



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215014

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 4/50

C 08 F 4/76

C 08 F 210/02

(22) Přihlášeno 30 03 79

(21) (PV 2144-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 02 79
(12720) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 15 10 84

(72)

Autor vynálezu

GOEKE GEORGE LEONARD, WAGNER BURKHARD ERIC, KAROL
FREDERICK JOHN, BELLE MEAD, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK, NEW YORK
(Sp. st. a.)

(54) Katalytický systém a způsob jeho přípravy

1

Vynález se týká katalytického systému a způsobu jeho přípravy. Katalytický systém podle vynálezu se hodí pro kopolymeraci ethylenů za použití vysoce aktivních komplexních katalyzátorů obsahujících hořčík a titan postupem v plynné fázi za vzniku kopolymerů ethylenů s hustotou od 910 kg/m³ včetně do 940 kg/m³ včetně s poměrem rychlosti toku taveniny (definovaným dále) v rozmezí od 22 včetně do 32 včetně.

Až do nedávné doby se polyethylen s nízkou hustotou (tj. s hustotou 940 kg/m³ nebo nižší) průmyslově vyráběl většinou homopolymerací ethylenů za vysokého tlaku (tj. za tlaku 103 MPa a vyššího) v plynné fázi v míchaných a dlouhých trubkových reaktorech, v nepřítomnosti rozpouštědel a za použití radikálových iniciátorů. Ve světovém měřítku se ročně vyrobí tímto způsobem více než 450 tisíc tun polyethylenů s nízkou hustotou.

Jak bylo nedávno zveřejněno v patentu USA č. 4 011 382 a v belgickém patentu č. 839 380, zjistilo se, že nízkotlaký polyethylen lze průmyslově vyrábět za tlaku pod 6,87 MPa reakcí v plynné fázi v nepřítomnosti rozpouštědel za použití určitých katalyzátorů obsahujících chrom a titan (a popřípadě fluor) a za specifických provozních podmínek postupem ve fluidním loži.

2

Produkty vyrobené způsoby popsanými ve způsobech podle patentu USA č. 4 011 382 a belgického patentu č. 839 380 mají však poměrně širokou distribuci molekulové hmotnosti Mw/Mn, od 6 do 20 (včetně mezních hodnot). Jako takové jsou sice dobře použitelné při četných aplikacích na poli izolace drátů a kabelů a výroby hadic, ale příliš se nehodí pro vstřikování. Rovněž se jich příliš nepoužívá pro výrobu filmů, poněvadž filmy vyrobené z těchto pryskyřic mají špatné optické a mechanické vlastnosti.

Aby byly katalyzátory užitečné při průmyslovém postupu v plynné fázi, jako při postupu ve fluidním loži podle patentu USA č. 3 709 853, 4 003 712 a 4 011 382, kanadského patentu 991 798 a belgického patentu č. 839 380, musí mít vysokou aktivitu, tj. musí mít produktivitu alespoň 50 000 a přednostně alespoň 100 000 kg polymeru na kg hlavního kovu, který tvoří katalyzátor, nebo vyšší. Je tomu tak proto, že se při takových způsobech v plynné fázi obvykle nepoužívá žádných postupů pro odstraňování zbytků katalyzátoru. Zbytky katalyzátoru v polymeru musí proto být tak malé, aby je bylo možno v polymeru ponechat bez toho, že by vznikly nežádoucí obtíže při zpracování pryskyřic a/nebo při jejich aplikaci u konečného zákazníka. Tam, kde se úspěšně používá vysoce aktiv-

ních katalyzátorů při takových postupech ve fluidním loži, bývá obsah těžkého kovu v pryskyřici řádově 20 ppm hlavního kovu nebo nižší při produktivitě alespoň 50 000 nebo vyšší, 10 ppm nebo nižší při produktivitě alespoň 100 000 nebo vyšší a 3 ppm nebo nižší při produktivitě 300 000 nebo vyšší. Nízký obsah zbytků katalyzátoru je rovněž důležitý v tom případě, že katalyzátor obsahuje látky obsahující chlor, jako chloridy titanu, hořčíku a/nebo hliníku, používané v tzv. Zieglerových nebo Ziegler-Nattových katalyzátorech. Vysoký obsah chloru ve tvarovací pryskyřici může způsobovat důlkovou korozi a jinou korozi kovových povrchů tvarovacích zařízení. Obsah chloru 200 ppm nebo vyšší je pro průmyslovou výrobu neúnosný.

V patentu USA č. 3 989 881 je zveřejněno použití vysoce aktivního katalyzátoru pro suspenzní postup výroby polymerů ethylenů, které mají poměrně nízkou distribuci molekulových hmotností M_w/M_n , v rozmezí asi od 2,7 do 3,1. Byly učiněny pokusy použít katalyzátorů podobajících se katalyzátorům popsaným v patentu USA č. 3 989 881 při výrobě polyethylenu s úzkou distribucí molekulových hmotností polymerací samotného ethylenů nebo ve spojení s propylenem v plynné fázi postupem ve fluidním loži za použití zařízení a podmínek podobajících se zařízením a podmínkám popsaných v patentu USA č. 4 011 382 a belgickému patentu č. 839 380. Tyto pokusy však byly neúspěšné. Aby bylo možno vyhnout se použití rozpouštědel používaných v katalytických systémech typu suspenze popsaných v patentu USA č. 3 989 881, byly složky obsahující titan a hořčík vysušeny. Vysušená látka měla však povahu viskózní, pryskyřice pyroforické látky, kterou nebylo možno dobře dávkovat do reaktoru, protože nebyla volně pohyblivá. Ani když byla tato látka pro zlepšení pohyblivosti (tekutosti) smísená s kysličníkem křemičitým a v této formě dávkována do reaktoru, nedosáhlo se průmyslově přijatelných výsledků. Produktivita katalyzátoru byla nízká nebo byl katalyzátor pyroforický a obtížně se s ním manipulovalo, nebo měl polymerní produkt nízkou objemovou hmotnost, tj. nižší nebo rovnou 97,3 kg/m³.

