{ kg/h}$ a použije se vytlačovacího šneku s poměrem $L/D 24 : 1$ místo vytlačova-

cího šneku s poměrem $L/D 18 : 1$. Výsledky za použití této rychlosti výroby a vytlačovacího šneku jsou porovnány s příkladem 3, ve kterém je rychlost výroby $31,78 \text{ kg/h}$ a použitý vytlačovací šnek má poměr $L/D 18 : 1$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Příklad	3	5
Poměr L/D vytlačovacího šneku	18 : 1	24 : 1
Rychlost výroby [kg/h]	31,78	31,78
Otáčky [min^{-1}]	44	41
Výkon na otáčku [kg/h/ot.]	0,73	0,75
Příkon hřídele [kW]	4,39	4,71
Účinnost [kWh/kg]	0,136	0,151
Teplota [$^\circ\text{C}$]	221,3	235,2

Data uvedená v tabulce II ukazují výhody, kterých se dosáhne za použití vytlačovacího šneku o poměru L/D 18 : 1, tj. nižší nároky na energii při stejné rychlosti výroby, lepší využití energie (jak ukazují nižší hodnoty v kWh/kg) a nižší teplota extrudátu.

Rychlé tání ve vytlačovacích strojích

Jako mechanismus tání u všech krystalických a sklovitých termoplastických polymerů je přijímán stříhový mechanismus tání.

Stříhové tání lze popsat jako mechanismus vývoje tepla v tenkém filmu, který probíhá mezi neroztaveným pevným polymerem a válcem vytlačovacího stroje. Film, který se tvoří v kanálku vytlačovacího stroje, je obvykle 0,381 až 0,508 mm tlustý a v tenkém filmu taveniny může dojít k rychlosti smykové deformace až 5000 s^{-1} . Jak kanálek postupuje k výstupnímu otvoru vytlačovacího stroje, množství pevného polymeru v kanálku se snižuje vlivem ohřívání a tavení v tenkém filmu, který je stříhově namáhán. U vysokotlakého polyethylenu pokračuje toto tání podél 50 až 80 % délky vytlačovacího stroje. U polymerů použitých podle vynálezu nebyl při sérii dále popsaných zkoušek pozorován tento pomalý mechanismus tání vyskytující se u vysokotlakého polyethylenu.

Mechanismus tání u polymerů použitých podle vynálezu je rychlejší, což se projevuje v tom, že probíhá podél méně než 40 proc. délky šneku (který má poměr délky k průměru 15 : 1 až 21 : 1). V některých případech probíhá tání pouze v délce odpovídající 2 až 5 průměrům šneku od místa, kde tání započalo.

Rozdíly mezi rychlým táním a pomalým táním vysokotlaké polyethylenové pryskyřice jsou trojí:

- 1) Tání je mnohem rychlejší
- 2) Tání se neomezuje na tenký film mezi pevným polymerem a válcem
- 3) Tavenina má tendenci se tvořit na zadní hraně místo na přední hraně šoubovnice vytlačovacího šneku

Shora popsaný mechanismus tání, označovaný jakožto tzv. rychlé tání platí jak bylo prokázáno u násady ve formě pelet a granulátu.

Rychlé tání je zodpovědné za schopnost krátkého šneku poskytnout kvalitní taveninu při krátké délce a při vysoké rychlosti vytlačování fólií. Při vytlačování fólií je důležitá kvalita, tj. rovnoměrné rozložení teplot. Pro dosažení tohoto rovnoměrného rozložení teploty je nutná temperace taveniny. V případě krátkého šneku dochází k rychlému roztavení a k temperování dochází na zbývajícím délce šneku.

Způsob určování rychlosti tání

Použije se 2,5palcového vytlačovacího

stroje (63,5 mm) s možností rychlého ochlazení nebo zahřátí válce, tj. s možností zahřátí na 150°C na teplotu místnosti (asi 25°C) rychlostí asi 15°C/min . Chlazení se provádí pomocí chladicího kanálku uloženého ve válci vytlačovacího stroje, který může být naprogramován tak, aby se chladícím kanálkem kontinuálně vedla chladná voda. Při rychlém zahřívání se v kombinaci s párou, která se vede chladícím kanálkem, používá vysoce intenzivních ohřevů.

