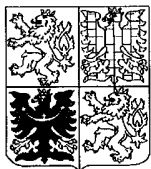


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.03.1999**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.03.1998**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/076712**  
(33) Země priority: **US**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.03.2001**  
(Věstník č. 3/2001)  
(86) PCT číslo: **PCT/US99/04598**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/45046**

(21) Číslo dokumentu:

**2000 - 3207**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 F 210/00**  
**C 08 F 212/00**  
**C 08 F 297/08**  
**C 08 L 23/08**  
**C 08 L 23/16**

(71) Přihlašovatel:  
ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L.P., Akron,  
OH, US;

(72) Původce:  
Abdou-Sabet Sabet, Akron, OH, US;  
Rosenbaum Barry M., Shaker Heights, OH, US;

(74) Zástupce:  
Jirotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Dynamická vulkanizace polymerních směsí v  
reaktorech řazených za sebou**

(57) Anotace:  
Způsob dynamické vulkanizace směsi polymerů vyrobených  
roztokovou polymerací v reaktorech řazených za sebou.  
Polymerní směsi se míchají v podmínkách tepla a smyku a  
přidá se vulkanizační činidlo, aby došlo alespoň k částečnému  
zesítnění složek směsi.

CZ 2000 - 3207 A3

Dynamická vulkanizace polymerních směsí v reaktorech řazených za sebou

#### Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy polymerních směsí za pomoci reaktorů řazených za sebou a katalyzátoru na bázi metalocenu. Monomery užití v tomto vynálezu jsou ethylen, vyšší alfa-olefiny (nejvýhodnější je propylen) a volitelně i nekonjugovaný dien (nejlépe ethylidennorboren ENB). Specifičtěji se tento vynález týká přípravy směsí kopolymerů EP (ethylen-propylen), v nichž se složky směsí liší v některé z následujících vlastností: 1. složení, 2. molekulová hmotnost a 3. krystalinita. Označení kopolymer EP používáme i pro terpolymery obsahující různá množství nekonjugovaného dienu. Takové terpolymery jsou běžně známy jako EPDM.

Pro přípravu výše uvedených směsí mluví různé výhody. Na příklad se polymerů EP (kopolymer ethylen-propylen) a EPDM (ethylenpropylenový dienový terpolymer) často používá jako směsí dvou nebo více polymerů pro získání optimálních vlastností polymeru pro danou aplikaci. Smíšením vysokomolekulárních a nízkomolekulárních polymerů se rozšíří distribuce molekulových hmotností a tím se získá lepší zpracovatelnost, než mají polymery s úzkou distribucí molekulových hmotností se stejnou průměrnou molekulovou hmotností. Semikrystalický polymer se může smísit s amorfním polymerem pro zlepšení houževnatosti (zelená pevnost-pevnost po tvarování) amorfní složky při teplotách pod teplotou tání semikrystalického polymeru. Polymery s vyšší zelenou pevností mají menší sklon k tečení zastudena a vykazují lepší vlastnosti při zpracovatelských způsobech jako je kalandrování a vytlačování.

### Dosavadní stav techniky

Jeden ze způsobů vytvoření výše zmíněných směsí je smíšení dvou různých polymerů po jejich polymeraci s cílem získat požadovaný soubor vlastností. Tento způsob je však nákladný a proto je mnohem více žádoucí připravovat směsi přímou polymerací. Směsi připravené přímou polymerací jsou dobře známy z dříve publikovaných patentových spisů jako je příprava EPDM s pomocí katalyzátorů Ziegler-Natta na bázi rozpustného vanadu v reaktorech řazených za sebou a příprava polymerů s odlišnými vlastnostmi v každém reaktoru. Patentové spisy popisující užití způsobů s vanadem v reaktorech řazených za sebou jsou Patent USA č. 3,629.212, Patent USA č. 4,016.342 a Patent USA č. 4,306.041, jež jsou pro účely patentového práva USA zahrnuty ve formě odkazů.

I když lze provést míšení polymerů za pomoci katalyzátorů Ziegler-Natta v řadových reaktorech, jsou zde vážná omezení ohledně množství a vlastností polymerů, jež lze vyrobit v obou reaktorech, zvláště ve druhém reaktoru. Z ekonomických důvodů je při provozu reaktorů nejvýhodnějším způsobem vložit katalyzátor pouze do prvního reaktoru pro snížení spotřeby drahých složek katalyzátoru. Protože rychlost deaktivace aktivních vanadových složek je značná, je ve druhém reaktoru v řadě velmi nízká koncentrace katalyzátoru a v dalších by byla ještě nižší. V důsledku toho by bylo velmi obtížné připravit ve druhém reaktoru více než asi <sup>hmotn.</sup> 35 % veškerého polymeru. Nízká koncentrace katalyzátoru též může omezit složení nebo molekulovou hmotnost polymeru. Tento problém lze řešit tak, že se do druhého a dalších reaktorů přidají aktivátory katalyzátorů nebo další katalyzátory, to však zvyšuje výrobní náklady. Kromě toho mají vanadové katalyzátory omezenou schopnost vyrábět polymery s

obsahem ethylenu nižším než 35 % hmotn., protože daleko ochotněji polymerují ethylen než propylen nebo vyšší alfa-olefiny. Kromě toho jsou rozpustné vanadové katalyzátory neschopné produkovat kopolymery nebo terpolymery vykazující krystalinitu vzhledem k přítomnosti dlouhých sekvencí isotaktického polypropylenu.

#### Podstata vynálezu

Tento vynález se liší od popisů ve stavu techniky tím, že nabízí způsob výroby polymerních směsí v reaktorech řazených za sebou řešící problémy dosavadního stavu techniky spojené s kvalitativními nedostatky. Upozorňujeme, že výrazy "vícestupňový reaktor" a "reaktory řazené za sebou" jsou zde používány jako vzájemně zaměnitelné. Při použití metalocenových katalyzátorů vyznačujících se vysokou životností lze vyrábět polymerní směsi lišící se počtem složek, složením těchto složek a jejich molekulovou hmotností v mnohem širším rozmezí než polymerní směsi, jež lze získat pomocí vanadových katalyzátorů podle dosavadního stavu techniky. Zvláště je cílem tohoto vynálezu využívat reaktory řazené za sebou a vyrábět následující typy směsí: a. směsi v nichž se obsah ethylenu v polymeru vyrobeném v prvním a druhém reaktoru liší o 3 až 75 % hmotn. ethylenu, b. směsi, v nichž je distribuce molekulových hmotností (MWD) směsi charakterizována poměrem  $M_w/M_n = 2,5$  až 20 a  $MW/MN$  jednotlivých složek směsi je 1,7 až 2,5 a c. směsi v nichž jak složení polymeru tak MWD vyhovují kritériím v bodech a. a b. uvedených výše a d. směsi, v nichž jedna složka obsahuje 0 až 20 % hmotn. ethylenu, je semikrystalická vlivem přítomnosti sekvencí isotaktického propylenu v řetězci a má teplotu tání 40 až 160 °C, a další složka je amorfní a e. směsi, v nichž jedna složka obsahuje 60 až 85 %

hmotnostních ethylenů, je semikrystalická vlivem přítomnosti dlouhých ethylenových sekvencí v řetězci a má teplotu tání 40 - 120 °C a další složka je amorfni.

Tato polymerní směs připravená v reaktorech řazených za sebou se používá při dynamické vulkanizaci pro získání zlepšených termoplastických elastomerních produktů.

Polymerace se výhodně realizuje jako homogenní roztoková polymerace. Katalyzátorem je cyklopentadienylmetalocenový komplex se dvěma Cp (cyklopentadienovými) cyklickými systémy pro ligandy nebo monocyklopentadienylmetalocenový katalyzátor. Metalocenové komplexy se aktivují alumoxanem, například methylalumoxanem (MAO) nebo nekoordinujícím aniontem (NCA) popsáným níže. Podle přání se může do vsádky do reaktoru přidat trialkylhliníkový lapač (scavenger) za účelem ochrany katalyzátoru před deaktivací jedy. Je výhodné, když reaktory jsou míchané průtočné reaktory plněné kapalinou. Jako výhodné provedení se při tomto způsobu používá dvou nebo více míchaných reaktorů s kontinuálním průtokem v řadě se dvěma reaktory. Rozpouštědlo a monomery se uvádějí do všech reaktorů a je výhodné, když se katalyzátor plní jen do prvního reaktoru. Reaktory jsou chlazeny chladicím pláštěm nebo chladicími hady, samovolným ochlazováním (autorefrigeration), předchlazením vsádky nebo kombinací všech tří způsobů. Reaktor se samovolným ochlazováním vyžaduje přítomnost parní fáze v reaktoru. Dává se přednost adiabatickým reaktorům s předchlazenou vsádkou. Umožňuje to teplotní rozdíl mezi reaktory, což pomáhá regulaci molekulové hmotnosti polymeru. Monomery v tomto způsobu používané jsou ethylen a vyšší alfa-olefiny C3-C8. Jako vyšší alfa-olefin je nejvýhodnější propylen. Podle přání mohou monomery též zahrnovat nekonjugovaný dien a v tom případě je nejvýhodnějším diem ENB (5-

ethyliden-2-norboren). Teplota v reaktoru závisí na vlivu teploty na rychlost deaktivace katalyzátoru a vlastnosti polymeru. Z ekonomických důvodů je žádoucí pracovat při co nejvyšších teplotách; teploty by však neměly překročit mez, za níž je koncentrace katalyzátoru ve druhém reaktoru nedostatečná pro přípravu potřebné polymerní složky v požadovaném množství. Proto se teplota určí charakterem katalyzátorového systému. Zpravidla může teplota v prvním reaktoru kolísat mezi 0-110 °C, přičemž jsou výhodné teploty 10-90 °C a nejvýhodnější teploty 20-70 °C. Teploty ve druhém reaktoru kolísají mezi 40 a 160 °C, přičemž jsou výhodné teploty 50-140 °C a nejvýhodnější je 60-120 °C.

Když se dva reaktory použijí v řadě, je složení polymeru vyrobeného v prvním reaktoru 0-85 % hmotnostních ethylenu a složení polymeru ve druhém reaktoru je 0-85 % hmotnostních ethylenu. Průměrné složení polymerní směsi je 6-85 % hmotnostních ethylenu.

Jestliže je poměr  $M_w/m_n$  směsi menší než 2,5, potom je rozdíl ve složení polymeru vyrobeného v prvním a druhém reaktoru 3-75 % ethylenu, výhodně 5-60 % ethylenu a nejvýhodněji 7-50 % ethylenu. Jestliže je poměr  $M_w/M_n$  směsi 2,5 nebo větší, potom může být složení komponent směsi buď stejné nebo rozdílné.

V jiném provedení je rozdíl obsahu ethylenu v obou složkách takový, že jedna je semikrystalická a druhá je amorfní. Semikrystalická se definuje tím, že má teplotu tání zjištěnou způsobem DSC (diferenční skanovací kalorimetrie) a skupenské teplo tání nejméně 10 J/g, zatímco amorfní se definuje tím, že nemá teplotu tání podle DSC <sup>nebo</sup> skupenské teplo tání je menší než 10 J/g. Semikrystalické polymery podle tohoto vynálezu zpravidla mají teplotu tání kolem 40-160 °C v závislosti na složení polymeru. Měření DSC se provádí způsobem popsáním v

kapitole Příklady. Při použití katalyzátorů podle tohoto vynálezu jsou ethylenpropylenové kopolymery zpravidla amorfni a obsahy ethylenu mezi 20 a 60 % hmotnostními. Pokud má být ve směsi polymerní složka s ethylenovou krystalinitou, musí mít více ethylenu než 60 %. Na druhé straně, žádá-li se složka s propylenovou krystalinitou, musí mít méně než asi 20 % hmotn. ethylenu. Kromě toho je v tomto případě nutno použít katalyzátorový systém schopný polymerovat propylen stereospecificky. Nejvýhodnější jsou katalyzátorové systémy produkující sekvence isotaktického propylenu.