Polymery s takovou objemovou hmotností nejsou z průmyslového hlediska požadovány, poněvadž mají prachovou povahu; v případě, že má být polymer skladován nebo prodáván v granulované formě, je pro skladování a dopravu takových produktů zapotřebí podstatně většího prostoru. I když se má granulovaný polymer před dopravou zpracovat na pellety, vyžaduje zpracovávání tak velkého množství látky s nízkou objemovou hmotností v pelletizačním zařízení podstatně delší doby zpracování ve srovnání s dobou pro zpracování stejného množství látky o vysoké objemové hmotnosti na stejném vytlačovacím zařízení.

V patentu USA č. 4 124 532 je zveřejněna polymerace ethylenů a propylenů za použití

vysoce aktivních katalyzátorů. Tyto katalyzátory zahrnují komplexy, které mohou obsahovat hořčík a titan. Uvedené komplexy se připravují reakcí halogenidu obecného vzorce MX_2 (kde M může být hořčík) se sloučeninou obecného vzorce $M'Y$ (kde M' může být titan a Y halogen nebo organický zbytek) v elektrondonorní sloučenině. Tyto komplexy se pak izolují buď krystalizací, odpařením rozpouštědla, nebo srážením.

Polymerace se provádí za použití těchto katalytických komplexů a alkylhlinité sloučeniny.

Patent USA č. 4 124 532 však nezveřejňuje žádnou speciální techniku ani metody přípravy katalyzátorů pro dosažení požadovaných výsledků v případě způsobu podle vynálezu, popsaných v těchto podlohách. Použití katalyzátorů popsaných v patentu USA č. 4 124 532 bez těchto speciálních metod by nevedlo k průmyslovému postupu ve fluidním loži vhodnému pro výrobu polyethylenu v průmyslovém měřítku. Kromě toho příklady v plynné fázi nepopisují praktický způsob kopolymerace vhodný pro výrobu speciálních kopolymerů s nízkou hustotou, které mají výhodnou morfologii, podle vynálezu, popsaných v těchto podlohách.

Patenty USA č. 3 922 322 a 4 035 560 popisují použití několika katalyzátorů obsahujících titan a hořčík pro výrobu granulovaných polymerů ethylenů postupem v plynné fázi ve fluidním loži za tlaku pod 6,87 MPa. Použití těchto katalyzátorů při těchto způsobech má však značné nevýhody. Za použití katalyzátoru podle patentu USA číslo 3 922 322 se získají, jak je uvedeno v příkladu provedení tohoto patentu, polymery s velmi vysokým obsahem zbytků katalyzátorů, tj. zbytku asi 100 ppm Ti a více než asi 300 ppm Cl. Kromě toho, jak je uvedeno v příkladu provedení patentu USA č. 3 922 322, katalyzátoru se používá ve formě předpolymery a do reaktoru je nutno dávkovat velmi vysoké objemy katalytické kompozice. Příprava a používání tohoto katalyzátoru proto vyžadují použití poměrně velmi rozměrného zařízení pro jeho výrobu, skladování a dopravu.

Rovněž za použití katalyzátorů podle patentu USA č. 4 035 560 se získají polymery obsahující vysoké množství zbytků katalyzátorů a použité katalytické kompozice jsou zřejmé, jak vyplývá z typů a množství redukčních činidel použitých v těchto katalyzátorech, pyroforické.

Americká přihláška vynálezu č. 892 325, podaná 31. III. 1978 (autoři: F. J. Karol a další, název: Příprava kopolymerů ethylenů ve fluidním loži), uvádí, že kopolymery ethylenů s hustotou 910 až 960 kg/m³, s poměrem rychlostí toku taveniny (definovaným dále) od 22 do 32, včetně mezních hodnot, a s nízkým obsahem zbytků katalyzátoru lze vyrobit v granulované formě při poměrně vysoké produktivitě tak, že se monomer nebo mo-

nomery polymerují postupem v plynné fázi za použití specifického, vysoce aktivního komplexního katalyzátoru obsahujícího hořčík a titan, který je smíšen s inertním nosičem. Takto vyrobené granulované polymery mají výborné fyzikální vlastnosti, které umožňují jejich použití v široké míře jako tvarovacích pryskyřic. Přesto však tyto polymery mají několik nevýhod. Předně, poněvadž katalyzátor obsahuje nosič, který se z polymeru před jeho tvarováním neodstraňuje, nejsou polymery obsahující některé z těchto nosičů příliš vhodné pro výrobu čirých filmů. Částice nosiče mohou zhoršovat vlastnosti čirých filmů vyrobených z těchto polymerů. Za druhé mají tyto polymery, zejména ty polymery, které mají nižší hustotu, poměrně nízkou objemovou hmotnost. Zpracování těchto polymerů vyžaduje proto použití větších objemů při dopravě a skladování, než je tomu v případě peletizovaných produktů, na jejichž použití je zpracovatelský průmysl zvyklý. To vede k potřebě větších kapitálových investic na zařízení potřebné pro manipulaci a skladování těchto granulárních látek s nízkou objemovou hmotností. Kromě toho, dávkování granulárních látek s nízkou objemovou hmotností do tvarovacího a vytlačovacího zařízení vyžaduje delší dobu dávkování, než je tomu v případě dávkování stejné hmotnosti peletizované látky, poněvadž se musí zpracovávat větší objem granulované látky. Za třetí, polymerní částice vzniklé během polymerace ve fluidním loži mají nepravidelný tvar a je poněkud obtížné je uvést do vznosu. Výsledný produkt obsahuje též poměrně vysoký počet prachovitých částic, tj. částic o rozměru 150 μm nebo menším.

Nyní se neočekávaně zjistilo, že lze kopolymery ethyleny s širokým rozmezím hustoty od 910 do 940 kg/m^3 a s poměrem rychlostí toku taveniny od 22 do 32, včetně mezních hodnot, které mají poměrně nízký obsah zbytků katalyzátoru a poměrně vysokou objemovou hmotnost, a které poskytují filmy s dobrou číroostí, vyrobit při vysoké produktivitě vhodné pro průmyslovou výrobu kopolymerací ethyleny s jedním nebo více C_3 až C_8 α -olefiny v plynné fázi v přítomnosti vysoce aktivního katalyzátoru podle vynálezu, obsahujícího komplex hořčíku a titanu, popsaného dále, připraveného za specifických podmínek aktivace pomocí organohlinité sloučeniny, napuštěním do porézního inertního nosiče. Kopolymery vyrobené za použití katalytického systému mají sypnou (objemovou) hmotnost 308 až 503 kg/m^3 , jejich částice mají zakulacený tvar a snadněji se uvádějí ve fluidním loži do vznosu a obsahují poměrně malé množství jemných prachovitých podílů.