V zadní části vytlačovacího stroje je umístěn velký vzduchový válec, kterého se používá k vyvození velké síly na šnek vytlačovacího stroje (asi 549,6 kPa na 304,8 mm píst, což odpovídá celkové síle asi 39 240 N).

Rychlost tání se určuje tak, že se roztavený polymer zmrazí ve válci vytlačovacího stroje a takto „zmrazený“ vzorek se vyrazí ven.

Zmrazený vzorek se získá takto:

Vytlačovací stroj naplněný polymerem se nechá běžet za požadovaných podmínek (tj. 60 ot./min, teplota válce 149°C), pak se náhle zapojí chladicí voda a otáčky se sníží na nulu. V chlazení válce se pokračuje tak dlouho, až má válec teplotu místnosti. Počká se tak dlouho, až má polymer teplotu místnosti, což obvykle trvá nejméně 4 hodiny a pak se zapne elektrické topení a do válce se začne uvádět pára, aby se rychle uvolnila vložka. Pak se během zahřívání působí na šnek velkou silou. Po intervalu 3 až 10 minut se šnek vyrazí z vytlačovacího stroje tím, že se na zadní část šneku působí silou. Zahříváním se přitom roztaví co nejmenší množství polymeru u stěny válce. Po vyjmutí šneku se pevný polymer odstraní ze šneku a rozdělí na části v závislosti na poměru délky šneku k průměru, aby se určilo relativní množství neroztaveného polymeru ve srovnání s roztaveným polymerem za podmínek vytlačování existujících v době chlazení.

Jako rychle tající polymer se označuje takový polymer, který se při průchodu shora popsaným vytlačovacím strojem úplně roztaví v rozmezí délky šneku odpovídající 2 až 5 průměrům šneku od začátku tavení.

Pomalé zeslabování při stříhovém namáhání

Pod pojmem pomalé zeslabování se rozumí to, že když se rychlost stříhové deformace zkoušeného polymeru měří v kapilárním plastometru při $204,7^\circ\text{C}$ v rozmezí rychlosti stříhové deformace od 1 do 5000 s^{-1} , klesá viskozita zkoušeného polymeru měřená Pa.s (1b.s/palce²) souhlasně v rozsahu zkoušení, ale je v celém zkoušebním rozsahu vždy vyšší než viskozita vysokotlakého homopolymeru ethylenu, který má stejnou hustotu ($\pm 5 \text{ kg/m}^3$) a stejný index toku taveniny ($\pm 0,3 \text{ g/10 min}$).

Porovnání provedené na rychlosti střího-

vé deformace dvou takových skupin polymerů je provedeno na obr. 6 a 7. Obr. 6 znázorňuje porovnání mezi rychlostí stříhové deformace nízkotlakého kopolymeru ethylenů a 1-butenů použitého při způsobu podle vynálezu (nízkotlaký polyethylen), jehož index toku taveniny je 1 dg/min s vysokotlakým homopolymerem ethylenů (vysokotlaký polyethylen), který má index toku taveniny 0,7 dg/min. Oba dva zkoušené polymery mají hustotu 920 kg/m³. Křivky pro jednotlivé pryskyřice budou v podstatě stejné bez ohledu na hustotu polymerů (v rozsahu asi 910 až 960 kg/m³). Umístění křivek na grafu se však změní se změnou indexu toku taveniny zkoušeného polymeru. Se zvyšováním indexu toku jsou křivky umístěny v grafu výše.

Na obr. 7 je znázorněno porovnání mezi rychlostí stříhové deformace nízkotlakého kopolymeru ethylenů a 1-butenů použitého při způsobu podle vynálezu (nízkotlaký polyethylen), který má index toku taveniny 2,0 dg/min s vysokotlakým homopolymerem ethylenů (vysokotlaký polyethylen),

který má rovněž index toku taveniny 2,0 dg/min. Oba zkoušené polymery mají hustotu 920 kg/m³.

Způsob vytlačování, popsáný v těchto podlohách byl sice vysvětlován na případu polymerů vyrobených podle starších shora uvedených amerických patentových přihlášek, na použití těchto polymerů se však neomezuje. Při způsobu vytlačování podle vynálezu lze použít i jiných polymerů ethylenů (homopolymerů a kopolymerů s jedním nebo více C₃ až C₈ komonomery), které rychle tají, a které vykazují pomalé zeslabování při stříhovém namáhání, bez ohledu na distribuci molekulových hmotností těchto polymerů. Tyto polymery mohou proto mít poměrně široké rozmezí molekulových hmotností asi 2 až 10 a přednostně asi 2 až 4.