V závislosti na stupni krystalinity semikrystalické složky a na rozdílu ve složení mezi složkami mohou být obě složky nemísitelné a po opuštění reaktoru mohou tvořit směs fázově oddělených složek. Přítomnost více fází se může dobře měřit standardními způsoby charakterizace polymeru jako je optická mikroskopie ve viditelném světle, elektronová mikroskopie nebo mikroskopie atomových sil (atomic force microscopy - AFM). Dvoufázové polymerní směsi často mívají výhodné vlastnosti a je zvláštním cílem tohoto vynálezu připravovat takové dvoufázové směsi přímou polymerací.

Když se použije dvou reaktorů v řadě, je množství polymeru vyrobeného ve druhém reaktoru 15-85 % veškerého polymeru vyrobeného v obou reaktorech, výhodně 30-70 % veškerého polymeru vyrobeného v obou reaktorech.

MWD polymerů vyrobených pomocí katalyzátorů na bázi metallocenu má tendenci být úzká ( $MW/Mn < 2,5$ ) a v důsledku toho polymery zpravidla nemají dobré zpracovatelské vlastnosti. Zvláštním cílem tohoto vynálezu je, aby polymery připravené v prvním a druhém reaktoru měly dostatečně rozdílnou molekulovou hmotnost, tak aby se MWD rozšířilo.  $MW/Mn$  finálního produktu má být výhodně 2,5-20,0 a nejvýhodněji 3,0-10,0.

Obsah dienu v polymeru může kolísat od 0 do 15 % hmotnostních, výhodně od 2 do 12 % hmotnostních a nejvýhodněji od 3 do 10 % hmotnostních. Obsahy dienů v polymerech vyrobených v obou reaktorech mohou být stejné nebo odlišné. Způsobem podle vynálezu lze vyrábět směsi kopolymeru a terpolymeru. Například, pokud se dien přidá jen do druhého reaktoru, může se vyrobit kopolymer ethylenu a propylenu v prvním reaktoru, zatímco ve druhém reaktoru se může připravit terpolymer ethylenu, propylenu a dienu.

Výhodným provedením vynálezu je provozovat reaktory řazené za sebou tak, aby produkovaly směsi, v nichž se zastoupení složek směsi liší o nejméně 3 % hmotnostní ethylenu, Mw/Mn směsi je stejné nebo větší než 2,5 a jedna ze složek směsi je semikrystalická. Dalším výhodným rysem je že semikrystalický polymer obsahuje isotaktický polypropylen vykazující krystalinitu.

Ve směsi spojující všechny výše popsané znaky vynálezu se při daném průměrném obsahu ethylenu a molekulové hmotnosti konečného produktu budou lišit vlastnosti polymeru v závislosti na složení a molekulové hmotnosti všech složek. Způsob podle vynálezu je schopen dávat směsi v nichž: a. má polymer 1 buď obsah ethylenu a molekulovou hmotnost vyšší než polymer 2, nebo b. polymer 1 má vyšší obsah ethylenu a nižší molekulovou hmotnost než polymer 2. Polymer 1 a polymer 2 se mohou připravit buď v prvním nebo druhém reaktoru.

V případě terpolymerace se mohou směsi dále lišit podle obsahu dienů v každé složce. V typickém případě se dává přednost mít vyšší obsah dienu ve složce o nižší molekulové hmotnosti, což vede k optimálním vlastnostem produktu ve vulkanizovaných teplem tvrditelných sloučeninách.

Tento vynález lze charakterizovat jako způsob

vytváření polymerní směsi roztokovou polymerací, který zahrnuje: a. plnění první sestavy monomerů a rozpouštědla v předem stanovených vzájemných poměrech do prvního reaktoru, b. přidání katalyzátoru na bázi metalocenu do prvního reaktoru, c. polymeraci prvního souboru monomerů v prvním reaktoru tak, aby výtok z reaktoru obsahoval první polymer, d. vsazení výtoku z c. do druhého reaktoru, e. vsazení druhého souboru monomerů v předem stanovených poměrech do druhého reaktoru s případným doplňkovým rozpouštědlem, f. polymeraci druhého souboru monomerů ve druhém reaktoru na druhý polymer bez přidání podstatnějšího množství katalyzátoru. Takto se do prvního reaktoru výhodně přidá více než 50 % hmotnostních celkového množství katalyzátoru vloženého do všech reaktorů, raději ale více než 75 % hmotnostních, a nejraději se 100 % celkového množství katalyzátoru přidaného do všech reaktorů přidá do prvního reaktoru. První a druhý soubor monomerů se zvolí ze skupiny sestávající z ethylenu, vyšších alfa-olefinů a nekonjugovaných dienů. Výhodný vyšší alfa-olefin je polypropylen a výhodný nekonjugovaný dien se zvolí ze skupiny sestávající z 5-ethyliden-2-norbornenu (ENB), 1,4-hexadienu, dicyklopentadienu (DCPD), norbornadienu a 5-vinyl-2-norbornenu (VNB), přičemž nejvýhodnější je ENB.

Nekonjugovaný dien se může přidat k prvnímu souboru monomerů a/nebo k druhému souboru monomerů v takovém množství, aby obsah dienu v polymerní směsi byl výhodně od 0 do 15 %, výhodněji od 2 do 12 % a nejvýhodněji od 3 do 10 %.

Vzájemné podíly monomerů lze regulovat a tak získávat různé směsi polymerů se složkami, jež obsahují různé obsahy ethylenu. Například lze regulovat podíly monomerů v prvním reaktoru a ve druhém reaktoru tak aby se obsahy ethylenu v prvním a druhém polymeru lišily o 3-

75 % hmotnostních. Kromě toho lze podíly monomerů v prvním a druhém reaktoru regulovat tak, aby první polymer obsahoval 0 až 85 % hmotnostních ethylenu, druhý polymer měl 0 až 85 % hmotnostních ethylenu a polymerní směs měla 6 až 85 % hmotnostních ethylenu. Výhodně se směs semikrystalického a amorfního polymeru získá takovou úpravou vzájemného kvantitativního poměru monomerů v prvním a druhém reaktoru, aby se obsah ethylenu v prvním a druhém polymeru lišil tak, že buď a. první polymer je semikrystalický a druhý polymer je amorfní, nebo b. první polymer je amorfní a druhý polymer semikrystalický.

Je výhodné, když se molekulová hmotnost složek směsi určuje tak, aby produkovala polymerní produkt se širší MWD než je MWD jednotlivých složek. Specificky lze regulovat molekulovou hmotnost prvního a druhého polymeru nebo obou polymerů nejméně jedním z těchto způsobů: a. přidáním činidla pro přenos řetězce do prvního nebo druhého nebo obou reaktorů, b. adiabatickým provozem prvního a druhého reaktoru s teplotním rozdílem mezi reaktory. Je-li žádoucí rozšířené MWD, je výhodné, aby molekulová hmotnost prvního nebo druhého polymeru nebo obou polymerů byla regulována tak, aby první a druhý polymer měly poměr  $M_w/M_n$  1,7 až 2,5, zatímco polymerní směs má  $M_w/M_n$  2,5-20. Nejvýhodnější je, když molekulová hmotnost prvního a druhého polymeru nebo obou polymerů je regulována tak, aby první a druhý polymer měly  $M_w/M_n$  1,7 až 2,5, a polymerní směs měla  $M_w/M_n$  3,0 až 10,0. Když je pro zvláštní aplikaci potřeba produktu s úzkým MWD, molekulová hmotnost prvního a druhého polymeru se reguluje tak, aby polymerní směs měla poměr  $M_w/M_n$  pod 2,5.

Když se rozšíří distribuce molekulové hmotnosti, je nutné, aby jedna složka směsi měla vyšší molekulovou hmotnost než druhá složka směsi. Proto se reguluje

molekulová hmotnost prvního a druhého polymeru nebo obou polymerů tak aby: a. buď měl první polymer vyšší molekulovou hmotnost než druhý polymer, b. nebo první polymer měl nižší molekulovou hmotnost než druhý polymer.  $M_w$  každé složky může být v rozmezí 10.000 až 2.000.000, výhodně v rozmezí 25.000 až 1.000.000 a nejvýhodněji v rozmezí 50.000 až 500.000.

Tyto směsné polymery z reaktorů řazených za sebou se mohou v dalším dynamicky vulkanizovat vulkanizací termoplastů.

Je též možné zároveň regulovat obsah ethylenu a molekulovou hmotnost. Když se reguluje molekulová hmotnost s cílem získat směs, v níž má jedna složka vyšší molekulovou hmotnost než jiná, je výhodné regulovat obsah ethylenu v každé složce. Potom se může regulovat vzájemný poměr podílů monomerů v prvním a druhém reaktoru, takže: a. má-li první polymer vyšší molekulovou hmotnost, potom má první polymer vyšší obsah ethylenu ve srovnání s druhým polymerem, nebo b. jestliže má první polymer nižší molekulovou hmotnost, potom má první polymer nižší obsah ethylenu ve srovnání s druhým polymerem. Kromě toho se vzájemné kvantitativní poměry monomerů v prvním reaktoru a ve druhém reaktoru mohou regulovat tak, že: a. jestliže má první polymer vyšší molekulovou hmotnost, potom má první polymer nižší obsah ethylenu ve srovnání s druhým polymerem, nebo b. jestliže má první polymer nižší molekulovou hmotnost, potom má první polymer vyšší obsah ethylenu ve srovnání s druhým polymerem.

Jak je zřejmé z předchozích popisů, při provádění způsobu podle vynálezu lze získat polymerní směsi s různými kombinacemi distribuční šíře obsažených složek, distribuční šíře molekulové hmotnosti nebo obou. Jestliže se reguluje molekulová hmotnost složky polymerní směsi tak, aby se udržel poměr  $M_w/M_n$  finálního produktu 2,5

nebo méně, je výhodné, aby se reguloval kvantitativní poměr monomerů v prvním a druhém reaktoru tak, aby se obsah ethylenu v prvním a druhém reaktoru lišil o 3 až 7,5 % hmotnostních, výhodněji 5-60 % hmotnostních a nejvýhodněji o 7 až 50 % hmotnostních.

Vzájemný poměr monomerů lze též řídit tak, aby se získala směs, v níž jedna složka je semikrystalická, zatímco druhá je amorfní. Tímto způsobem lze regulovat vzájemný poměr monomerů v prvním reaktoru a ve druhém reaktoru tak, aby jeden z obou polymerů obsahoval 0 až 20 hmotn. % ethylenu, byl semikrystalický v důsledku přítomnosti sekvencí isotaktického propylenu a měl teplotu tání 40 až 160 °C, zatímco by druhý polymer byl amorfní. Navíc lze hmotnostní poměry v prvním a druhém reaktoru regulovat tak, aby jeden z obou polymerů obsahoval 60 až 85 % hmotn. ethylenu, byl semikrystalický v důsledku přítomnosti sekvencí isotaktického propylenu a měl teplotu tání 40 až 120 °C, zatímco by druhý polymer byl amorfní. Směsi dvou semikrystalických polymerů, jeden s 0-20 % ethylenu a druhý s 60-85 % ethylenu jsou rovněž v rozsahu tohoto vynálezu. Stupeň krystalinity a rozdíl ve složení komponent se rovněž může zvolit tak, aby se složky směsi nemísily a konečný produkt sestával z dvoufázové směsi. Zvláště je žádoucí, aby jedna z komponent dvoufázové směsi vykazovala krystalinitu jako následek přítomnosti sekvencí isotaktického propylenu. Takovéto dvoufázové směsi se nemohou připravit pomocí dříve patentovaných katalyzátorových systémů na bázi vanadu.