Za použití katalytického systému podle vynálezu lze vyrobit kopolymery obsahující jako hlavní molární podíl ethylen ($\geq 90\%$) a jako vedlejší molární podíl ($\leq 10\%$) jeden nebo více C_3 až C_8 α -olefinů, které by

neměly obsahovat žádná rozvětvení na žádném ze svých atomů uhlíku, který je bližší k hlavnímu řetězci kopolymeru než čtvrtý atom uhlíku. V případě použití jednoho C_3 až C_8 α -olefinu se získají kopolymery, v případě použití více C_3 až C_8 α -olefinů se získají ternebo tetrapolymery apod. Jako tyto α -olefiny lze uvést propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-hepten a 1-okten. Přednostními α -olefiny jsou propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten.

Kopolymery mají poměr rychlostí toku taveniny od 22 do 32, přednostně od 25 do 30, 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 asi od 2,7 do 4,1 a hodnota MFR od 25 do 30 (včetně mezních hodnot) odpovídá poměru $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ asi 2,8 až 3,6.

Kopolymery mají hustotu asi 910 až 940, přednostně 917 až 935 kg/m^3 , včetně mezních hodnot. Hustotu kopolymeru lze při daném indexu toku taveniny regulovat především množstvím C_3 až C_8 komonomeru, který se má kopolymerovat s ethylenem. V nepřítomnosti kopolymeru by ethylen homopolymeroval s katalyzátorem podle vynálezu za vzniku homopolymerů s hustotou asi $\geq 0,96$. Přidáváním vzrůstajících množství komonomerů k polymerům má za následek postupné snižování hustoty kopolymeru. Za stejných reakčních podmínek se množství každého z různých C_3 až C_8 komonomerů, potřebných pro dosažení stejného výsledku, mění od monomeru k monomeru.

Pro dosažení stejných výsledků, tj. stejné hustoty při určitém indexu toku taveniny, je zapotřebí vzrůstajících molárních množství komonomerů v řadě $\text{C}_3 > \text{C}_4 > \text{C}_5 > \text{C}_6 > \text{C}_7 > \text{C}_8$.

Index toku taveniny polymerů je závislý na 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. Takové vysokomolekulární polymery se obtížně tvarují v běžných vstřikovacích strojích a někdy je to vůbec nemožné. Kopolymery vyrobené za použití katalytického systému podle vynálezu se naproti tomu v takovém zařízení snadno tvarují. Mají index toku taveniny při normálním zatížení (MI) v rozmezí od $> 0,0$ asi do 100, přednostně v rozmezí asi od 0,5 do 80, a při větším zatížení (MLMI) asi od 11 asi do 2000. Index toku taveniny polymerů vyrobených za použití katalytického systému podle vynálezu je závislý na kombinaci reakční teploty při polymeraci, hustotě kopolymeru a poměru vodík/monomer v reakčním systému. Index toku taveniny se zvyšuje se zvyšováním po-

lymerační teploty a/nebo se snižováním hustoty polymeru a/nebo se zvyšováním poměru vodík/monomer. Kromě vodíku lze též pro další zvýšení indexu toku taveniny kopolymerů použít jiných přenašečů řetězce, jako dialkylzinečnatých sloučenin.

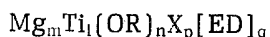
Vyrobené kopolymery obsahují ≤ 1 a obvykle $\geq 0,1$ až $\leq 0,3$ dvojných vazeb C=C na 1000 atomů uhlíku a mají obsah složek extrahovatelných n-hexanem (při 50 °C) nižší než asi 3 % a přednostně nižší než asi 2 hmotnostní %.

Kopolymery vyrobené za použití katalytického systému podle vynálezu obsahují jako zbytky katalyzátoru řádově od 0 do 20 ppm Ti včetně při produktivitě 50 000 nebo vyšší, od 0 do 10 ppm Ti včetně při produktivitě 100 000 nebo vyšší a 0 až 3 ppm včetně při produktivitě 300 000 nebo vyšší. Co se týče zbytků Cl, Br, nebo I, závisí obsah těchto prvků v kopolymeru na jejich obsahu v prekursoru katalyzátoru. Z hodnoty poměru množství titanu k chloru, bromu nebo jodu v původním prekursoru lze na základě známé hodnoty produktivity, vztahované na samotný titanový zbytek, vypočítat obsah zbytků chloru, bromu nebo jodu. U mnohých kopolymerů vyráběných pouze za použití složek katalytického systému obsahujících chlor ($\text{Cl/Ti} = 7$) lze vypočítat obsah zbytků chloru v rozmezí od 0 do 140 ppm včetně při produktivitě 50 000 nebo vyšší, od 0 do 70 ppm včetně při produktivitě 100 000 nebo vyšší a od 0 do 20 ppm při produktivitě 300 000 nebo vyšší. Kopolymery se snadno vyrábějí při produktivitě až asi do 500 000.

Vyrobené kopolymery jsou granulární látky, které mají střední velikost částic řádově asi 0,127 až asi 1,78 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 asi od 308 asi do 503 kg/m³.

Kopolymery vyrobené za použití katalytického systému podle vynálezu se hodí nejen pro výrobu filmů, nýbrž i pro jiné tvarovací aplikace.

Předmětem vynálezu je katalytický systém sestávající z prekursoru obecného vzorce



kde představuje

ED elektrondonorní sloučeninu,

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

n číslo 0, 1 nebo 2,

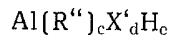
p číslo od 2 do 116, přednostně od 6 do 14, včetně mezních hodnot,

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

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

alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, a

X chlor, brom nebo jod nebo jejich směs, který je napuštěn do pórovitého nosiče a je buď neaktivovaný, nebo částečně aktivovaný nejvýše 10 moly aktivační sloučeniny na mol titanu obsaženého v prekursoru, nebo úplně aktivovaný > 10 až ≤ 400 moly aktivační sloučeniny na mol titanu obsaženého v prekursoru, přičemž aktivační sloučeninou je sloučenina obecného vzorce



kde

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

R'' a **R'''**, které jsou stejné nebo různé, představuje C₁ až C₁₄ nasycený uhlovodíkový zbytek,

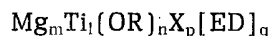
d představuje číslo 0 až 1,5

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

c + **d** + **e** má hodnotu 3, a elektrondonorní sloučeninou je kapalná organická sloučenina, ve které je prekursor rozpustný, zvolená ze skupiny zahrnující alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony.

