



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257283

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/62
C 08 F 10/02

(22) Přihlášeno 28 03 84
(21) PV 1963-86.P
(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 03 84
(587006) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 03 89

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

BERAN DEBRA LYN ing., CROSSLANES, WEST VIRGINIA, CANN KEVIN JOSEPH, BELLE MEAD, NEW JERSEY, JORGENSEN ROBERT JAMES ing., DUNBAR, WEST VIRGINIA, KAROL FREDERICK JOHN, BELLE MEAD, MARASCHIN NORMA JEAN, SOMERSET, NEW JERSEY, MARCINKOWSKY ARTHUR ERNEST, CHARLESTON, WEST VIRGINIA (Sp.st.a.)
UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, CONNECTICUT (Sp.st.a.)

(54) Katalytický systém na bázi vanadu pro výrobu polyethylenu

Katalytický systém na bázi vanadu pro výrobu polyethylenu obsahující A) prekurzor nanesený na nosiči sestávající ze 1) sloučeniny vanadu, která je reakčním produktem, halogenidu vanaditého, kde halogenem je chlor, brom nebo jod a donoru elektronů, kterým je kapalná organická Lewisova báze, ve které je halogenid vanaditý rozpustný, 2) modifikátoru MXa, kde M znamená bor nebo zbytek $AlR(3-a)$, ve kterém R znamenají navzájem nezávisle alkylskupiny s tou podmínkou, že celkový počet alifatických atomů uhlíku v libovolné skupině R není vyšší než 14, X znamená chlor, brom nebo jod a a znamená 0, 1 nebo 2 s tou podmínkou, že když M znamená bor, a značí 3 a 3) pevného inertního nosiče, tvořeného oxidem křemičitým nebo oxidem hlinitým, na kterém je sloučenina vanadu a modifikátor nanesen, B) kokatalyzátor AlR_3 , kde R má význam uvedený výše a C) promotor $R_bC_x(4-b)$, kde R znamená vodík nebo nesubstituovanou nebo halogenovanou alkylskupinu obsahující do 6 atomů uhlíku, X znamená halogen a b značí 0, 1 nebo 2.

Vynález se týká katalytického systému na bázi vanadu pro výrobu polyetylnu. Pod výrazem polyetylen se rozumějí homopolymery etylnu nebo kopolymery etylnu s alespoň jedním alfa-olefinem se 3 až 10 atomy uhlíku. Katalytický systém podle vynálezu se hodí pro polymeraci v plynné fázi za vzniku polymerů, které mají žádoucí profil vlastností vhodných pro určité aplikace.

Polyetyleny o relativně široké distribuci molekulové hmotnosti mají rozsáhlé použití v oblasti izolace drátů a kabelů a lze jich použít pro vyfukování a výrobu trubek. Takové polyetyleny s širokou distribucí molekulové hmotnosti, vyrobené například způsobem uvedeným v US patentu č. 3 324 095 (Carrick a další), jsou nestálé díky relativně vysoké úrovni nenasycenosti. Polyetyleny s poměrně úzkou distribucí molekulové hmotnosti se mohou vyrobit v plynné fázi, jak je to popsáno například v US patentu č. 4 302 565 (Goetze a další) a US patentu č. 4 302 566 (Karol a další). Takové způsoby polymerace v plynné fázi používají katalyzátorů s vysokou aktivitou, aby se získaly polyetyleny o nízké nenasycenosti, které mají vysokou použitelnost při různých aplikacích ve formě folií.

Takové polyetyleny avšak mají omezenou použitelnost v jiných oblastech, kde se vyžaduje vyšší tok taveniny a možnosti vytlačování, a nižší lom taveniny u polyetylnu se širokou distribucí molekulové hmotnosti. Bylo by proto žádoucí vyvinout vysoce aktivní katalytický systém a způsob výroby vysoce nasyceného polyetylnu v plynné fázi, který má širokou distribuci molekulové hmotnosti.

K výrobě polyetylenů se používají vanadiové katalyzátory. US patent č. 3 956 255 (Ort) popisuje katalytický systém pro polymeraci etylnu, který v podstatě sestává ze sloučeniny vanadu, která zreagovala s alkylaluminiumalkoxidem a trialkylhlíníkem. Tento katalytický systém je nanesen na oxidu křemičitém, který se nechal předem zreagovat s alkylhlíníkem nebo alkylaluminiumalkoxidem. Jako promotoru se popřípadě může použít halogenovaného alkanu.