Pokud se týká katalyzátoru, je z ekonomických důvodů výhodné, když se prakticky všechny katalyzátor přidá do prvního reaktoru. Složky katalyzátoru se do tohoto reaktoru mohou plnit buď odděleně nebo předmíšené. Katalyzátor, který je v dalším blíže popsán, je na bázi metalocenu 4., 5. a 6. skupiny a je aktivován

methylyalumoxanem MAO nebo nekoordinujícím aniontem NCA a podle přání může obsahovat lapač (scavenger). Je výhodné, když je tento katalyzátor chirální a stereorigidní. Je výhodné, když je katalyzátor schopen produkovat stereoregulární polypropylen.

Pokud jde o teploty, je výhodné, když první reaktor pracuje při teplotách mezi asi 0 a 110 °C a druhý reaktor mezi asi 40 a 160 °C. Ještě lépe, když první reaktor pracuje při teplotách mezi asi 10 a 90 °C a druhý reaktor mezi asi 50 a 140 °C. Nejvýhodnější je, když první reaktor pracuje při teplotách mezi asi 20 a 70 °C a druhý reaktor mezi asi 60 a 120 °C. Rovněž je výhodné, když jsou reaktory chlazeny alespoň zčásti předchlazením vsádky a když je mezi reaktory teplotní rozdíl.

Na ochranu před deaktivací katalyzátoru se může přidat do alespoň jedné ze vsádek do reaktorů před polymerací lapač. Je výhodné, když tímto lapač je trialkylhliník.

Pokud jde o reaktory, je výhodné, když první a druhý reaktor jsou míchané průtočné reaktory řazené za sebou. Kromě toho je výhodné, když je polymerace v prvním a druhém reaktoru homogenní roztoková polymerace.

Způsob podle tohoto vynálezu lze uskutečnit v kterémkoliv ze známých vícestupňových reaktorových systémů. Dva vhodné systémy jsou popsány v patentech USA č. 4,016.342 a 4,306.041 zde zahrnutých ve formě odkazu. Kromě toho vhodné vícestupňové reaktorové systémy popisují souběžné patentové přihlášky 98B009 z 4. března 1998 a 98B011 z 4. března 1998 a jsou zde zahrnuty odkazem v souladu s patentovým právem USA. V případě potřeby lze ve způsobu podle tohoto vynálezu použít více než dvou reaktorů. Způsob podle tohoto vynálezu se může použít při roztokové nebo suspenzní polymeraci, ale přednost se dává roztokové polymeraci a zde je použita v

připojených příkladech.

Volba teploty použité v reaktorech závisí na účinku teploty na rychlost deaktivace katalyzátoru a na vlastnosti polymeru, hlavně molekulovou hmotnost polymeru. Teploty by neměly překročit bod, při němž koncentrace katalyzátoru ve druhém reaktoru nepostačuje k tvorbě požadované složky polymeru v potřebném množství. Tato teplota je funkcí podrobných charakteristik katalyzátorového systému. Obecně platí, že teplota v prvním reaktoru může být mezi 0 a 110 °C, přičemž se teplotě 10 až 90 °C dává přednost a nejvýhodnější je 20 až 70 °C. Teploty ve druhém reaktoru se pohybují od 40 do 160 °C, přičemž jsou teploty mezi 50 a 140 °C výhodnější a mezi 60 a 120 °C nejvýhodnější. Reaktor se může chladit chladicím pláštěm, chladicími hady, samovolným ochlazováním, předchlazenou vsádkou a kombinacemi těchto způsobů. Preferují se adiabatické reaktory s předchlazeným nástřikem. Tím vzniká teplotní rozdíl mezi reaktory, který napomáhá při řízení molekulové hmotnosti polymeru.

Ve všech stupních reaktoru je doba zdržení stejná nebo odlišná a je dána objemy reaktorů a průtokovými rychlostmi. Doba zdržení se definuje jako průměrná délka doby setrvání reakčních složek v prostoru reaktoru. Celková doba zdržení, to znamená celková doba strávená ve všech reaktorech je výhodně 2 až 80 minut a ještě raději 5 až 40 minut.

Složení polymeru se reguluje množstvím monomerů plněných do každého reaktoru sestavy. V řadách o dvou reaktorech proudí do druhého reaktoru nezreagované monomery z prvního reaktoru a proto monomery přidávané do druhého reaktoru slouží pro úpravu složení reakčních složek na požadovanou hladinu při započítání převodu monomeru z prvního reaktoru. V závislosti na reakčních podmínkách v prvním reaktoru (koncentrace katalyzátoru,

teplota, množství přiváděného monomeru a tak dále) se může stát, že je množství monomeru ve výstupu z reaktoru v poměru k množství potřebnému pro dosažení požadovaného složení ve druhém reaktoru nadbytečné. Protože není ekonomicky schůdné odstraňovat monomer z reakční směsi, je třeba této situaci předejít úpravou reakčních podmínek. Množství polymeru produkovaného v každém reaktoru závisí na četných operačních podmínkách reaktoru jako je doba zdržení, teplota, koncentrace katalyzátoru a koncentrace monomeru, ale nejvíce závisí na koncentraci monomeru. Proto je množství a složení polymeru vytvořeného ve druhém reaktoru do značné míry nezávislé.

Molekulová hmotnost polymeru se reguluje teplotou reaktoru, koncentrací monomeru a přidavkem činidla pro přenos řetězce jako je vodík. V případě katalyzátorů na bázi metalocenů molekulová hmotnost polymerů zpravidla klesá se vzrůstem reakční teploty a s poklesem obsahu ethylenu v polymeru. Při práci v dvoureaktorové sestavě s adiabatickými reaktory je ve druhém reaktoru vyšší teplota než v prvním a tím se usnadňuje tvorba složky o nižší molekulové hmotnosti ve druhém reaktoru. Molekulová hmotnost ve druhém reaktoru se může dále snížit a MWD rozšířit přidáním vodíku do druhého reaktoru. Vodík lze přidat i do prvního reaktoru, ale protože nezreagovaný vodík se převede do druhého reaktoru, molekulová hmotnost obou polymerních složek v tomto případě poklesne a účinek vodíku na MWD bude mnohem menší. Vysoká koncentrace monomeru zpravidla zvyšuje molekulovou hmotnost polymeru.

Složení polymeru může ovlivňovat molekulovou hmotnost polymeru při jinak stejných podmínkách v důsledku procesů přenosu řetězce zahrnujících i alfa-olefinové komonomery. Často se pozoruje, že molekulová hmotnost klesá když vzroste obsah alfa-olefinu v polymeru. V souvislosti s řízením molekulové hmotnosti

lze alfa-olefinový komonomer považovat za činidlo pro transfer řetězce a může se používat pro ovlivňování molekulové hmotnosti jedné ze složek směsi.

V případě dvou reaktorů v řadě se dien může přidávat do jednoho nebo druhého reaktoru nebo do obou. Při přípravě kopolymer/terpolymerové směsi se dien přidává jen do druhého reaktoru.

Polymerní produkt se po dokončení polymerace získává z roztoku kteroukoliv z technik v oboru dobře známých jako je stripování vodní párou, extruzní sušení a extruze s odtahováním těkavých podílů.

I když nejvýhodnějším alfa-olefinem pro použití v tomto vynálezu je propylen, lze použít i ostatních vyšších alfa-olefinů, jak je v dalším ukázáno. Vyšší alfa-olefiny vhodné pro tuto aplikaci mohou být rozvětvené nebo mít přímý řetězec, cyklické, aromaticky substituované nebo nesubstituované a nejvhodnější jsou alfa-olefiny  $C_3-C_{18}$ . Jako příklady lze pro ilustraci vhodných vyšších alfa-olefinů uvést propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-okten a 1-dodecen, aniž by tím byly vyčerpány. Rovněž lze použít smíšených alfa-olefinů jako směsi alfa- a (ne)alfa-olefinů (na příklad směsi butenů), pokud kterékoliv nepolymerovatelné olefiny ve směsi účinkují inertně na katalyzátory. Jako příklad takových substituovaných vyšších alfa-olefinů lze uvést sloučeniny vzorce  $H_2C=CH-C_nH_{2n}-X$ , v nichž je  $n$  celé číslo označující počet od 1 do 30 uhlíkových atomů (výhodně do 10 atomů) a  $X$  výhodně představuje  $CH_3$ , ale také může znamenat aryl-, alkaryl- nebo cykloalkylové substituenty. Rovněž jsou použitelné vyšší alfa-olefiny substituované jedním nebo více takovými  $X$ -substituenty, v nichž substituent nebo substituenty jsou vázány na uhlík, který není koncový a který je výhodně vzdálen 2 až 30 C od koncového uhlíkového atomu, za předpokladu, že takto substituovaný

uhlíkový atom pokud možno není v olefinu v poloze 1 nebo 2. Pokud jsou vyšší alfa-olefiny substituovány, je výhodné, pokud nejsou substituovány aromatickými cykly nebo jinými objemnými skupinami v poloze C2, protože aromatické nebo objemné skupiny překážejí (interferují) při následné požadované polymeraci.

I když nejvýhodnějším nekonjugovaným dienem použitelným podle vynálezu je ENB, lze použít i další nekonjugované dieny, jak vyplývá z dalšího. Nekonjugované dieny použitelné jako komonomery jsou výhodně uhlovodíky s přímým řetězcem, diolefiny nebo alkeny substituované cykloalkenyly s 6 až asi 15 uhlíkovými atomy jako na příklad: a. acyklické dieny s přímým řetězcem jako je 1,4-hexadien a 1,6-oktadien; b. acyklické dieny s rozvětveným řetězcem jako je 5-methyl-1,4-hexadien; 3,7-dimethyl-1,6-oktadien a 3,7-dimethyl-1,7-oktadien; c. alicyklické dieny s jediným cyklem jako je 1,4-cyklohexadien; 1,5-cyklooktadien a 1,7-cyklododekadien; d. polycyklické alicyklické dieny kondenzované a s přemostěným kruhem jako je tetrahydroinden; norbornadien; methyltetrahydroinden; dicyklopentadien (DCPD); bicyklo-(2,2,1)-hepta-2,5-dien; alkenyl-, alkyliden-, cykloalkenyl- a cykloalkylidennorborneny jako 5-methylen-2-norbornen (MNB); 5-propenyl-2-norbornen; 5-isopropyliden-2-norbornen; 5-(4-cyklopentenyl)-2-norbornen; 5-cyklohexyliden-2-norbornen a 5-vinyl-2-norbornen (VNB); e. cykloalkenylalkeny jako je vinylcyklohexen, allylcyklohexen, vinylcyklookten, 4-vinylcyklohexen, allylcyklodecen a vinylcyklododecen. Z nekonjugovaných dienu, jichž se typicky používá, jsou výhodnými dieny dicyklopentadien, 1,4-hexadien, 5-methylen-2-norbornen, 5-ethyliden-2-norbornen a tetracyklo( $\Delta$ -11,12)5,8-dodecen. Zvláště výhodnými diolefiny jsou 5-ethyliden-2-norbornen (ENB), 1,4-

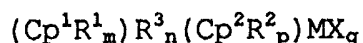
hexadien, dicyklopentadien (DCPD), norbornadien a 5-vinyl-2-norbornen (VNB). Stojí za zmínku, že v této přihlášce se výrazů "nekonjugovaný dien" a "dien" používá jako záměnných termínů.

I když je hexan nejvhodnější rozpouštědlo pro použití podle patentu, ostatní použitelná rozpouštědla jsou uhlovodíky, například alifatické, cykloalifatické a aromatické uhlovodíky s výhradou, že je rozpouštědlo vůči katalyzátoru inertní. Výhodnými rozpouštědly jsou C12 nebo nižší nasycené uhlovodíky s rozvětvenými nebo nerozvětvenými řetězci a nasycené alicyklické uhlovodíky nebo aromatické uhlovodíky C5 až C9. Příklady takových rozpouštědel nebo reakčních medií jsou hexan, butan, pentan, heptan, cyklopentan, cyklohexan, cykloheptan, methylcyklopentan, methylcyklohexan, isooktan, benzen, toluen a xylen. Kromě toho může jeden nebo více olefinů, buď samotných nebo přimíšených k ostatním mediím, sloužit při vybraných koncentracích takových olefinů jako media dané reakce.