Podle vynálezu se shora definovaný katalytický systém připraví tak, že se:

A) připraví prekursor obecného vzorce



kde představuje

ED elektrondonorní sloučeninu,

m číslo od 0,5 do 56, včetně mezních hodnot,

n číslo 0, 1 nebo 2,

p číslo od 2 do 116, včetně mezních hodnot,

q číslo od 2 do 85, včetně mezních hodnot,

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

X chlor, brom nebo jod nebo jejich směs, tak, že se rozpustí alespoň jedna sloučenina hořčíku a alespoň jedna sloučenina titanu alespoň v jedné elektrondonorní sloučenině za vzniku roztoku prekursoru v elektrondonorní sloučenině a pak se prekursor izoluje z tohoto roztoku, přičemž jako sloučeniny hořčíku se používá sloučeniny obecného vzorce



kde

X má shora uvedený význam, jako sloučeniny titanu se používá sloučeniny obecného vzorce



kde

a je číslo 0, 1 nebo 2 a

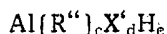
b je číslo 1 až 4 včetně, přičemž součet

a + b má hodnotu 3 nebo 4 a

R a X mají shora uvedený význam, a jako elektrondonorní sloučeniny se používá kapalně organické sloučeniny, ve které je uvedena sloučenina hořčíku a sloučenina titanu rozpustná, volené ze skupiny zahrnující alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony, přičemž sloučeniny hořčíku, sloučeniny titanu a elektrondonorní sloučeniny se používá v takových množstvích, aby to vyhovovalo významu symbolů m, n, p a q, pak se

B) prekursorem buď před izolací nebo po izolaci z roztoku elektrondonorní sloučeniny napustí pórovitý nosič, pak se popřípadě

C) precursor částečně aktivuje nejvýše 10 moly nebo úplně aktivuje > 10 až ≤ 400 moly aktivační sloučeniny na mol titanu obsaženého v prekursoru, přičemž se jako aktivační sloučeniny použije sloučeniny obecného vzorce



kde

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

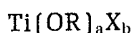
R'' a R'', které jsou stejné nebo různé, představuje C₁ až C₁₁ nasycený uhlovodíkový zbytek,

d představuje číslo 0 až 1,5

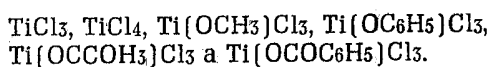
e představuje číslo 1 nebo 0, přičemž platí, že součet

c + d + e má hodnotu 3, přičemž se aktivace provádí po izolaci prekursoru napuštěného v pórovitém nosiči z roztoku prekursoru v elektrondonorní sloučenině.

Sloučeniny titanu obecného vzorce



lze používat jednotlivě nebo ve směsích a zahrnují sloučeniny vzorců



Sloučenin hořčíku obecného vzorce MgX₂ lze používat jednotlivě nebo v kombinacích a zahrnují sloučeniny vzorců MgCl₂, BgBr₂ a MgI₂. Z hořčnatých sloučenin se obzvláštní

přednost dává bezvodému chloridu hořečnatému.

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

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

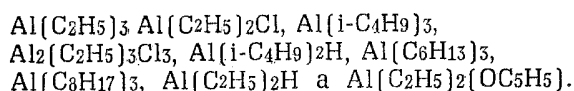
Elektrondonorní sloučeninou je organická sloučenina, která je kapalná při 25 °C a ve které je sloučenina titanu a sloučenina hořčíku rozpustná. Elektrondonorní sloučeniny jsou známy buď pod tímto jménem, nebo pod jménem Lewisovy báze.

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 C₁ až C₄ nasycených alifatických karboxylových kyselin, alkylesterům C₇ až C₈ aromatických karboxylových kyselin, C₂ až C₃ a přednostně C₃ až C₄ alifatickým etherům, C₃ až C₄ cyklickým etherům a přednostně C₁ cyklickým mono- nebo dietherům, C₃ až C₈ a s výhodou C₃ až C₄ alifatickým ketonům. Nejvýhodnějšími z těchto elektrondonorních sloučenin jsou methylformiát, ethylacetát, butylacetát, ethylether, hexylether, tetrahydrofuran, dioxan, aceton a methylisobutylketon.

Elektrondonorních sloučenin lze používat jednotlivě nebo ve směsích.

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

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



Při aktivaci katalyzátorů používaných podle vynálezu 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 porézní 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/nebo hlinitý. 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 rovněž porézní a mají měrný povrch alespoň 3 a přednostně alespoň 50 m²/g. Aktivita katalyzátoru nebo produktivita se rovněž zlepší, když má kysličník křemičitý póry o rozměrech alespoň 8 nm a přednostně alespoň 10 nm a větší. Nosič má být

suchý, tj. nemá obsahovat absorbovanou vodu. Sušení nosiče se provádí zahříváním na teplotu alespoň 600 °C. Alternativně se může nosič sušit při teplotě alespoň 200 °C a pak se na něj může působit 1 až 8 % hmotnostními jedné nebo více alkyhlinitých sloučenin, popsaných výše. Tato modifikace nosiče alkyhlinitými sloučeninami poskytuje katalytický systém se zvýšenou aktivitou a za použití takového katalytického systému mají rovněž částice výsledného polymeru lepší morfologii.

Prekursor se připraví rozpuštěním sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku v elektrondonorní sloučenině při teplotě asi od 20 °C asi do teploty varu elektrondonorní sloučeniny. Sloučenina titanu se může přidávat k elektrondonorní sloučenině před přidáním nebo po přidání sloučeniny hořčíku nebo současně s jejím přidáváním. 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 může prekursor izolovat krystalizací nebo srážením C_5 až C_8 alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, jako hexanem, isopentanem nebo benzenem.