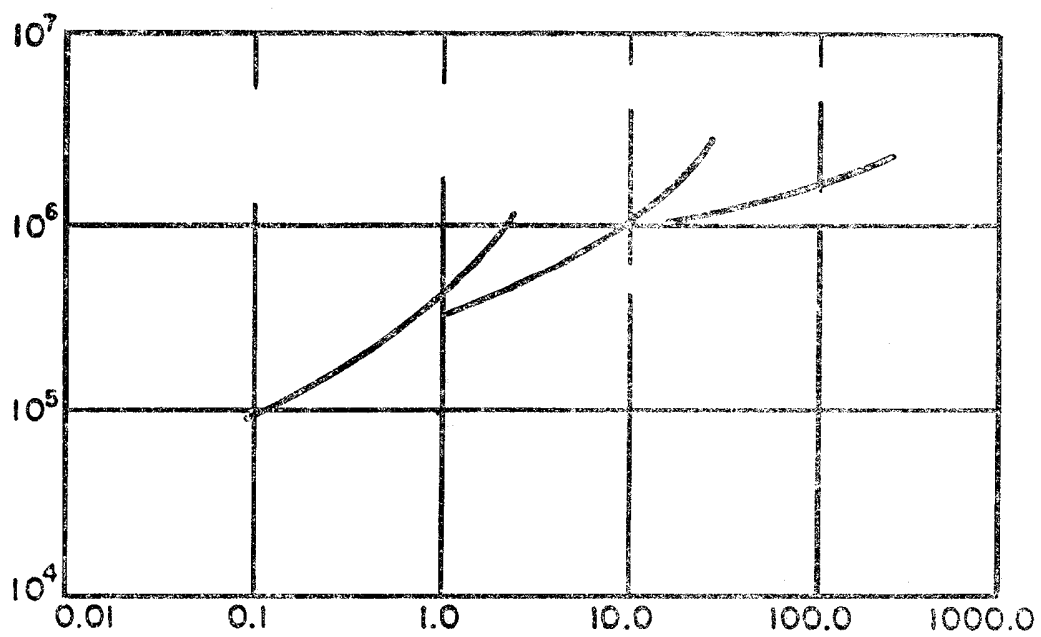
Způsob podle vynálezu je obecně použitelný u pryskyřice, které mají index toku taveniny v rozmezí od asi 0,1 do 10 dg/min, přednostně v rozmezí asi 0,1 až 5 dg/min. Tyto pryskyřice mají rovněž mít hustotu přednostně asi 910 až 940 kg/m³.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

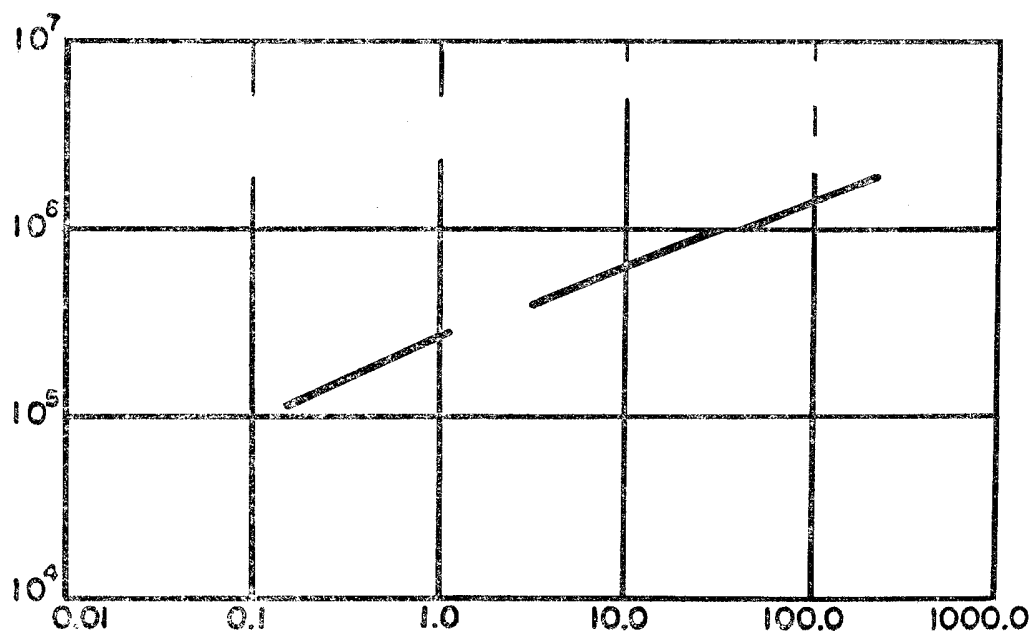
Způsob výroby extrudátu z rychle tajícího polymeru ethylenů, který vykazuje pomalé zeslabování při stříhovém namáhání, vytlačováním z taveniny ve vytlačovacím