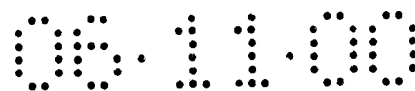
Výraz "metallocen" nebo "prekurzor katalyzátoru na bázi metallocenu" používaný v této přihlášce se týká sloučenin obsahující kov M přechodné skupiny s cyklopentadienylovými ligandy (Cp), nejméně jedním ligandem X neodvozeným od cyklopentadienylu a ligandem Y obsahujícím žádný nebo jeden heteroatom, přičemž jsou ligandy v koordinační vazbě vůči M a svým počtem odpovídají jeho mocenství. Prekurzory metallocenového katalyzátoru jsou zpravidla neutrální komplexy, jež však po aktivaci vhodnými ko-katalyzátory poskytují aktivní metallocenový katalyzátor, který bývá organokovovým komplexem s neobsazeným koordinačním místem, který může koordinovat, vázat nebo polymerovat olefiny. Prekurzory metallocenového katalyzátoru jsou výhodně metallocenová sloučenina nebo směs metallocenových sloučenin jednoho z

následujících typů nebo obou následujících typů.

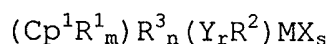
1. Cyklopentadienylové (Cp) komplexy se dvěma Cp cyklickými systémy jako ligandy. Ligandy Cp vytvářejí s kovy sendvičové komplexy a mohou být volné a schopné rotace, nebo jsou přemostující skupinou uzavřeny v tuhé konfiguraci. Cp cyklické ligandy mohou být stejné nebo rozdílné, substituované nebo nesubstituované nebo mohou být derivovány jako heterocyklický cyklický systém který se může substituovat a substituenty se mohou kondenzovat za vzniku dalších nasycených nebo nenasycených cyklických systémů jako jsou tetrahydroindenyllové, indenyllové nebo fluorenylové cyklické systémy. Tyto cyklopentadienylové komplexy mají obecný vzorec



příčemž  $\text{Cp}^1$  ligandu ( $\text{Cp}^1\text{R}^1_m$ ) a  $\text{Cp}^2$  ligandu ( $\text{Cp}^2\text{R}^2_p$ ) jsou stejné nebo rozdílné cyklopentadienylové cykly,  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  jsou nezávisle halogen, hydrokarbyl, halokarbyl, hydrokarbylem substituovaný organometaloid nebo halokarbylem substituovaná organometaloidová skupina obsahující až kolem 20 uhlíkových atomů,  $m$  je 0 až 5,  $p$  je 0 až 5 a dva  $\text{R}^1$  a/nebo  $\text{R}^2$  substituenty na sousedních uhlících cyklopentadienylového cyklu zde připojené mohou být spolu spojeny a vytvářet cyklus obsahující od 4 do asi 20 uhlíkových atomů,  $\text{R}^3$  je přemostující skupina,  $n$  je počet atomů v přímém řetězci mezi dvěma ligandy a je 0 až 8, výhodně 0 až 3,  $M$  je přechodný kov mocenství 3 až 6, výhodně ze skupin 4, 5 nebo 6 periodické soustavy prvků a má být ve svém nejvyšším oxidačním stavu, každé  $X$  je necyklopentadienylový ligand a je nezávisle halogen nebo hydrokarbyl, oxyhydrokarbyl, halokarbyl, hydrokarbylem substituovaný organometaloid, oxyhydrokarbylem substituovaný organometaloid nebo halokarbylem substituovaná organometaloidová skupina obsahující až asi 20 uhlíkových atomů,  $q$  odpovídá mocenství  $M$  minus 2.



2. Monocyklopentadienylové komplexy s pouze jedním Cp cyklickým systémem jako ligandem. Ligand Cp vytváří s kovem půlsendvičový komplex a může být volný (nepřemostěný) a schopný rotace, nebo je přemostěním přemostující skupinou k ligandu s heteroatomem uzavřen v tuhé konfiguraci. Cp cyklický ligand může být substituovaný nebo nesubstituovaný nebo od něj odvozený (derivovaný) jako heterocyklický kruhový systém, který se může substituovat a substituenty se mohou kondenzovat za vzniku dalších nasycených nebo nenasycených cyklických systémů jako jsou tetrahydroindenyllové, indenyllové nebo fluorenylové kruhové systémy. Ligand obsahující heteroatom je vázán na kov a podle přání na ligand Cp přemostující skupinou. Samotný heteroatom je atom s koordinačním číslem tři ze skupiny VA nebo VIA periodické soustavy prvků. Tyto monocyklopentadienylové komplexy mají obecný vzorec

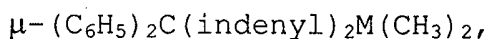
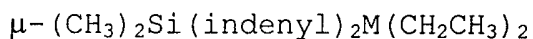
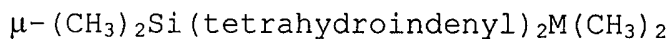
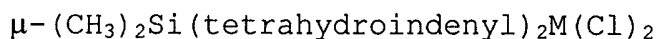
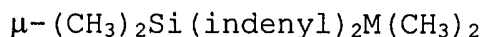
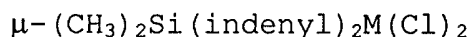


přičemž  $\text{R}^1$  je nezávisle halogen, hydrokarbyl, halokarbyl, hydrokarbylem substituovaný organometaloid nebo halokarbylem substituovaná organometaloidová skupina obsahující až kolem 20 uhlíkových atomů, "m" je 0 až 5 a dva  $\text{R}^1$  substituenty na sousedním uhlíku cyklopentadienylového cyklu zde připojené mohou být spolu spojeny a vytvářet cyklus obsahující od 4 do asi 20 uhlíkových atomů,  $\text{R}^3$  je přemostující skupina, "n" je 0 až 3, výhodně 0 až 3, M je přechodný kov mocenství 3 až 6, výhodně ze skupin 4, 5 nebo 6 periodické soustavy prvků a má být ve svém nejvyšším oxidačním stavu, Y je skupina obsahující heteroatom, v níž je heteroatom prvek s koordinačním číslem tři ze skupiny VA nebo s koordinačním číslem dva ze skupiny VIA, výhodně dusík, fosfor, kyslík nebo síra,  $\text{R}^2$  je radikál vybraný ze skupiny sestávající z  $\text{C}^1$  až  $\text{C}^{20}$  uhlovodíkových radikálů, substituovaných  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{20}$  uhlovodíkových radikálů, přičemž jeden nebo více z vodíkových atomů se nahradí atomem halogenu, a když Y má koordinační číslo 3 a je nepřemostěná, na Y mohou být nezávisle dva radikály  $\text{R}^2$  vybrané ze skupiny, kterou tvoří uhlovodíkové radikály  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{20}$ , přičemž jeden nebo více

vodíkových atomů se nahrazuje atomem halogenu a každé X je necyklopentadienylový ligand a je nezávisle halogen nebo hydrokarbyl, oxyhydrokarbyl, halokarbyl, hydrokarbylem substituovaný organometaloid, oxyhydrokarbylem substituovaný organometaloid nebo halokarbylem substituovaná organometaloidová skupina obsahující až asi 20 uhlíkových atomů, "s" odpovídá mocenství M *minus* 2.

Příklady vhodných biscyklopentadienylových metalocenů pro tento vynález jsou popsány v patentech USA 5,324.800, 5,198.401, 5,278.119, 5,387.568, 5,120.867, 5,017.714, 4,871.705, 4,542.199, 4,752.597, 5,132.262, 5,391.629, 5,243.001, 5,278.264, 5,296.434 a 5,304.614, jež jsou zde zahrnuty ve formě odkazů.

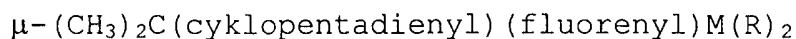
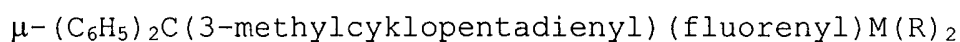
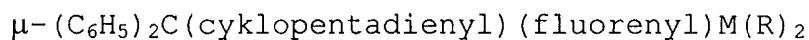
Ilustrativní příklady biscyklopentadienylových metalocenů vhodných pro tento vynález, typu popsaného výše v odstavci 1., které však nejsou vyčerpávající, jsou racemické izoméry sloučenin:



přičemž M se vybere ze skupiny kterou tvoří Zr a Hf.

Příklady pro tento vynález vhodných nesymetrických cyklopentadienylových metalocenů typu popsaného výše v odstavci 1. se popisují v patentech USA 4,892.851, 5,334.677, 5,416.228 a 5,449.651 a jsou také popsány v publikaci J.Am.Chem.Soc. 1988, sv. 110, s. 6255, jež jsou zde zahrnuty ve formě odkazů.

Ilustrativní příklady nesymetrických cyklopentadienylových metalocenů vhodných pro tento vynález typu popsaného výše v odstavci 1., které však nejsou vyčerpávající, jsou:



$\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{C(cyklopentadienyl)(2-methylindenyl)M(CH}_3)_2$   
 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{C(3-methylcyklopentadienyl)(2-methylindenyl)M(Cl)}_2$   
 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{C(cyklopentadienyl)(2,7-dimethylfluorenyl)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{C(cyklopentadienyl)(2,7-dimethylfluorenyl)M(R)}_2,$   
 přičemž M se vybere ze skupiny sestávající z Zr a Hf a R se  
 vybere ze skupiny sestávající z Cl a CH<sub>3</sub>.

Příklady pro tento vynález vhodných  
 monocyklopentadienylových metalocenů typu popsaného výše v  
 odstavci 2. se popisují v patentech USA 5,026.798, 5,057.475,  
 5,350.723, 5,264.405 a 5,055.438 a jsou také popsány v  
 publikaci WO 96/002244, jež jsou zde zahrnuty ve formě odkazů.

Ilustrativní příklady výhodných monocyklopentadienylových  
 metalocenů vhodných pro tento vynález typu popsaného výše v  
 odstavci 2., které však nejsou vyčerpávající, jsou:

$\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si(cyklopentadienyl)(1-adamantylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si(3-terc.butylcyklopentadienyl)(1-adamantylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_2\text{(tetramethylcyklopentadienyl)(1-adamantylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si(tetramethylcyklopentadienyl)(1-adamantylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{C(tetramethylcyklopentadienyl)(1-adamantylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si(tetramethylcyklopentadienyl)(1-terc.butylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si(fluorenyl)(1-terc.butylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si(tetramethylcyklopentadienyl)(1-}$   
 $\text{cyklododecylamido)M(R)}_2$   
 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{C(tetramethylcyklopentadienyl)(1-}$   
 $\text{cyklododecylamido)M(R)}_2,$   
 přičemž M se vybere ze skupiny sestávající z Ti, Zr a Hf a kde  
 R se zvolí z Cl a CH<sub>3</sub>.

Další třídou organokovových komplexů použitelných jako  
 katalyzátory pro zde popsané způsoby jsou komplexy s ligandy na  
 bázi diimidů jako komplexy firmy Du Pont popisované ve WO  
 96/23010. Tyto sloučeniny pro katalytickou polymeraci jsou zde  
 zahrnuty ve formě odkazů.

Výraz "nekoordinující anion" (NCA) označuje anion, který  
 buď nemá koordinační vazbu na uvedený kation přechodného kovu

nebo je k němu jen slabě koordinován a proto zůstává dostatečně labilní, aby mohl být odstraněn neutrální Lewisovou bází.