Vykystalovaný nebo srážený prekursor se může izolovat ve formě jemných, volně pohyblivých částic o střední velikosti asi 10 až 100 μm a objemové hmotnosti asi 292 až asi 535 kg/m^3 .

Prekursorem se pak napustí 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 nejvýše 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 nebo promýváním a sušením při teplotě nejvýše 70 °C.

Aby ho bylo možno použít při způsobu podle vynálezu, 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. Pro dosažení tohoto cíle byly vyvinuty dva postupy.

Podle prvního postupu se prekursor úplně aktivuje mimo reaktor v nepřítomnosti rozpouštědla tak, že se napuštěný prekursor mísí za sucha s aktivační sloučeninou. Při tomto suchém mísení se aktivační sloučeniny používá v napuštěném stavu v nosiči. Plně aktivovaný prekursor se při tomto postupu připraví bez toho, že by bylo nutno katalytický systém před dávkováním do polymeračního reaktoru zahřívát nad 50 °C.

Podle druhého postupu, kterému se dává přednost, se prekursor částečně aktivuje mimo polymerační reaktor 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. Výsledný produkt má charakter volně polyblivé látky ve formě částic a lze ho snadno uvádět do polymeračního reaktoru. Částečně aktivovaný prekursor se může uvádět do polymeračního reaktoru, ve kterém se dokončí aktivace přidáním aktivátorem, kterým může být stejná nebo jiná sloučenina.

Přídavná aktivační sloučenina a částečně aktivovaný napuštěný prekursor se do reaktoru přednostně uvádějí oddělenými potrubími. Přídavná aktivační sloučenina se může do reaktoru vstříkovat ve formě roztoku v uhlovodíkovém nebo minerálním oleji. Tento roztok obvykle obsahuje asi 2 až 30 % hmotnostních aktivační sloučeniny. Přídavná 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 a napuštěného prekursoru celkového molárního poměru Al/Ti alespoň 10 až 400 a přednostně alespoň 15 až 60. Přídavné množství aktivační sloučeniny zavedené do reaktoru reaguje s částečně aktivovaným napuštěným 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 napuštěného v nosiči, popřípadě za současného uvádění oddělených dávek přídavné 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 monomeru uvádí v plynné fázi, například postupem ve fluidním loži popsaném dále, v podstatě v nepřítomnosti katalytických jedů,

jako vlhkosti, kyslíku, kysličníku uhelnatého, kysličníku uhlíčitýho a acetyleny, do styku s katalyticky účinným množstvím úplně aktivovaného prekursoru (katalyzátoru) impregnovaného na nosiči, za tlaku a teploty, které jsou dostatečné pro iniciaci polymerace.

Aby se dosáhlo požadovaného rozmezí hustoty kopolymerů, je nutno 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 1,0 až 15 mol. %. Množství komonomeru potřebné pro dosaže-

Komonomer	mol. % potřebná v kopolymeru	mol. % potřebná v plynném proudu
propylen	3,0 až 10	0,2 až 0,9
1-buten	2,5 až 7,0	0,2 až 0,7
1-penten	2,0 až 6,0	0,15 až 0,45
1-hexen	1,0 až 5,0	0,12 až 0,4
1-okten	0,8 až 4,5	0,10 až 0,35

Reakční systém s fluidním ložem, kterého lze použít, je ilustrován na obr. 1.

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 navrhl 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 se vznikajícím polymerem nebo mohou být odlišné. Když jsou odlišné, odtahují se s částicemi vzniklého polymeru jako přední produkt. Nakonec fluidizované lože částic požadovaného polymeru vytlačí startovací lože.

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

ní tohoto výsledku závisí na konkrétně použitém komonomeru nebo komonomerech.

Následující tabulka uvádí několik různých komonomerů, kterých lze použít pro kopolymeraci s ethylenem za účelem výroby polymerů, které mají hustotu v požadovaném rozmezí při jakémkoli daném indexu toku taveniny. V tabulce je uvedeno jednak množství komonomeru potřebné v kopolymeru pro dosažení těchto vlastností, jednak potřebná koncentrace komonomeru v mol. % v plynném proudu monomerů, který se dává do reaktoru.

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 ložem. 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 z polymerační zóny 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 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,

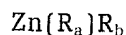
Recyklovaný plyn se pak stlačuje v kompresoru **25** a vede se tepelným výměníkem **26**, kde se před vrácením do lože zbavuje reakčního tepla. Tím, že se konstantně odvádí reakční teplo, nedochází v horní části lože k žádnému patrnému teplotnímu gradientu. Teplotní gradient existuje ve spodních 152 až 304 mm lože, mezi teplotou vstupujícího plynu a teplotou zbytku lože. Bylo pozorováno, že lože téměř okamžitě přizpůsobí 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 příívodem **18** a do fluidního lože rozdělovací deskou **20**. Kompresor **25** se může být rovněž umístěn před výměníkem tepla **26** ve smyslu směru toku.

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 podpírat 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 při polymeraci může použít vodíku. Molární poměr vodík/ethylen, kterého se může použít, leží v rozmezí asi od 0 asi do 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. Aktivační 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 přenášeců řetězce, se může spolu s katalyzátory podle vynálezu 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 10 % hmotnostních) v uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v absorbované formě v pevném ředidle, jako je kysličník křemičitý, a to v množství asi od 10 do 50 % hmotnostních. Tyto látky bývají pyroforické. Sloučenina zinku se může uvádět do proudu recyklovaného plynu z dávkovače, který sousedí s dávkovacím zařízením **27**.

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 způsobem podle vynálezu se přednostně pracuje při teplotě asi 30 až asi 105 °C, nejvýhodněji při teplotě 75 až 95 °C. Teploty asi od 75 do 95 °C se používá pro výrobu produktů s hustotou asi 910 až 920 kg/m³ a teploty asi 80 až 100 °C pro výrobu produktů o hustotě asi 920 až 940 kg/cm³.