stroji obsahujícím vytlačovací šnek, vyznačující se tím, že se používá vytlačovacího šneku o poměru délky k průměru v rozmezí od 15 : 1 do 21 : 1.

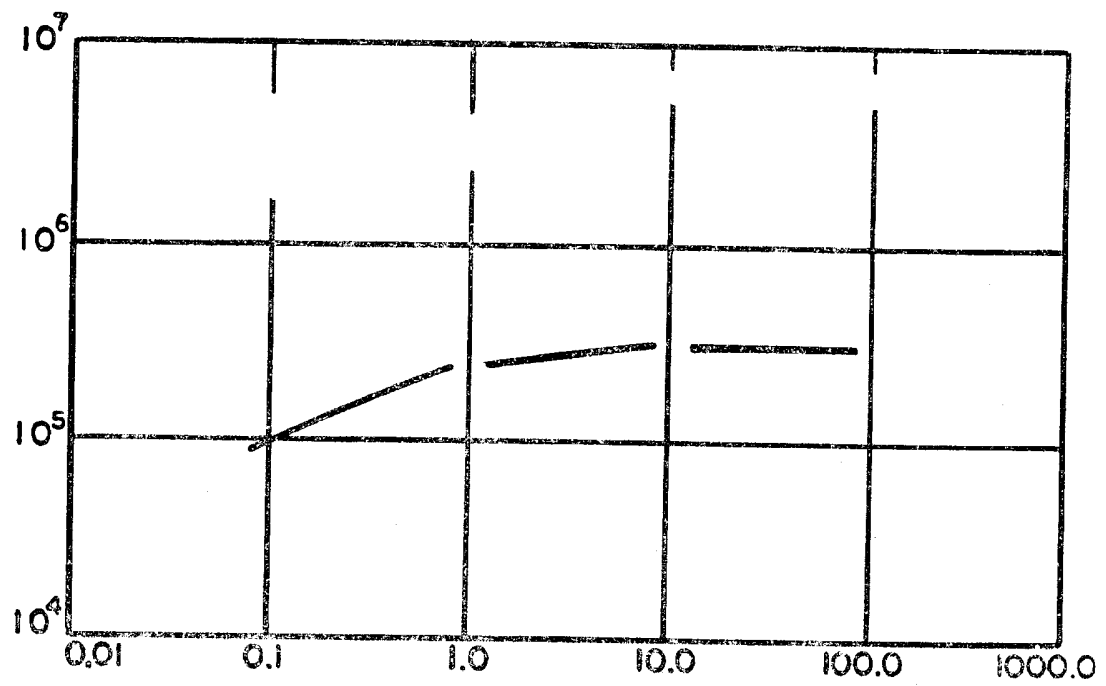
6 listů výkresů



Obr. 1

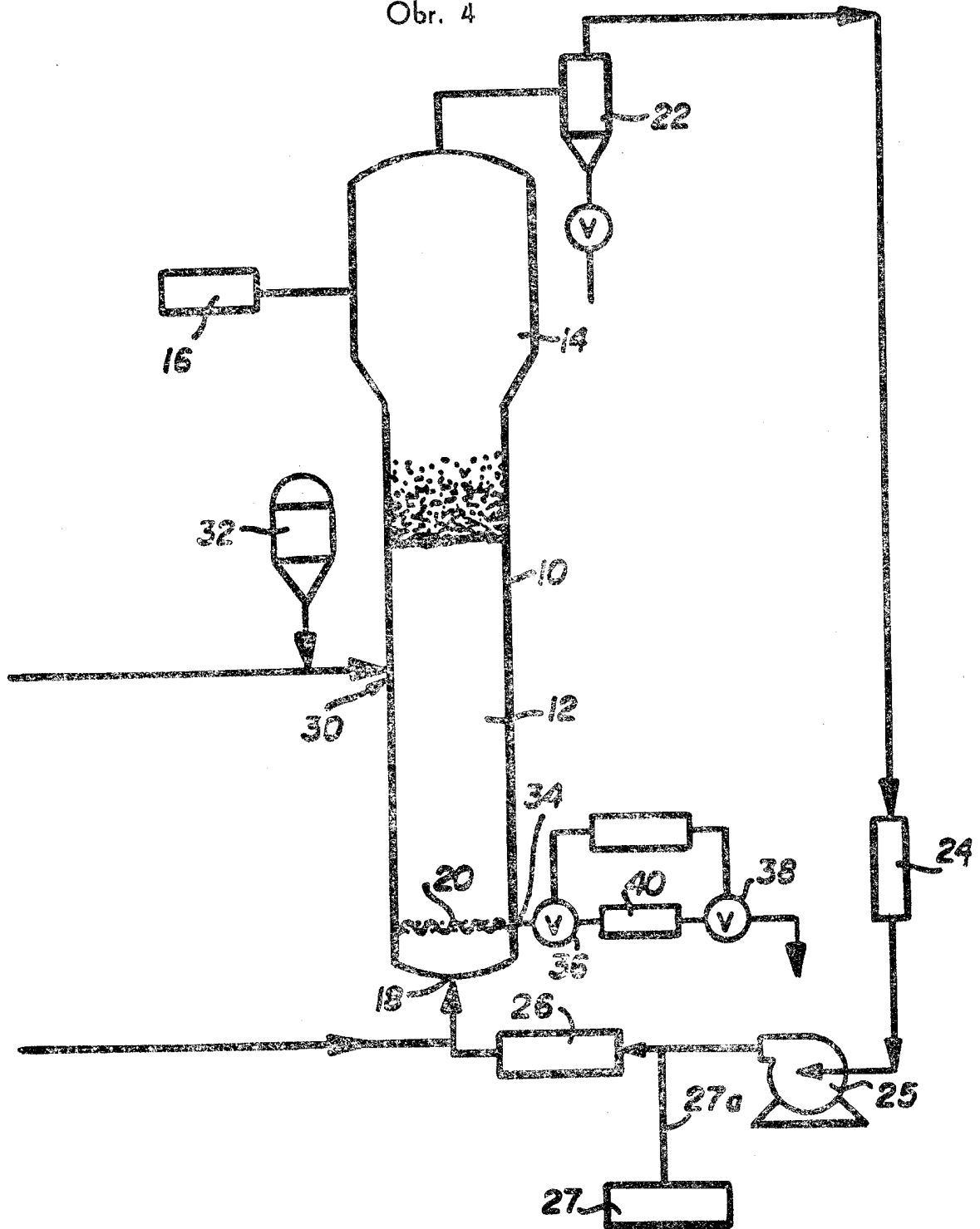