"Kompatibilní" nekoordinující anionty jsou anionty, jež v důsledku rozkladu primárně vzniklého komplexu nedegradují na neutrální sloučeninu. Kromě toho anion nepřenáší aniontový substituent nebo fragment na kation tak, aby vznikla neutrální sloučenina metalocenu se čtyřmi koordinačními vazbami a neutrální vedlejší produkt z aniontu. Nekoordinující anionty použitelné podle tohoto vynálezu jsou ty, které jsou kompatibilní, stabilizují kation metalocenu tím, že stabilizují jeho náboj na +1 a přitom si udržují potřebnou labilitu, aby při polymeraci mohlo dojít k jejich odstranění ethylenicky (dvojnou vazbou) nebo acetylenicky (trojnou vazbou) nenasyceným monomerem. Kromě toho jsou anionty použitelné v tomto vynálezu velké nebo objemné ve smyslu dostatečné velikosti molekuly k tomu, aby ve značné míře inhibovaly nebo bránily neutralizaci kationtu Lewisovými bázemi jinak než účinkem polymerovatelných monomerů, jež se při polymeračním procesu mohou vyskytovat. V typickém případě má tento anion velikost molekuly větší než kolem 4 Angströmů nebo větší.

Popisy iontových katalyzátorů pro koordinační polymeraci obsahujících kationty metalocenu aktivovaných nekoordinujícími anionty se nacházejí v dřívějších přihláškách v EP-A-0,277.003, EP-A-0,277.004, patentech USA 5,198.401, 5,278.119 a WO 92/00333. Popisují výhodný způsob přípravy, v němž se protonují metaloceny (bisCp a monoCp) aniontovými prekúrzory tak, že se alkylová nebo hydridová skupina odštěpí od přechodného kovu a tím jej jednak učiní kationtem, jednak jej účinkem nekoordinujícího aniontu neutralizuje (vyrovná jeho náboj). Použití ionizující iontové sloučeniny, jež nenesou aktivní proton, ale je schopna vytvořit jak aktivní kation metalocenu tak nekoordinující anion je rovněž známo, viz EP-A-0,426.637, EP-A-0,573.403 a patent USA 5,387.568. Reaktivní kationty jiné než Bronstedovy kyseliny schopné ionizovat sloučeniny metalocenu představují ferroceniumtrifenylkarbonium a triethylsilylinium. V aniontu sloučeniny druhého aktivátoru se

může použít kteréhokoliv kovu nebo metaloidu schopného vytvořit koordinační komplex odolný vůči degradačnímu účinku vody (nebo jiných Bronstedových nebo Lewisových kyselin) nebo v něm může být obsažen. Vhodné kovy představují hliník, zlato, platina a podobně, aniž by tím byly všechny vyčerpány. Vhodné metaloidy obsahují bor, fosfor, křemík a podobně, aniž by tím byly vyčerpány. Popisy nekoordinujících aniontů a jejich prekurzorů v uvedených patentech jsou zde zahrnuty ve formě odkazů podle patentového práva USA.

Další způsob přípravy iontových katalyzátorů používá ionizující aniontové prekurzory, jež jsou původně neutrálními Lewisovými kyselinami, ale po ionizační reakci se sloučeninami metalocenů vytvářejí kation a anion, například tris(pentafluorfenyl)bor působí tak, že odtrhne alkylový, hydridový nebo silylový ligand za vzniku metalocennového kationtu a stabilizujícího nekoordinujícího aniontu, viz patent EP-A-0,427.697 a EP-A-0,520.732. Iontové katalyzátory pro addiční polymeraci se též mohou připravit oxidací kovových center ve sloučeninách s přechodnými kovy účinkem aniontových prekurzorů, jež obsahují kovové oxidující skupiny společně s aniontovými skupinami, viz patent EP-A-0,495.375. Popisy koordinujících aniontů a jejich prekurzorů v těchto spisech jsou zde shodně zahrnuty ve formě odkazů podle patentového práva USA.

Příklady vhodných aktivátorů schopných iontové kationizace sloučenin metalocenů podle vynálezu a následné stabilizace s následným vznikem nekoordinujícího aniontu zahrnují:

amoniové soli substituované třemi alkyly jako;

triethylamoniumtetrafenylborát

tripropylamoniumtetrafenylborát

tri(n-butyl)amoniumtetrafenylborát

trimethylamoniumtetrakis(p-tolyl)borát

trimethylamoniumtetrakis(o-tolyl)borát

tributylamoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borát

tripropylamoniumtetrakis(o,p-dimethylfenyl)borát

tributylamoniumtetrakis(m,m-dimethylfenyl)borát

tributylamoniumtetrakis (p-trifluormethylfenyl) borát

tributylamoniumtetrakis (pentafluorfenyl) borát

tri (n-butyl) amoniumtetrakis (p-tolyl) borát  
a podobně;

N,N-dialkylaniliniové soli jako;

N,N-dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorfenyl) borát

N,N-dimethylaniliniumtetrakis (heptafluornaftyl) borát

N,N-dimethylaniliniumtetrakis (perfluor-4-bifenyl) borát

N,N-dimethylaniliniumtetrafenylborát

N,N-diethylaniliniumtetrafenylborát

N,N-2,4,6-pentamethylaniliniumtetrafenylborát

a podobně;

dialkylamoniové soli jako;

di (isopropyl) amoniumtetrakis (pentafluorfenyl) borát

dicyklohexylamoniumtetrafenylborát a podobně;

a triarylfosfoniové soli jako;

trifenylfosfoniumtetrafenylborát

tri (methylfenyl) fosfoniumtetrafenylborát

tri (dimethylfenyl) fosfoniumtetrafenylborát

a podobně.

Další příklady vhodných aniontových prekurzorů zahrnují prekurzory obsahující karboniový ion a kompatibilní nekoordinující anion. Mezi ně patří;

tropiliumtetrakis (pentafluorfenyl) borát

trifenylmethyliumtetrakis (pentafluorfenyl) borát

benzen (diazonium) tetrakis (pentafluorfenyl) borát

tropiliumfenyltris (pentafluorfenyl) borát

trifenylmethyliumfenyl- (trispentafluorfenyl) borát

benzen (diazonium) fenyl-tris (pentafluorfenyl) borát

tropiliumtetrakis (2,3,5,6-tetrafluorfenyl) borát

trifenylmethyliumtetrakis (2,3,5,6-tetrafluorfenyl) borát

benzen (diazonium) tetrakis (3,4,5-trifluorfenyl) borát

tropiliumtetrakis (3,4,5-trifluorfenyl) borát

benzen(diazonium)tetrakis(3,4,5-trifluorfenyl)borát  
 tropiliumtetrakis(3,4,5-trifluorfenyl)aluminát  
 trifenylmethyliumtetrakis(3,4,5-trifluorfenyl)aluminát  
 benzen(diazonium)tetrakis(3,4,5-trifluorfenyl)aluminát  
 tropiliumtetrakis(1,2,2-trifluorethenyl)borát  
 trifenylmethyliumtetrakis(1,2,2-trifluorethenyl)borát  
 benzen(diazonium)tetrakis(1,2,2-trifluorethenyl)borát  
 tropiliumtetrakis(2,3,4,5-tetrafluorfenyl)borát  
 trifenylmethyliumtetrakis(2,3,4,5-tetrafluorfenyl)borát  
 benzen(diazonium)tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorfenyl)borát  
 a podobně;

V případech že kovové ligandy obsahují halidové skupiny jako například (methylfenyl)silylen(tetramethylcyklopentadienyl)(terc.butylamid)zirkoniumdichlorid, které za standardních podmínek nejsou schopny ionizačního odštěpení, lze je konvertovat známými alkylačními reakcemi za pomoci organokovových sloučenin jako jsou hydridy lithia nebo hliníku nebo alkylAl nebo alkylLi, alkylalumoxany, Grignardova činidla a podobně. Viz patentové spisy EP-A-0,500.944, EP-A1-0,570.982 a EP-A1-0,612.768 pro způsoby popisující reakci sloučenin alkylhliníku s dihalidy sloučenin metalocenu před přidáním aktivující aniontové sloučeniny nebo zároveň s ním. Na příklad lze smísit aluminiumalkylovou sloučeninu s metalocenem před vložením do reakční nádoby. Poněvadž však je alkylhliník též vhodný jako lapač (scavenger), jeho užití v nadbytku, ve větším než stechiometrickém množství potřebném pro alkylaci metalocenu, umožňuje jeho přidání do reakčního média zároveň se sloučeninou metalocenu. Normálně by se alumoxan nepřidával společně s metalocenem, aby nedošlo k předčasné aktivaci, ale může se přidat do reakční nádoby přímo v přítomnosti polymerovatelných monomerů, pokud slouží současně jako lapač i jako aktivátor alkylace.

Znamé alkylalumoxany jsou navíc vhodné jako aktivátory katalyzátorů, zvláště pro metaloceny obsahující halidové

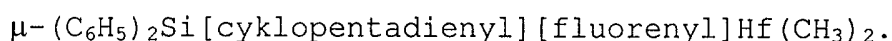
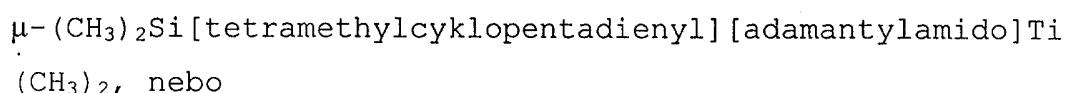
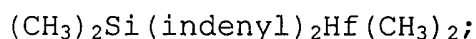
ligandy. Alomoxanová komponenta použitelná jako aktivátor katalyzátoru je typicky oligomerní sloučenina hliníku představovaná obecným vzorcem  $(R-Al-O)_n$ , což je cyklická sloučenina, nebo  $R(R-Al-O)_nAlR_2$ , jež je lineární sloučenina. V obecném vzorci je R alkylový radikál C1 až C5, například methyl, ethyl, propyl, butyl nebo pentyl a "n" je celé číslo od 1 do asi 50. Nejvýhodnější je, když je R methyl a "n" je nejméně 4, což reprezentuje methylalumoxan (MAO). Alumoxany se mohou připravit mnoha v oboru známými způsoby. Na příklad se alkylaluminium může nechat reagovat s vodou rozpuštěnou v inertním organickém rozpouštědle, nebo se může kontaktovat s hydratovanou solí jako je hydratovaný síran měďnatý suspendovaný v inertním organickém rozpouštědle a vznikne alumoxan. Platí, že bez ohledu na způsob přípravy poskytuje reakce alkyhlíníku s limitovaným množstvím vody směs lineárních a cyklických variant alumoxanu.

Třebaže nejoblíbenějším lapačem používaným podle tohoto vynálezu je trialkylaluminium, lze užít i dalších lapačů, jak se uvádí dále. Výraz "lapač - scavenging compounds" používaný v této přihlášce a v nárocích znamená sloučeniny účinné při odstraňování polárních nečistot z rozpouštědla použitého v reakci. Tyto nečistoty se mohou bezděčně vnést spolu s kteroukoliv složkou polymerační reakce, zvláště s rozpouštědlem, monomerem a komonomerem a záporně ovlivňují aktivitu a stabilitu katalyzátoru. Výsledkem může být pokles aktivity nebo dokonce deaktivace, zvláště když katalyzátorový systém představuje dvojice kation na bázi metalocenu - nekoordinující anion. Polární nečistoty nebo katalyzátorové jedy představuje voda, kyslík, okysličené uhlovodíky, kovové nečistoty a tak dále. Je výhodné učinit vhodná opatření před jejich vnášením do reakční nádoby, na příklad chemickou úpravou nebo pečlivými separačními postupy, ale přesto se normálně vyžaduje vnesení alespoň malého množství lapače do polymeračního procesu. Typicky bývá lapačem organokovová sloučenina jako je organokovová sloučenina skupiny 13 podle patentových spisů 5,153.157, 5,241.025, EP-A-638 a WO-A-

91/09882 a WO-A-94/03506, zmíněná výše, a WO-A-93/14132. Jako příklad se mohou uvést sloučeniny jako triethylaluminium, triethylboran, triisobutylaluminium, isobutylaluminumoxan, jež mají objemné substituenty kovalentně vázané na kovové nebo metaloidové centrum a jejich předností je, že minimalizují nežádoucí interakce s aktivním katalyzátorem. Když se jako aktivátor použije alumoxan, není už potřeba dalšího lapače. Množství lapače použitelného s dvojicí kation na bázi metalocenu - nekoordinující anion se při polymerační reakci minimalizuje na množství potřebné k posílení aktivity.