Reaktor s fluidním ložem pracuje za tlaku až asi do 6,87 MPa, přednostně za tlaku přibližně od 1,03 až 2,40 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, příívodem **30**, umístěným nad rozdělovací deskou **20**. Důležitým rysem vynálezu je, že se katalyzátor injektuje v místě nad rozdělovací deskou. Poněvadž jsou katalyzátory používané podle vynálezu 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 katalyzátoru 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 aktivační sloučeniny nebo přenosového činidla, které není v plynném skupenství, do lože, se používá plynu, 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 reakčního tepla, upravuje se teplota recyklovaného plynu nahoru a 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 systémem, 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 odtahuje 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 odebrání produktu.

Konečně je reaktor s fluidním ložem vybaven vhodným odvětrávacím systémem, který umožňuje odvětrávání při zahajování a při končení provozu. Reaktor nevyžaduje použití žádných míchacích zařízení nebo/a zařízení k oškrabávání stěn.

Nosičový katalytický systém podle vynálezu poskytuje ve fluidizovaném loži produkt se střední velikostí částic přibližně 0,25 až 1,78 mm, přednostně přibližně mezi 0,45 až 0,90 mm, přičemž zbytky nosičového katalyzátoru v polymeru jsou neobvykle malé. Polymerní částice se při postupu ve fluid-

ním loži uvádějí poměrně snadno do vzhledu. Polymerní produkt obsahuje poměrně malé množství prachovitých částic (menších než 150 μm), tj. méně než 4 % hmotnostní.

Zaváděný proud plynného monomeru, popřípadě s inertními plynnými ředidly, se do reaktoru uvádí takovou rychlostí, aby se dosáhlo výtěžku na prostor a čas asi 32,4 až asi 162,1 kg/h/m³ objemu lože.

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

Následující příklady slouží k bližší ilustraci vynálezu, v žádném směru však jeho rozsah neomezuje.

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech se stanovují těmito zkušebními metodami:

Hustota

Vyrobí se zkušební destička a ta se 1 hodinu temperuje na 100 °C, aby se přiblížila stavu rovnovážné krystalinity. Měření hustoty se pak provádí 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) (HLMI)

ASTM D-1238-Condition F. Měření se provádí za použití desetinásobného zatížení než při měření indexu toku taveniny.

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

Produktivita

Vzorek pryskyřičného produktu se zpopelní a stanoví se hmotnostní % popela, 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 popelu se určí elementární analýzou.

Objemová hmotnost

Pryskyřice se nasype pomocí nálevky s průměrem stonku 9,5 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 na

Styrogelu se sekvencí velikostí pórů 10^6 , 10^4 , 10^3 , 10^2 , 6 nm. Jako rozpouštědla se používá perchlorethylenu při 117°C . Detekce se provádí infračerveným zářením při $3,45\ \mu\text{m}$.

Hodnocení filmu

Vzorek filmu se sleduje protým okem, aby se zjistila velikost a rozdělení gelovitých částic nebo jiných cizích částic ve srovnání se standardním vzorkem filmu. Vzhled filmu je tak srovnáván se standardními vzorky a ohodnocen vhodným stupněm ze stupnice od -100 (velmi špatný film) do $+100$ (výborný film)

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 $1290\ \text{cm}^2$ se nastříká 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 $300\ \text{ml}$ 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.

Nenasycenost

Měření se provádí pomocí infračerveného spektrofotometru (Perkin Elmer Model 21). Z pryskyřice se vyrobí výlisky o tloušťce $0,635\ \text{mm}$, které slouží jako zkušební vzorky. Absorbance se měří při $10,35\ \mu\text{m}$ v případě transvinylidenové nenasyčenosti, při $11,0\ \mu\text{m}$ v případě terminální vinylové nenasyčenosti a při $11,25\ \mu\text{m}$ v případě vinylidenové nenasyčenosti v bočních řetězcích. Absorbance na $1\ \text{mm}$ tloušťky výlisku je přímo úměrná násobku koncentrace nenasyčenosti a absorptivity. Hodnoty absorptivity jsou převzaty z literatury (R. J. de Kock, a další, J. Polymer Science. Part B, 2, 339 (1964)).

Příklad Ia

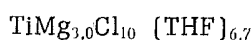
Příprava napuštěného prekursoru

Do $12\ \text{l}$ 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 .

Prekursor se může izolovat z roztoku krystalizací nebo srážením a pak se může analyzovat na obsah hořčíku a titanu, poněvadž určité množství sloučeniny hořčíku nebo/a

titanu se mohlo ztratit při izolaci prekursoru. Empirické vzorce, ve 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 elektrodonorní sloučenině. Množství elektrodonorní sloučeniny se určí chromatograficky.

Ke shora uvedenému roztoku se přidá $500\ \text{gramů}$ porézního kysličníku křemičitého, vysušeného při teplotě do 800°C a popřípadě zpracovaného 4 až $8\ \%$ hmotnostními triethylhliníku, 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 $12\ \text{l}$ baňce, vybavené mechanickým míchadlem, se rozpustí $146\ \text{g}$ prekursoru ve $2,5\ \text{l}$ suchého THF. Roztok se může zahřát na 60°C , aby se usnadnilo rozpuštění. Přidá se $500\ \text{g}$ porézního kysličníku křemičitého a směs se míchá po dobu $1/4$ hodiny. Pak se směs vysuší proplachováním proudem dusíku při teplotě do 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.

Příklad II

Aktivační postup

Požadovaná navážka impregnovaného prekursoru a aktivační sloučeniny se umístí do mísicích 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 než 10 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 $65 \pm 10^\circ\text{C}$, aby se odstranilo uhlovodíkové ředidlo. To si vyžádá obvykle asi 3 až 5 hodin. Výsledný katalyzátor je ve formě částečně aktivovaného prekursoru napuštěného v pórech kysličníku křemičitého. Látka má podobu volně pohyblivého práškovitého materiálu. Částice od-

povídají velikostí a tvarem částicím kysličníku křemičitého. Produkt není pyroforický, pokud je obsah alkyhlhliníku do 10 % hmot. 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 přídatná 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.

Příklady 1 až 6

V každém z těchto 6 příkladů se ethylen kopolymeruje s 1-butenem.

V příkladech 1 až 3 se používá katalyzátoru připraveného shora uvedeným způsobem. Katalytický systém napuštěný v kysličníku křemičitém, kterého se používá v příkladech 1 a 2, obsahuje 14,5 % hmotnostního prekursoru a katalytický systém napuštěný v kysličníku křemičitém, kterého se používá v příkladu 3, obsahuje 20,0 % hmotnostních prekursoru. Kysličník křemičitý, použitý jako nosič pro katalyzátor podle příkladu 2, se před použitím na přípravu nosičového katalyzátoru zpracovává triethylhliníkem.