US patent č. 4 173 698 (Kano a další) popisuje katalyzátor pro polymeraci etylnu, kterým je produkt tvořený komplexem chloridu vanaditého a etheru, sloučený s halogenidem hlinitým. Produkt není nanesen na nosiči. Jako kokatalyzátoru se používá organohlinité sloučeniny.

US patent č. 4 202 958 (Yamaguchi a další) se týká způsobu polymerace etylnu za použití nenosičového pevného katalyzátoru získaného redukcí halogenidu vanaditého organohlinitou sloučeninou v přítomnosti etherové sloučeniny. I zde se používá organohlinitého katalyzátoru.

US patent č. 4 263 171 (Shida a další) je reprezentativní publikací vztahující se ke katalyzátorům pro polymeraci olefinů za použití sloučenin obsahujících hořčík. Patent uvádí katalyzátor nanesený na oxidu křemičitém tvořený komplexem hořčíku a hlíníku s halogenovanou sloučeninou přechodného kovu (včetně vanadu).

US patent č. 4 294 947 (Doerk a další) popisuje kopolymeraci etylnu s 1-butenem v kapalném 1-butenu, jako rozpouštědla, za použití nenosičového katalyzátoru obsahujícího reakční produkt vanadylchloridu a/nebo -alkoxidu s alkylaluminiumchloridem a organohlinitými kokatalyzátory.

Mnohé z těchto publikací reprezentující známý stav techniky, jsou zaměřeny na získání katalyzátoru s vysokou aktivitou nebo na selektivní zlepšení jednotlivých způsobů polymerace nebo vlastností polyetylnu. Kvůli složitosti nebylo před tímto vynálezem možné získat průmyslově vhodný optimalizovaný postup v plynné fázi využívající vanadiový katalyzátor pro výrobu polyetylenů s požadovanou rovnováhou vlastností. Pro dosažení takového postupu, musí katalyzátor poskytovat lepší odezvu na vodík, aby se dosáhlo velmi nízké úrovně nenasycenosti polyetylnu.

Dále musí vykazovat vysoký stupeň produktivity, aby byl zbytek katalyzátoru v polyetylnu tak malý, s výhodou menší než 10 ppm vanadu, že by to umožnilo, aby v něm zůstal a mohl se vynechat stupeň odstraňování katalyzátoru.

Katalyzátor musí dále poskytnout polyetylen, který se snadno tváří různými způsoby tváření, tj. polyetylen, který má poměrně širokou distribuci molekulové hmotnosti a široké rozmezí indexu toku taveniny. Katalyzátor musí rovněž umožňovat zvýšenou kopolymeraci etylenu s jinými alfa-olefiny, aby bylo možno regulovat hustotu polyetyleny v širokém rozmezí a rozšířit paletu použitelných komonomerů. Polyetylen, který se za použití takového katalyzátoru získá, má mít vysokou sypanou hmotnost, aby byly z obchodního hlediska přijatelné náklady na manipulaci a dopravu.

Částice získaného polyetyleny musí mít takovou velikost, aby je bylo možno snadno uvádět do vznosu v reaktoru s fluidním ložem a musí mít nízký obsah prachovitých jemných složek. Výsledný polyetylen má být ve formě sypkých částic a nemá obsahovat aglomeráty typu spečených částic nebo hrudek. Všechna tato kritéria musí katalyzátor splňovat současně a zároveň má být katalytický systém co nejjednodušší. Přednost se dává katalitickým systémům s minimálním počtem složek.

Předmětem vynálezu je katalytický systém na bázi vanadu pro výrobu polyetyleny, který se vyznačuje tím, že obsahuje

A) prekurzor nanesený na nosiči v podstatě sestávající ze

1) sloučeniny vanadu, která je reakčním produktem,

a) halogenidu vanaditého, kde halogenem je chlor, brom nebo jod a

b) donoru elektronů, kterým je kapalná organická Lewisova báze, ve které je halogenid vanaditý rozpustný,

2) modifikátoru obecného vzorce I



kde

M znamená bor nebo zbytek $AlR_{(3-a)}$, ve kterém R znamenají navzájem nezávisle alkylskupiny s tou podmínkou, že celkový počet alifatických atomů uhlíku v libovolné skupině R není vyšší než 14,

X znamená chlor, brom nebo jod a

a znamená 0, 1 nebo 2 s tou podmínkou, že když M znamená bor, a značí 3 a

3) pevného inertního nosiče, tvořeného oxidem křemičitým nebo oxidem hlinitým, na kterém jsou sloučenina vanadu a modifikátor nanesený,

B) kokatalyzátor obecného vzorce II



kde

R má význam uvedený výše a

C) promotor obecného vzorce III



kde

$R^{\cdot}$ znamená vodík nebo nesubstituovanou nebo halogenovanou alkylskupinu obsahující do 6 atomů uhlíku,

$X^{\cdot}$ znamená halogen a

b značí 0, 1 nebo 2.