Katalyzátor na bázi metalocenu a aktivátor se mohou do reaktoru uvádět buď odděleně nebo v premixu (předmíšené).

Katalyzátorové systémy zvláště vhodné pro polymeraci ethylenu a propylenu umožňují kombinaci vysoké aktivity, dobrého včlenění alfa-olefinu a dienu do řetězce a dostatečně vysoké molekulové hmotnosti polymeru pro elastomerní aplikace při ekonomicky zajímavých reakčních teplotách. Katalyzátorové systémy zvláště vhodné pro dosažení těchto cílů zahrnují katalyzátory vybrané ze skupiny kterou tvoří  $\mu$ -



Třebaže nejoblíbenějším lapačem používaným podle tohoto vynálezu je trialkylaluminium, lze užít i dalších lapačů, jak se uvádí dále. Výraz "lapač - scavenging compounds" používaný v této přihlášce a v nárocích znamená sloučeniny účinné při odstraňování polárních nečistot ze směsi přiváděné do reaktoru. Tyto nečistoty se mohou bezděčně vnést spolu s kteroukoliv složkou polymerační reakce, zvláště s rozpouštědlem, monomerem a komonomerem a záporně ovlivňují aktivitu a stabilitu katalyzátoru. Výsledkem může být pokles aktivity nebo dokonce deaktivace, zvláště když katalyzátorový systém představuje dvojice kation na bázi metalocenu - nekoordinující anion. Polární nečistoty nebo katalyzátorové jedy představuje voda, kyslík, okysličené uhlovodíky, kovové

nečistoty a tak dále. Je výhodné učinit vhodná opatření před jejich vnášením do reakční nádoby, na příklad chemickou úpravou nebo pečlivými separačními postupy, ale přesto se normálně vyžaduje vnesení alespoň malého množství lapače do polymeračního procesu. Typicky bývá lapačem organokovová sloučenina jako je organokovová sloučenina skupiny 13 podle patentových spisů 5,153.157, 5,241.025, EP-A-638 a WO-A-91/09882 a WO-A-94/03506, zmíněná výše, a WO-A-93/14132. Jako příklad se mohou uvést sloučeniny jako triethylaluminium, triethylboran, triisobutylaluminium, isobutylaluminumoxan, jež mají objemné substituenty kovalentně vázané na kovové nebo metaloidové centrum a jejich předností je, že minimalizují nežádoucí interakce s aktivním katalyzátorem. Když se jako aktivátor použije alumoxan, není už potřeba dalšího lapače. Množství lapače použitelného s dvojicí kation na bázi metalocenu-nekoordinující anion se při polymerační reakci minimalizuje na množství potřebné k posílení aktivity.

Kaučukové podíly směsi z reaktorů řazených za sebou jsou zpravidla přítomny jako malé, to znamená mikroskopické částice uvnitř kontinuální matrice termoplastické pryskyřice, i když je v závislosti na množstevním poměru kaučuku k plasty též možná ko-kontinuální morfologie nebo fázová inverze. Je žádoucí, aby kaučuk byl alespoň zčásti zesítěn a raději síťován zcela. Je výhodné, aby se kaučuk síťoval způsobem dynamické vulkanizace. Termín "dynamická vulkanizace" používaný v této přihlášce a nárocích znamená vulkanizaci nebo způsob tvrzení kaučuku ve směsi s termoplastickou pryskyřicí, v němž se kaučuk vulkanizuje v podmínkách smykového namáhání a při teplotě, při níž je směs tekutá. Kaučuk je takto současně síťován i dispergován v jemných částicích uvnitř matrice termoplastické pryskyřice, i když, jak uvedeno výše, mohou existovat i jiné morfologické struktury. Dynamická vulkanizace probíhá mícháním složek termoplastického elastomeru za zvýšených teplot v běžných míchacích zařízeních jako jsou válcové mlýny, mísicí stroj Banbury a Brabender, kontinuální míchací stroje, směšovací šnekové vytlačovací stroje a podobně. Ojedinelou

předností dynamicky tvrzených kompozic je, že bez ohledu na to, že kaučuková složka je částečně nebo zcela vulkanizována, kompozice se může zpracovávat nebo přepracovávat běžnými zpracovatelskými způsoby pro plasty jako je vytlačování, vstřikování a lisování. Pevný odpad i odpařené těkavé složky lze zachytit a recyklovat.

Výrazy "plně vulkanizovaný", "plně vytvrzený a "plně síťovaný" použité v přihlášce a nárocích znamenají, že vulkanizovatelná kaučuková složka se vytvrdila nebo zesítla do stavu, v němž jsou elastomerní vlastnosti síťovaného kaučuku podobné elastomerním vlastnostem kaučuku v jeho normálním vulkanizovaném stavu, odděleně od kompozice termoplastického elastomeru. Stupeň vytvrzení se může popsat v termínech obsahu gelu nebo naopak extrahovatelných složek. Kaučuková složka se může označit za plně vulkanizovanou, když je méně než asi 5 % a raději méně než 3 % kaučuku schopného být vulkanizován hydrosilylací extrahováno z produktového termoplastického elastomeru rozpouštědlem vhodným pro tento kaučuk. Alternativně se vyjádří stupeň vulkanizace v termínech hustoty síťování. Všechny tyto popisy jsou v oboru známy, na příklad v patentech USA 5,100.947 a 5,157.081, které jsou zde oba zahrnuty ve formě odkazu.

Kompozice se mohou zpracovávat a přepracovávat běžnými způsoby pro zpracování plastů jako je vytlačování, vstřikování a lisování. Pracovníci s běžnou znalostí v oboru si poradí s vhodnými množstevními poměry, typy vulkanizačních systémů a podmínkami vulkanizace, jichž je třeba pro provedení vulkanizace kaučuku. Kaučuk se může vulkanizovat za použití různých množství vulkanizačního činidla, různých teplot a různých dob vulkanizace v zájmu optimálního zesítení. Může se použít kterýkoliv známý systém vulkanizace kaučuku, pokud je vhodný za daných podmínek vulkanizace pro specifický olefinický kaučuk nebo kombinaci kaučuků použitých společně s polyolefinem. Uvedená vulkanizační činidla zahrnují síru, donory síry, oxidy kovů, pryskyřičné systémy, systémy na bázi peroxidu, hydrosilylaci s platinou nebo peroxidem a podobně, v

obou případech s urychlovači a pomocnými činidly nebo bez nich.

#### Příklady provedení vynálezu

Polymerace se prováděla ve dvou míchaných litrových reaktorech řazených za sebou s kontinuálním přítokem surovin do systému a kontinuálním odběrem produktů. První reaktor by také mohl být provozován samostatně. Rozpouštědla (hexan) a monomery (ethylen, propylen a ENB) se čistily přes lože oxidu hlinitého a molekulární síta. Toluén pro přípravu katalyzátoru se také čistil touže technikou. Všechny vstupní materiály se čerpaly do reaktorů měrným čerpadlem s výjimkou ethylenu, který v plynném stavu proudil pod vlastním tlakem do regulátoru průtoku. Teplota v reaktoru se regulovala cirkulací vody v chladicím plášti. Tlak v reaktoru se udržoval nad tenzí nasycených par nad směsí reakčních složek, čímž se reakční složky udržovaly v kapalném stavu. Reaktory pracovaly zcela naplněné kapalnými reaktanty.

Ethylenový a propylenový nástřik se spojily do jediného proudu a potom se smísily s proudem předchlazeného hexanu, který byl ochlazen <sup>na alespoň</sup> 0 °C. V případě, že se použilo ENB, byl rovněž připojen k hexanovému proudu a to dříve než monomery. Hexanový roztok lapače triisobutylhliníku se rovněž přidal ke spojenému proudu rozpouštědla a monomeru před jeho vstupem do reaktoru v zájmu dalšího snížení koncentrace jakéhokoliv katalyzátorového jedu. Molární poměr TIBA/metalocen byl typicky 10-60. Směs katalyzátorových složek v toluenu se odděleně čerpala do reaktoru a vstupovala do něj druhým vstupním otvorem. Roztok polymerů opouštějící první reaktor vstupoval do druhého reaktoru. Roztok monomerů v hexanu se do druhého reaktoru plnil zvláštním otvorem. Produkt z druhého reaktoru odcházel přes redukční ventil, který snižoval tlak na atmosférický. V důsledku toho nadbytečné monomery v roztoku přecházely do parní fáze, jež se odvětrávala z horní části odlučovače kapaliny a páry. Kapalná fáze odtékala ze spodní části odlučovače a shromažďovala se pro znovuzískání polymeru. Polymer se z roztoku znovuzískával buď stripováním

vodní párou nebo sušením nebo odpařením rozpouštědla účinkem tepla a ve vakuu.

Polymery z prvního a druhého reaktoru se charakterizovaly pomocí viskozity Mooney (viskozimetr Mooney, ASTM D1648), obsahu ethyleru (FTIR, ASTM D3900), obsahu ENB (FTIR, ASTM D6047), teploty tání a/nebo teploty skelného přechodu (DSC, zde popsána) a molekulové hmotnosti (gelová permeační chromatografie GPC, zde popsána). Z analýzy polymerů druhého reaktoru vyplývají vlastnosti celé polymerní směsi.

Způsoby gelové permeační chromatografie (GPC) použité pro zjištění vlastností produktů podle vynálezu byly popsány v několika publikacích, zvláště v patentu USA 4,989.436, který je zde zahrnut ve formě odkazu v souladu s patentovým právem USA. Měření molekulové hmotnosti a složení se popisují v článku G. Ver Strate, C. Cozewith, S. Ju, *Macromolecules*, sv. 21, s. 3360 (1988), který je zde zahrnut ve formě odkazu v souladu s patentovým právem USA. Pro charakterizaci produktů vynálezu se použila i diferenční skanovací kalorimetrie (DSC) a to běžným způsobem založením vzorku bez tvářecích deformací do kalorimetru při 20 °C, tepelnou úpravou při teplotě místnosti po dobu 40 hodin, ochlazením vzorku na -75, skanováním do 180 °C při 10 °C/min., ochlazením na -75 °C a opakováním skanování. Zjišťovaly se  $T_g$ ,  $T_m$  a skupenské teplo tání. V některých případech při druhém skanování nebývá zjištěna krystalinita u polymerních produktů s nízkou teplotou tání, protože i za nízkých teplot se může vyvíjet mnoho hodin.

Pro zjištění počtu polymerních fází přítomných v konečném produktu po znovuzískání z roztoku v reaktoru se užila mikroskopie atomových sil (atomic force microscopy - AFM). Analýza AFM se děje pomocí přístroje Digital Instruments Dimension 3000 pracujícího v podmínkách daného prostředí. Přístroj pracoval v poklepovém módu (tapping mode) a mapoval výšku, amplitudu a fázový posun. Z rozboru výšky plyne celková topografie vzorku. Rozbor amplitudy poskytuje zobrazení diferenční výšky a je vnímavý ke změnám výšky, ale ne k její absolutní výšce. Zobrazení fázového posunu mapuje povrch z

hlediska modulu pružnosti a chemické povahy. Při těchto rozborech se užilo křemíkových ramének (225  $\mu\text{m}$  dlouhých a 30  $\mu\text{m}$  širokých) se silovými konstantami mezi 0,4 a 5 N/m. Při poklepu ve vzduchu (tapping in air) oscilovalo raménko s frekvencí o něco nižší než je její rezonanční frekvence a amplitudou RMS mezi 3,5 a 4,0 Volty (měřeno polohově citlivým detektorem). Při analýze vzorku se amplituda RMS nastavila na přibližně 30 % amplitudy RMS raménka oscilujícího ve vzduchu. Před analýzou se vzorky elastomeru při  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  kryogenicky opracovaly za použití ultramikrotomu. Vzorky se ponechaly zteplat na teplotu místnosti v disektoru naplněném dusíkem a potom se při pokojové teplotě analyzovaly.