Katalyzátory použité v příkladech 4 až 6 byly připraveny způsoby, které nespádají do rozsahu vynálezu a slouží pro srovnání. Katalyzátor podle příkladu 4 se připraví fyzikálním smísením 7,5 % hmotnostního nenapuštěného prekursoru připraveného podle příkladu 1a s 92,5 % hmotnostního polyethylenového prášku. Jako polyethylenového prášku se použije vysokotlakého homopolymeru ethyleny o nízké hustotě (pod 940 kg/m³), který má střední velikost částic asi od 50 do 150 μm. Katalyzátor použitý v příkla-

dek 5 a 6 se připraví fyzikálním smísením 20 % hmotnostních nenapuštěného prekursoru, připraveného podle příkladu 1a, a 80 procent hmotnostních kysličníku křemičitého, který má specifický povrch 300 m²/g a střední velikost částic 70 μm. V každém z příkladů 1 až 6 se prekursor částečně aktivuje triethylhliníkem, aby se získal systém kysličníku hlinitého a prekursoru s molárním poměrem Al/Ti 5 ± 1 . Dokončení aktivace prekursoru v polymeračním reaktoru se provádí 5% (hmotnostní %) roztokem triethylhliníku v isopentanu tak, aby se získal v reaktoru úplně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem Al/Ti 25 až 30.

Každá z reakcí se provádí v reakčním systému s fluidním ložem po dobu 1 hodiny od dosažení rovnováhy při 85 °C a za tlaku 2,06 MPa při rychlosti plynu odpovídající asi troj- až šestinásobku hodnoty Gmf a prostorové rychlosti 71,3 až 102,2 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 tabulce I je uveden molární poměr 1-buten-ethylen, molární poměr H₂/ethylen a výtěžek vztažený na jednotku času a prostoru [kg/h/m³ prostoru lože] v každém příkladu, různé vlastnosti vyrobených polymerů a různé vlastnosti vzorků filmů vyrobených z těchto polymerů.

Ve srovnání s granulárními kopolymeru vyrobenými podle americké patentové přihlášky č. 832 235, podané 31. 3. 1978 (F. J. Karol a další): Příprava kopolymerů ethyleny v reaktoru s fluidním ložem) mají kopolymeru podle vynálezu ve stavu surového prášku při dané hustotě a indexu toku taveniny menší střední velikost částic, užší distribuci molekulových hmotností, snadněji se fluidizují, mají vyšší objemovou hmotnost a snadněji se pneumaticky dopravují. Filmy vyrobené z kopolymerů vyrobených způsobem podle vynálezu mají podstatně lepší vlastnosti než filmy z kopolymerů vyrobených podle citované patentové přihlášky.

Tabulka I

Příklad	2	1	3	4	5	6
Pracovní podmínky						
molární poměr C ₄ /C ₂	0,448	0,472	0,402	0,462	0,423	0,401
molární poměr H ₂ /C ₂	0,193	0,215	0,535	0,204	0,207	0,394
výtěžek vztažený na jednotku času a prostoru [kg/h/m ³ prostoru lože]	87,5	102,2	84,3	71,3	85,9	—
Vlastnosti polymeru						
Index toku taveniny [g/10 min]	1,8	2,2	17,8	2,3	1,3	15,7
Poměr rychlostí toku taveniny	25,3	25,1	23,7	25,5	25,3	25,0
Hustota [kg/m ³]	923,8	920,8	927,8	924	923	928
Ti [ppm]	5—6	5—6	7—9	2—3	2—3	1
% popela	0,042	0,049	0,059	—	0,034	0,034
Vlastnosti filmu						
Lesk (%)	159	141	—	—	—	—
Zákal (%)	9,7	13,6	—	—	—	—
Obsah látek extrahovatelných hexanem (%)	0,17	0,41	—	—	—	—
Hodnocení filmu	+ 30	+ 25	—	+ 40	—60	—
Vlastnosti granulátu						
objemová hmotnost [kg/m ³]	339	313	404	235	259	271
U _{mf} [m/s]	0,14	0,19	0,08	0,40	0,22	—
U _{mx} [m/s]	0,26	0,37	0,21	0,64	0,34	—
Sítová analýza [% hmotnostní]						
Velikost síta						
8 mesh	1,4	1,8	0,0	7,7	17,4	1,3
12 mesh	4,4	8,7	0,4	28,5	14,4	2,5
20 mesh	27,7	38,7	13,4	42,9	28,4	11,4
40 mesh	40,2	37,1	47,9	15,9	19,0	41,9
60 mesh	16,7	11,0	25,3	4,0	9,1	25,4
100 mesh	7,0	2,2	9,4	0,6	8,1	14,7
miska	2,6	0,6	3,6	0,2	3,4	2,8
Střední velikost částí [mm]	0,822	0,95	0,559	1,488	1,377	0,584

Příklady 7 až 10

V každém z těchto příkladů se ethylen kopolymeruje s 1-butenem.

V těchto příkladech se katalytický prekursor, napuštěný do kysličníku křemičitého, připraví shora popsaným způsobem. Katalytický systém napuštěný do kysličníku křemičitého obsahuje 20,0 % hmotnostních prekursoru. Nosič tvořený kysličníkem křemičitým použitý pro přípravu katalyzátorů v těchto příkladech se před napouštěním zpracuje triethylhliníkem. V každém z těchto příkladů se prekursor částečně aktivuje sloučeninou hliníku uvedenou v tabulce II shora uvedeným způsobem tak, aby se získal

napuštěný prekursor s molárním poměrem Al/Ti uvedeným v tabulce II.

Dokončení aktivace prekursoru v polymeračním reaktoru se provede 5% (hmotnostně) roztokem triethylaluminia v isopentanu, aby se získal v reaktoru úplně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem Al/Ti 25 až 30.

Polymerační reakce se provádějí stejným způsobem jako v příkladech 1 až 6.