Katalytického systému podle vynálezu lze použít pro homopolymeraci etylenu nebo kopolymeraci etylenu s alespoň jedním alfa-olefinem ze 3 až 10 atomů uhlíku prováděnou v plynné fázi. Při této polymeraci se monomer nebo jejich směs uvádí při teplotě 10 až 115 °C do styku s katalytickým systémem podle vynálezu. Vzniklé polyetyleny mají lepší rovnováhu tokových vlastností, distribuce molekulové hmotnosti, sypné hmotnosti a nasycenosti. Jejich hustotu a index toku taveniny, lze volit v širokém rozmezí.

Takto připravený polyetylen je homopolymer etylenu nebo kopolymer převažujícího molárního podílu, to jest alespoň asi 50 %, etylenu a menšího molárního podílu, to jest méně než asi 50 %, jednoho nebo několika alfa-olefinů se 3 až 10 atomy uhlíku.

Výhodnými alfa-olefiny jsou propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten a 1-okten. Může se použít dalších monomerů včetně konjugovaných nebo nekonjugovaných dienů, jako je butadien, 1,4-hexadien a etylidennorbornen.

Tyto polyetyleny mají vhodně vyvážené vlastnosti. Jejich hustota může ležet přibližně v rozmezí od 860 do 960 kg.m⁻³. Mohou mít index toku taveniny od hodnoty, při které nedochází k toku až do asi 300 g/10 min., s výhodou od asi 0,1 do asi 50 g/10 min. Mají širokou distribuci molekulové hmotnosti, která je definována poměrem hmotnostní střední molekulové hmotnosti a číselné střední molekulové hmotnosti (M_w/M_n), vyšším než asi 10, s výhodou přibližně v rozmezí od 14 do 22. Mají také vysokou sypnou hmotnost alespoň asi 320 kg.m⁻³, s výhodou v rozmezí od asi 384 do asi 512 kg.m⁻³.

Jejich úroveň nenasyčenosti je velmi nízká a bývá menší než 1 dvojná vazba uhlík-uhlík na tisíc atomů uhlíku ($C = C/1\ 000\ C$), s výhodou menší než asi 0,2 $C = C/1\ 000\ C$ a zvláště výhodně méně než asi 0,1 $C = C/1\ 000\ C$. Kopolymery mají zbytkový obsah katalyzátoru menší než asi 10 ppm, s výhodou menší než asi 6 ppm, vyjádřeno v dílech kovového vanadu na milion dílů kopolymeru. Výhodné polymery vyráběné způsobem v plynné fázi podle tohoto vynálezu mají podobu sypkých pevných částic, které v podstatě neobsahují aglomeráty ve formě spečených částic nebo hrudek.

Tyto polyetyleny jsou vhodné pro široký rozsah aplikací, zahrnující použití pro tváření vyfukováním, výrobu folií a trubek, vytlačování povlaků, jakož i pro aplikaci na dráty a kabely.

Katalytický systém podle tohoto vynálezu sestává z prekurzoru naneseného na nosiči, kokatalyzátoru a promotoru. Prekurzor nanesený na nosiči se v podstatě skládá ze sloučeniny vanadu a modifikátoru, které jsou napuštěny na pevném inertním nosiči. Sloučeninou vanadu v prekurzoru je reakční produkt vzniklý z halogenidu vanaditého a donoru elektronů. Halogenem v halogenidu vanaditém je chlor, brom nebo jod nebo jejich směsi. Zvláště výhodným halogenidem vanaditým je chlorid vanaditý vzorce VCl_3 .