Vzorky roztoku polymeru z prvního a druhého reaktoru se analyzovaly na koncentraci polymeru. Z těchto měření a z průtokových rychlostí reaktoru bylo možno pomocí materiálových bilancí stanovit rychlost polymerace v obou reaktorech. Potom se stupeň konverze monomeru vypočítal z rychlosti polymerace a údajů o složení polymeru pro samotný první reaktor a pro oba reaktory dohromady. Při výpočtu rychlosti polymerace a složení polymerů v samotném druhém reaktoru bylo použito následujících bilančních rovnic:

$$PR2 = PRt - PR1 \quad \text{Rovnice 1}$$

$$F1 = PR1 / PRt \quad \text{Rovnice 2}$$

$$E2 = \{Et - (F1 \times E1)\} / (1 - F1) \quad \text{Rovnice 3}$$

$$D2 = \{Dt - (F1 \times D1)\} / (1 - F1) \quad \text{Rovnice 4}$$

$$MN2 = (1 - F1) / (Mnt - F1 / MN1) \quad \text{Rovnice 5}$$

$$MW2 = (Mwt - F1 * MW1) / (1 - F1) \quad \text{Rovnice 6}$$

kde:

PR1 = rychlost polymerace v 1. reaktoru

PR2 = rychlost polymerace ve 2. reaktoru

PRt = celková rychlost polymerace

E1 = Obsah ethylenu v polymeru z 1. reaktoru

E2 = Obsah ethylenu v polymeru z 2. reaktoru

Et = Obsah ethylenu v polymeru z celého reaktoru

D1 = Obsah dienu v polymeru z 1. reaktoru

D2 = Obsah dienu v polymeru z 2. reaktoru

Dt = Obsah dienu v polymeru z celého reaktoru

F1 = Frakce veškerého polymeru vyrobená v 1. reaktoru

MN1 = Číselně střední molekulová hmotnost polymeru z 1. reaktoru

MN2 = Číselně střední molekulová hmotnost polymeru z 2. reaktoru

Mnt = Číselně střední molekulová hmotnost polymeru z celého reaktoru

MW1 = Hmotnostně střední molekulová hmotnost polymeru z 1. reaktoru

MW2 = Hmotnostně střední molekulová hmotnost polymeru z 2. reaktoru

MWt = Hmotnostně střední molekulová hmotnost polymeru z celého reaktoru

Pro demonstraci způsobu a produktů podle vynálezu se provedla série polymerací. Všechny podmínky v reaktoru, polymer připravený v reaktoru 1 (R-1) a celkový produkt se zakládají na reálných měřeních provedených na polymeru z reaktoru 1 a polymerní směsi opouštějící reaktor 2. Výsledky pro reaktor 2 (R-2) samotný byly vypočítány z těchto údajů pomocí výše uvedených vzorců.

#### Příklad 1(121C)

Polymerace v reaktorech řazených za sebou se provedla s katalyzátorem dimethylsilylbisindenylhafniumdichloridem (katalyzátor A) smíšeným s aktivátorem N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borem (DMPFB). Složky katalyzátoru se rozpustily v toluenu v molárním poměru 1:1. Tabulka 1 ukazuje podmínky v reaktoru a rychlost přívodu surovin. Rychlost přívodu katalyzátoru v této tabulce se týká jen katalyzátoru A a účinnost katalyzátoru se vypočítává dělením rychlosti polymerace rychlostí přívodu katalyzátoru A. Do prvního reaktoru se uváděla směs ethylenu a propylenu, ale do druhého reaktoru se uváděl jen ethylen. Polymer vyrobený v prvním reaktoru měl obsah ethylenu 15,5 % a polymer ve druhém reaktoru měl obsah 55 % ethylenu. Molekulová hmotnost polymerů

připravených v obou reaktorech byla podobná, takže produktová směs neměla rozšířené MWD. Polymer z reaktoru 1 byl semikrystalický v důsledku krystalinity propylenu, ale polymer připravený v reaktoru 2 byl amorfní.

#### Příklad 2 (125A)

Polymerace se prováděla s katalyzátorem A stejně jako v Příkladu 1 s tím rozdílem, že do druhého reaktoru byl uváděn dien (ENB) aby produktem byl terpolymer. Polymer z prvního reaktoru byl semikrystalický kopolymer s obsahem 17 % hmotnostních ethylenu, který tál nad rozmezím 29,6-99 °C. Polymer z druhého reaktoru byl amorfní terpolymer obsahující 50,6 % hmotnostních ethylenu a 3,29 % hmotnostních ENB. Podmínky v reaktoru a výsledky polymerace ukazuje tabulka 1.

#### Příklad 3 (127A,B,C)

S katalyzátorem A se provedla řada polymerací za podobných podmínek jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že v běžích A až C se do druhého reaktoru plnilo rostoucí množství ethylenu. V tabulce 1 jsou podmínky reakce a výsledky polymerace. V důsledku rostoucího přívodu ethylenové suroviny do druhého reaktoru poklesla frakce veškerého polymeru vyrobeného v prvním reaktoru z 36 % na 20 % a obsah ethylenu v polymeru z druhého reaktoru vzrostl z 47,4 % na 61 % hmotnostních. Takto lze úpravou rychlosti přívodu suroviny do druhého reaktoru snadno měnit složení a množství druhé komponenty ve směsi. Totéž množství by nebylo možno získat při použití vanadového katalyzátoru podle starších patentových spisů v důsledku nižší koncentrace katalyzátoru ve druhém reaktoru.

#### Příklad 4 (131C)

Polymerace se provedla se stejným katalyzátorem a stejným způsobem jako v příkladu 1 při přípravě terpolymerní směsi. V tabulce 1 jsou ukázány podmínky v reaktoru a výsledky polymerace. Při této polymeraci byl do obou reaktorů přiváděn vedle ostatních monomerů ENB. Polymer vzniklý v prvním reaktoru

měl obsah ethylenu 18,8 % hmotnostních a 3,53 % hmotnostních ENB, zatímco polymer vyrobený ve druhém reaktoru měl 47,8 % hmotnostních ethylenu a 8,53 % hmotnostních ENB.

#### Příklad 5(173A)

Polymerace se provedla se stejným katalyzátorem a stejným způsobem jako v příkladu 4 při přípravě terpolymerní směsi. Teploty v reaktorech však jsou vyšší než v předchozích pokusech a druhý reaktor má teplotu 65 °C ve srovnání se 40 °C. V tabulce 1 jsou ukázány podmínky v reaktorech a výsledky polymerace. V tomto příkladu byly polymery vyrobené v obou reaktorech amorfní a polymer vyrobený v prvním reaktoru měl 30,3 % ethylenu, zatímco polymer vyrobený ve druhém reaktoru měl 53,1 % hmotnostních ethylenu. MWD finálního produktu se rozšířilo v důsledku rozdílné molekulové hmotnosti polymerů vyrobených v obou reaktorech. Poměr  $M_w/M_n$  byl 2,84.

#### Příklad 6(272A)

Polymerace se provedla se stejným katalyzátorem a stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že katalyzátorem byl dimethylsilyltetracyklopentadienylada/mantylamidotitaniumdichlorid (katalyzátor B). Jako v příkladu 1 se plnil do reaktoru v molárním poměru 1:1 s DMPFB rozpuštěným v toluenu. Kopolymerace se provedla při teplotách v reaktoru 30 °C a 75 °C. Podmínky v reaktoru a výsledky polymerace jsou uvedeny v tabulce 1. Do prvního reaktoru se přidal vodík pro snížení molekulové hmotnosti polymeru. V prvním reaktoru vznikl amorfní kopolymer s 32,9 % hmotnostními ethylenu zatímco ve druhém reaktoru vznikl semikrystalický kopolymer s obsahem 79,5 % ethylenu. 64 % hmotnostních produktu se vyrobilo v prvním reaktoru. MWD finálního produktu bylo úzké s poměrem  $M_w/M_n$  1,94.

#### Příklad 7(A,B,C,D).

S katalyzátorem B se provedla řada polymerací s použitím způsobu z Příkladu 6 za účelem přípravy směsi kopolymeru a terpolymeru s rozšířeným MWD. V tomto příkladu se reaktor

přivedl do rovnovážného stavu v primárních podmínkách (běh A). Po odběru vzorku produktu se do obou reaktorů přidal dien, připravila se terpolymerní směs a reaktor se opět přivedl do rovnovážného stavu před odběrem druhého vzorku (běh B). Tentýž způsob se opakoval v bězích C a D. Podmínky v reaktoru a výsledky polymerace ukazuje tabulka 1. V bězích A a B byla složka směsi s vysokým obsahem ethylenu připravena ve druhém reaktoru. V bězích C a D byla složení převrácena a složka s vysokým obsahem ethylenu byla vyrobena v prvním reaktoru. Rovněž se v bězích C a D přidal vodík do prvního reaktoru jako činidlo pro přenos řetězce s cílem připravit nízkomolekulární produkt. Polymery připravené v bězích A, B a C měly široké MWD jak vyplývá z hodnot  $M_w/M_n$  4,5 až 9,8.

#### Příklad 8(319 B,C)

Tento běh se provedl s katalyzátorem B způsobem z příkladu 1 za účelem demonstrování předností plnění monomeru do obou reaktorů při použití reaktorů řazených za sebou. V běhu B se použilo reaktorů řazených za sebou, ale do druhého reaktoru se neuváděl žádný monomer jako surovina. Podmínky v reaktoru a výsledky polymerace jsou uvedeny v tabulce 1. Ve druhém reaktoru byla rychlost polymerace nízká v důsledku nízké koncentrace monomeru a složení polymeru bylo prakticky stejné u polymerů z obou reaktorů. V běhu C byly podmínky v reaktoru stejné s tím rozdílem, že do druhého reaktoru se nyní přidával monomer. Ve srovnání s počátečním během B se zlepšila rychlost polymerace a účinnost katalyzátoru a získala se polymerní směs s jednou složkou obsahující 76,2 % hmotnostních ethylenu a s druhou obsahující 39,3 % hmotnostních ethylenu.

#### Příklad 9(268B, 272A, 307C, 318A, 320C, 293A)

Provedla se řada polymerací za použití způsobu z Příkladem 1 pro přípravu polymerních směsí, v nichž jsou dvě složky do značné míry nemísitelné a finálním produktem byla po znovuzískání z roztoku dvoufázová směs.

Podmínky v reaktoru a výsledky polymerace jsou uvedeny v

tabulce 2. Produkty vzniklé v běžích 268A a 293A jsou směsi dvou v podstatě amorfních polymerů připravených s katalyzátory A a B. Produkty připravené v běžích 272A a 320C jsou směsi amorfní složky a složky, jež má vysoký obsah ethylenu a vyznačuje se krystalinitou ethylenu. Polymery v běžích 307C a 318C byly připraveny s katalyzátorem A a obsahují složku vykazující krystalinitu propylenu a složku s vyšším obsahem ethylenu, jež nevykazuje krystalinitu propylenu.

Všechny polymery byly analyzovány mikroskopií atomových sil (AFM) v zájmu stanovení počtu přítomných fází. Jak vyplývá z výsledku pro polymer 318C v obrázku 1, polymerním produktem byla dvoufázová směs. Všechny další produkty v tomto příkladu poskytly podobné výsledky.