V tabulce II jsou uvedeny hodnoty molárního poměru Al/Ti při přípravě prekursoru, molárního poměru 1-buten/ethylen, H₂/ethylen a výtěžku, vztaženého na prostor a čas [kg/h/m³], v každém příkladu a různé vlastnosti získaných polymerů.

Tabulka II

Příklad	2	7	8	9	10
Aktivace prekursoru					
Aktivační sloučenina ¹	TEAL	TIBAL	TIBAL	TNHEXAL	TNOCTAL
Molární poměr Al/Ti	4,5	6,7	4,5	6,6	7,5
Pracovní podmínky					
Molární poměr C ₄ /C ₂	0,448	0,375	0,369	0,375	0,368
Molární poměr H ₂ /C ₂	0,193	0,266	0,247	0,266	0,249
Výtěžek vztažený na prostor a čas [kg/h/m ³ prostoru lože]	87,5	94,0	81,1	85,9	126,5
Vlastnosti polymeru					
Index toku taveniny [g/10 min]	1,8	2,8	1,1	2,9	2,2
Poměr rychlostí toku taveniny	25,3	29,9	25,5	28,4	26,4
Hustota [kg/m ³]	923,8	920	928	921	923
Ti [ppm]	5—6	3—5	2—4	3—5	2—4
% popele	0,042	0,037	0,030	0,036	0,023
Vlastnosti granulátu					
objemová hmotnost [kg/m ³]	339	415	319	425	344
střední velikost částic [mm]	0,823	1,240	1,252	1,176	1,367

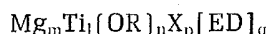
¹ TEAL = triethylaluminium
 TIBAL = tri-isobutylaluminium
 TNHEXAL = tri-n-hexylaluminium
 TNOCTAL = tri-n-oktylaluminium

Příklady, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce II, ukazují, že kopolymery s vysokou objemovou hmotností, malým obsahem katalytických zbytků a dobrými vlastnostmi

lze připravit za použití katalyzátorů podle vynálezu, které byly připraveny s použitím dvou různých aktivačních sloučenin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytický systém sestávající z prekursoru obecného vzorce

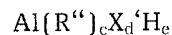


kde představuje

ED elektrondonorní sloučeninu,
m číslo od 0,5 do 56, včetně mezních hodnot,
n číslo 0,1 nebo 2,
p číslo od 2 do 116, včetně mezních hodnot,
q číslo od 2 do 85, včetně mezních hodnot,
 R C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce COR', kde R' představuje C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek a

X chlor, brom nebo jod nebo jejich směs, který je napuštěn do pórovitého nosiče a je buď neaktivovaný, nebo částečně aktivovaný nejvýše 10 moly aktivační sloučeniny na mol titanu obsaženého v prekursoru, nebo úplně aktivovaný > 10 až ≤ 400 moly aktivační

sloučeniny na mol titanu obsaženého v prekursoru, přičemž aktivační sloučeninou je sloučenina obecného vzorce



kde

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

R'' a R''', které jsou stejné nebo různé, představuje C₁ až C₁₄ nasycený uhlovodíkový zbytek,

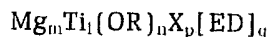
d představuje číslo 0 až 1,5

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

c + **d** + **e** má hodnotu 3, a elektrondonorní sloučeninou je kapalná organická sloučenina, ve které je prekursor rozpustný, zvolená ze skupiny zahrnující alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony.

2. Způsob přípravy katalytického systému podle bodu 1, vyznačený tím, že se

A) připraví prekursor obecného vzorce



kde představuje

ED elektrondonorní sloučeninu,
m číslo od 0,5 do 56, včetně mezních hodnot,

n číslo 0, 1 nebo 2,

p číslo od 2 do 116, včetně mezních hodnot,

q číslo od 2 do 85, včetně mezních hodnot,

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

X představuje chlor, brom nebo jod nebo jejich směs, tak, že se rozpustí alespoň jedna sloučenina hořčíku a alespoň jedna sloučenina titanu v alespoň jedné elektrondonorní sloučenině za vzniku roztoku prekursoru v elektrondonorní sloučenině a pak se prekursor izoluje z tohoto roztoku, přičemž jako sloučeniny hořčíku se používá sloučeniny obecného vzorce



kde

X má shora uvedený význam, jako sloučeniny titanu se používá sloučeniny obecného vzorce



kde

a je číslo 0, 1 nebo 2 a

b je číslo 1 až 4 včetně, přičemž součet

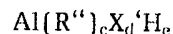
a + b má hodnotu 3 nebo 4 a

R a X mají shora uvedený význam, a jako elektrondonorní sloučeniny se používá kapalné organické sloučeniny, ve které je uvedena sloučenina hořčíku a sloučenina titanu rozpustná, zvolené ze skupiny zahrnující alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyk-

lické ethery a alifatické ketony, přičemž sloučeniny hořčíku, sloučeniny titanu a elektrondonorní sloučeniny se používá v takových množstvích, aby to vyhovovalo významu symbolů m, n, p a q, pak se

B) prekursorem buď před izolací, nebo po izolaci z roztoku elektrondonorní sloučeniny napustí pórovitý nosič, pak se popřípadě

C) prekursor částečně aktivuje nejvýše 10 moly nebo úplně aktivuje > 10 až ≤ 400 moly aktivační sloučeniny na mol titanu obsaženého v prekursoru, přičemž jako aktivační sloučeniny se použije sloučeniny obecného vzorce



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce OR''' a

každý ze symbolů

R'' a R''', které jsou stejné nebo různé, představuje C₁ až C₁₁ 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, přičemž aktivace se provádí po izolaci prekursoru napuštěného v pórovitém nosiči z roztoku prekursoru v elektrondonorní sloučenině.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se částečně aktivovaný prekursor úplně aktivuje v polymeračním reaktoru > 10 až ≤ 400 moly aktivační sloučeniny na mol titanové sloučeniny obsažené v prekursoru.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se částečně aktivovaný prekursor úplně aktivuje > 10 až ≤ 400 moly aktivační sloučeniny na mol titanu v prekursoru, přičemž úplná aktivace se provádí tak, aby vznikl pevný, suchý katalytický systém před dávkováním tohoto systému do polymeračního reaktoru a aby nebylo nutno zahřívát katalytický systém na teplotu nad 50 °C.