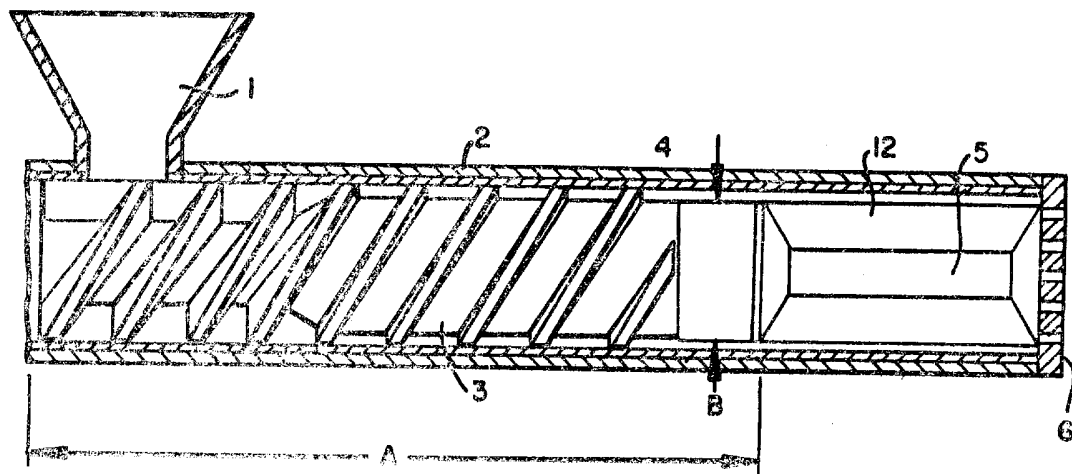
Obr. 2



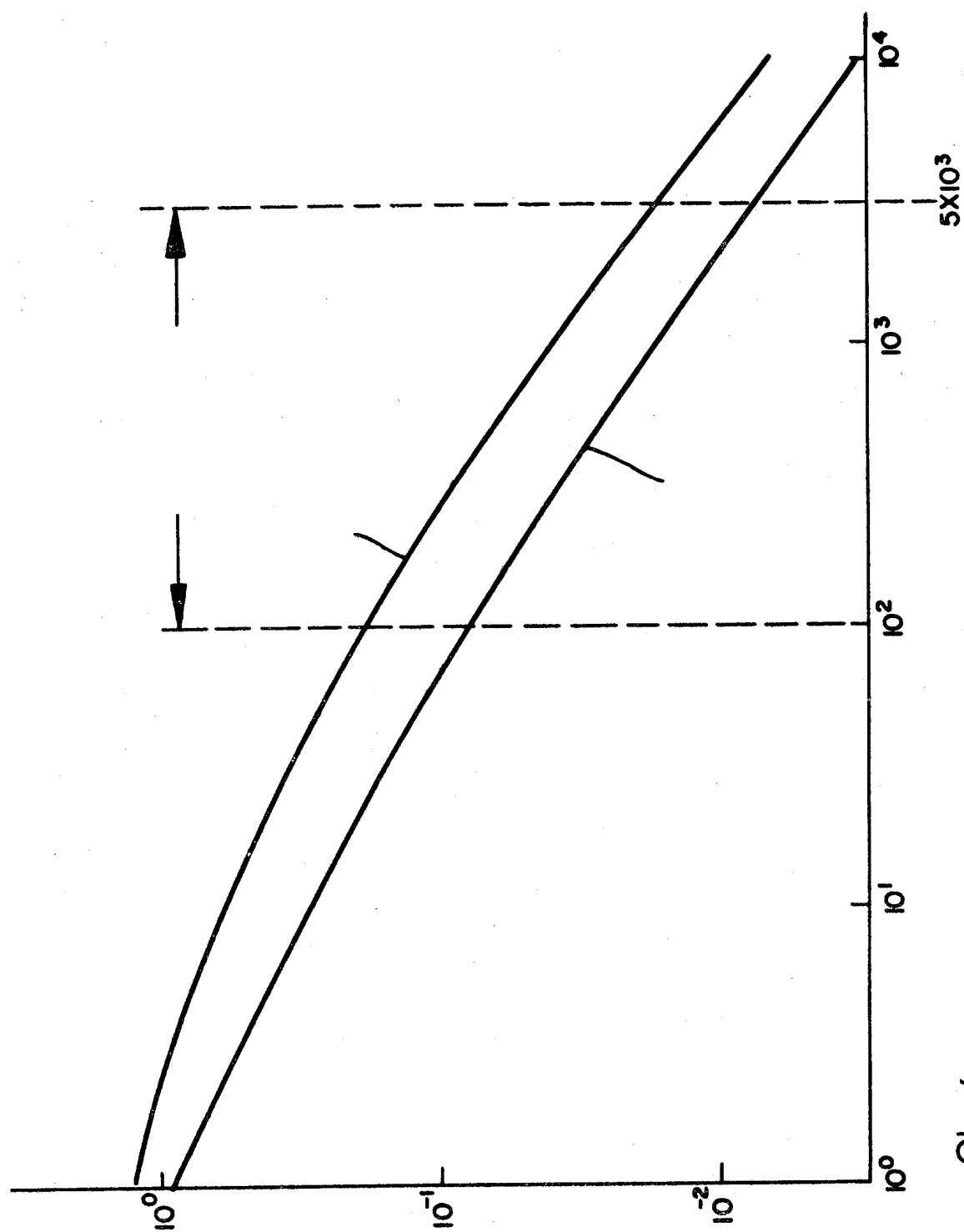
Obr. 3

Obr. 4





Obr. 5



Obr. 6