#### Příklad 10

Řada směsí z reaktoru se dynamicky vulkanizovala v míchadle Brabender mícháním směsi dokud se plastická fáze neroztavila a torze se nevyrovnala. Nyní se přidal vulkanizační systém a míchání pokračovalo 4 minuty. Materiál se míchal při 180 °C rychlostí 100 otáček za minutu a během vulkanizace teplota stoupla na přibližně 200 °C. Potom se produkty vyjmuly z míchadla Brabender, vylisovaly a hodnotily z hlediska fyzikálních vlastností.

Tabulka 4 ukazuje elastické vlastnosti a složení.

Tabulka 1. Podmínky chodu reaktoru

béh reaktor	rychlost polymy- race g/h	C2=v polymy- ru hm.%	dien v polymy- ru hm.%	ML (1+4) 125°	%kat.	teplota °C	doba zdrže- ní min	H2 mol/h	násfrik do reaktoru g/h			konverze monomeru %			GPC			DSC			
									C2=	C3=	kat.	konv C2=	konv C3=	účín- nost kat. g/g	Mn x 10 <sup>3</sup>	Mw x 10 <sup>3</sup>	n		teplo táni J/g	rozme- zítáni °C	
Př. 1																					
121C R-1	76,9	15,5	0		A	20			11,4	240	0	0,0044	105	27,1	0	17477	148	286	1,93		
R-2	170,0	54,9	0			40			120	0	0	78,5	53,6	0	38805	107	198	1,85			
celkem	247,0	42,7	0	54,9					131	240	0	80,5	59,1	0	56283	117	225	1,92	8,3	41,7-71,0	
Př. 2																					
125A R-1	72	17	0		A	20			9,6	240	0	0,0044	127,6	24,9	0	16335					
R-2	86,1	50,6	3,29			40			120	0	9,98	35,9	23,4	28,4	19526						
celkem	158,0	35,3	67,4						130	240	9,98	42,3	41,9	28,4	35861				22,6	29,6-99	
Př. 3																					
127A R-1	76,2	16,1			A	20			10,2	242	0	0,0044	120,3	26,4	0	17209					
R-2	134,0	47,4	0			40			90	0	0	72,5	35,8	0	30353						
celkem	210	36,1	39,2						100	242	0	75,9	55,6	0	47562	104	237	2,28	12,9	33-100	
127B R-1	78	17,6			A	20			10,2	242	0	0,0044	134,6	26,6	0	17609					
R-2	185	60	0			40			150	0	0	75,8	62,5	0	41799						
celkem	263	47,4		69,7					160	242	0	77,9	57,2	0	59408	89,4	227,3	2,54	10,97	29,4-97,6	
127C R-1	5837	16,5			A	20			10,2	242	0	0,0044	95,1	20,2	0	13243					
R-2	241	61	0			53			180	0	0	81,7	76,4	0	54612						
celkem	300	52,3		75,2					190	242	0	82,7	59,3	0	67855	87,9	209,2	2,38	15,5	27,2-	



319C	R-1	89	76,2	4,35		B	62	10,2	0	108	75	16,5	0,0064	60,1	27	23,5	13865			
	R-2	87,6	39,3	2,7			90	7,17		15	240	0		57,7	11,4	18,7	13653			
	celkem	176,7	57,9	3,53	15			17,4		123	315	16,5		80,2	22,8	37,8	27518			

Tabulka 2. Podmínky reaktoru pro příklad 9

běh	rychost polyme- race g/h	% C2 v EP	% dienu v EP	ML 125°	%typ kat.	teplota °C	nástřík H2 mol/h	nástřík monomerů g/h			konverze monomeru %				GPC (EP) x10 <sup>-3</sup>				lall	
								C2=	C3=	di- en	kat.	konv C2=	konv C3=	konv die- nu	účín- nost kat. g/g	Mn dri	Mw dri	Mw/Mn dri/dri	Mw/Mn lall/dri	Mw lall
268B	R1	11,6	16,8	0,00	A	30		36,6	375	0	0,008	51,2	24,8	0	13962	198	2,01	2,26	223	1,123
	R2	155,1	48,6	4,69		80		120	0	25,1		52,1	25,5	29	19411					
	celkem	266,6	35,3	2,73				157	375	25,1		58,5	44,7	29	33373	199	2,14	2,34	217	1,09
272A	R1	134	32,9	4,06	B	30	0,013	55,2	154	20	0,0066	76,6	56	27,2	20453	46,9	2,03	1,96	91,8	1,96
	R2	80,48	79,5	4,59		75		100	32,4	7,02		54	60,97	17,1	12287					
	celkem	214,4	50,4	4,26				155	186	27,0		66,6	54,63	33,8	32740	54,7	1,94	1,89	104	1,89
307C	R1	205,9	10,4		A	60		15	360	0	0,0084	143	51,3	0	24662					
	R2	252,8	58,3	4,05		80		234	42	12,9		62,1	65	79,3	30279					
	celkem	458,8	36,8	2,23				249	402	12,9		66,3	70,5	79,3	54941					
318C	R1	177,7	68,7	0,00	A	62	0	132	104	0	0,0057	92,4	53,5	0	31170					
	R2	92,1	5,32	0,00		75	0	0	486	0		49	0,9	0	16150					
	celkem	269,7	47,1	0,00				132	590	0		96,1	24,2	0	47320	61,1	2,32	2,42	148	1,04
320C	R1	104,9	72,9	5,66	B	62	0,003	108	71,5	17,5	0,006	66,8	37,5	34,0	17478					
	R2	151,6	30,9	3,05		91	0	15	243	0		89,3	15,7	40,2	25269					
	celkem	256,5	48,1	4,12				123	315	17,5		96,1	40,6	60,6	42746	42,2	5,98	6,40	270	1,07
293A	R1	126,3	31	0,00	B	30	0	60	165	0	0,005	65,2	52,8	0	25105	235	2,39	2,45	576	1,02
	R2	173,4	64,5	0,00		75	0	100	32,4	0		92,6	101	0	34470					
	celkem	299,7	50,4	0,00				160	197	0		94,4	75,3	0	59575					

Tabulka 3

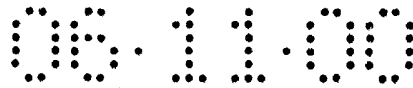
Složení směsi z reaktorů řazených za sebou

Polymer	Složky	Složení produktu	Ethylen % hmot.	EDN % hmot.	DSC Tm (°C)	DSC/Hf J/g
<u>Směs A</u>			45,68	3,35	127	30
m-iPP	Reaktor 1	46,5	0	0	133	74
m-EPDM	Reaktor 2	53,5	<u>85,4</u>	<u>6,27</u>		
<u>Směs B</u>			46,09	4,33	128	25
m-iPP	Reaktor 1	38,76	0	0	134	73
m-EPDM	Reaktor 2	61,24	<u>75,3</u>	<u>7,07</u>		

Tabulka 4. Vlastnosti dynamických vulkanizátů

vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
směs A (86,9 IPP/100 EPDM se 46% ethylenem, 3,4 % ENB)	186,9	186,9											
směs B (63,4 IPP/100 EPDM se 46% ethylenem, 4,3 % ENB)			163,4	163,4									
směs C (33,3 IPP/100 EPDM se 48% ethylenem, 3,6 % ENB)					133,3	133,3	133,3	133,3	100	100	100	100	100
Epsyn® 70A (EPDM s 53 % ethylenem, 3 % ENB, od DSM Copolymer)									60				
Profax® 6723 (IPP od Montel)										33,33	33,33	66,67	33,33
Aristech D008M (IPP)													
oxid zinečnatý		2		2		2	2	2			2	2	2
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		1,8		1,8		2	2	2			2	2	2
SP-1045 (alkyfenolová pryskyčice od Schenectady International)		7		7		6	6	6			6	6	6
Sunpar® 150MLW (parafinový olej)								50/50					50/50
tvrdost (Shore A nebo D – STM D2240)	37D	44D	45D	44D	52A	81A	41D	54A	36D	52A	74A	42D	54A
mez pevnosti v tahu, MPa (ASTM D412)	12,5	31,7	31,7	30,2	2,12	12,4	16,9	2,76	10,8	1,63	12,5	20,2	3,95
tažnost, % (ASTM D412)	600	551	525	506	17	424	500	201	300	39	287	408	257
modul 100, MPa (ASTM D412)	7,31	7,88	7,94	7,91		5,47	8,76	1,85	5,98		5,20	8,64	1,99
trvalá deformace v tlaku, % (ASTM D395 – 22 h při 100 °C)					110	40,5	50	40,9		100,9	22,9	36,1	25,9
trvalá deformace v tahu, % (ASTM D412)						12,1	25,6	5,5			5,5	14,6	4,5
podíl extrahovatelný cyklohexanem, %						4,8					4,2		

(všechna množství jsou uvedena ve hmotnostních jednotkách)



## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob dynamické vulkanizace polymerní směsi z roztokové polymerace, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje tyto stupně:

- a. uvedení první skupiny monomerů a rozpouštědla v předem stanovených množstvích do prvního reaktoru;
  - b. přidání metallocenového katalyzátoru do prvního reaktoru;
  - c. provoz prvního reaktoru s cílem polymerovat první skupinu monomerů na proud obsahující polymer;
  - d. uvedení proudu z (c) do druhého reaktoru;
  - e. uvedení druhé skupiny monomerů v předem stanovených množstvích do druhého reaktoru a podle potřeby přidání rozpouštědla;
  - f. provoz druhého reaktoru s cílem polymerovat druhou skupinu monomerů a připravit druhý polymer;
  - g. smíšení výsledného prvního a druhého polymeru v takových podmínkách tepla a smyku, aby směs tekla a
  - h. přidání vulkanizačního přípravku k jednomu z polymerů s cílem alespoň částečně zesítit uvedený polymer,
- příčemž se první a druhá skupina monomerů vybere ze skupiny, kterou tvoří ethylen, vyšší alfa-olefiny a nekonjugovaný dien a příčemž se regulují vzájemné poměry monomerů v prvním a druhém reaktoru tak, aby první polymer obsahoval 0-85 % hmotnostních ethylenu, druhý polymer 0-85 % hmotnostních ethylenu a směs polymerů 6-85 % hmotnostních ethylenu, a
- příčemž více než 50 % hmotnostních celkového množství katalyzátoru přidaného do všech reaktorů se přidá do prvního reaktoru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že 100 % hmotnostních celkového množství katalyzátoru přidaného do všech reaktorů se přidá do prvního reaktoru.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e

t í m, že vyšší alfa-olefin je propylen.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vzájemné poměry monomerů v prvním a druhém reaktoru se regulují tak, aby se obsah ethyleny v prvním a druhém polymeru lišily tím, že buď (a) první polymer je semikrystalický a druhý polymer amorfní, nebo (b) první polymer je amorfní a druhý polymer semikrystalický.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že složky polymeru jsou nemísitelné a produkt stupně (f) je dvoufázová směs.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vzájemné poměry monomerů v prvním a druhém reaktoru se regulují tak, aby jeden z polymerů obsahoval 0-20 % hmotnostních ethyleny, byl semikrystalický v důsledku přítomnosti sekvencí isotaktického propylenu a měl teplotu tání 40 až 160 °C, zatímco druhý polymer je amorfní.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že amorfní polymer je terpolymer obsahující dien.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že terpolymer obsahuje ethylen, propylen a dien.

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nekonjugovaný dien vybere ze skupiny kterou tvoří 5-ethyliden-2-norbornen, 1,4-hexadien, dicyklopentadien, norbornadien, 5-vinyl-2-norbornen a jejich směsi.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor je schopen produkovat stereoregulární polypropylen.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í

s e t í m, že se dosáhne isotaktické stereoregularity.

12. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dynamicky vulkanizovaná směs má trvalou deformaci v tahu menší než 50 %, stanoveno podle ASTM D412.

13. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve stupni (h) používá vulkanizační činidlo obsahující systém na bázi fenolické pryskyřice pro úplné zesítnění uvedeného polymeru.

14. Dynamický vulkanizát připravený způsobem podle nároku 1.