Donorem elektronů je kapalná organická Lewisova báze, ve které je halogenid vanaditý rozpustný. Donor elektronů se volí ze souboru zahrnujícího alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické estery, alifatické katony, alifatické aminy, alifatické alkoholy, alkyl- a cykloalkyletery a jejich směsi. Výhodnými donory elektronů jsou alkyletery a cykloalkyletery, zejména například tetrahydrofuran. Každý díl molární

vanadu je ve formě komplexu s asi 1 až asi 20, s výhodou asi 1 až asi 10 a zvláště účelně asi 3 díly molárními donoru elektronů.

Jako modifikátoru obecného vzorce I se v prekurzoru naneseném na nosiči s výhodou používá alkylaluminiummono- a dichloridů s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylskupině nebo chloridu boritého. Obzvláště výhodné je použití dietylaluminiumchloridu. Používá se asi 0,1 až asi 10, s výhodou asi 0,2 až asi 2,5 dílů molárních modifikátoru na 1 díl molární donoru elektronů.

Nosičem je pevný, porézni materiál ve formě částic, který je inertní vůči polymeraci. Nosič sestává v podstatě ze siliky nebo aluminu, to jest oxidu křemičitého nebo hlinitého nebo jejich směsí. Podle potřeby nosič může obsahovat další látky, jako oxid zirkoničitý nebo thoričitý nebo jiné sloučeniny, které jsou chemicky inertní vůči polymeraci, nebo jejich směsí.

Nosiče se používá ve formě suchého prášku o průměrné velikosti částic mezi asi 10 a asi 250, s výhodou mezi asi 20 a asi 200 a zvláště výhodně mezi asi 40 a asi 100 mikrometry. Porézni nosič má měrný povrch alespoň asi $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a s výhodou alespoň asi $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Výhodným nosičem je silika, která má velikost pórů alespoň asi 8 nm, s výhodou alespoň 10 nm. Nosič se předsoušl zahříváním k odstranění vody, s výhodou na teplotu alespoň asi 600°C .

Množství použitého nosiče se volí tak, aby se dosáhlo obsahu vanadu asi 0,05 až asi 0,5 mmol vanadu na 1 gram (mmol V/g) a s výhodou mezi 0,2 až asi 0,35 mmol V/g, zvláště účelně asi 0,25 mmol V/g.

Před tvorbou prekurzoru naneseného na nosiči se nosič obvykle předběžně nezpracovává reakcí s alkylhlinitou sloučeninou. Takové zpracování způsobuje vznik alkoxidů hliníku, které jsou chemicky vázané k molekulám nosiče. Autoři tohoto vynálezu objevili, že použití takto zpracovaného nosiče v katalytickém systému při způsobu podle tohoto vynálezu je nejen zbytečné, ale má za následek nežádoucí aglomeraci, když se ho použije při výrobě polyetyleny o vysoké hustotě (vyšší než $0,94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Přitom vzniká hrudkovitý produkt, který není sypký.

Kromě toho autoři tohoto vynálezu také objevili, že přítomnost sloučeniny hořčíku v prekurzoru naneseném na nosiči nezvyšuje významně aktivitu katalyzátoru, a proto je sloučenina hořčíku zbytečnou složkou.

Výhodné kokatalyzátory obecného vzorce II zahrnují trialkylhlinité sloučeniny se 2 až 8 atomy uhlíku v každé alkylskupině. Zvláště výhodným kokatalyzátorem je triisobutylhlinit. Kokatalyzátor se používá v množství mezi asi 5 a asi 500, s výhodou mezi asi 10 a asi 50 moly na 1 mol vanadu.

Výhodné promotory obecného vzorce III zahrnují fluorem, chlorem nebo bromem substituovaný etan nebo metan obsahující alespoň 2 atomy halogenu připojené k atomu uhlíku. Výhodné promotory zahrnují CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CBr_4 , CFCl_3 , CH_3CCl_3 a $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$. Zvláště výhodné promotory jsou metylendichlorid (CH_2Cl_2), 1,1,1-trichloreten (CH_3CCl_3) a chloroform (CHCl_3). Na 1 díl molární kokatalyzátoru se používá mezi asi 0,1 a asi 10, s výhodou mezi asi 0,2 až asi 2 díly molárními promotory.

Katalytický systém podle tohoto vynálezu se vyrábí tak, že se nejprve připraví prekurzor nanesený na nosiči. Podle jednoho provedení se sloučenina vanadu připravuje rozpouštěním halogenidu vanaditého v donoru elektronů za teploty mezi asi 20°C a teplotou varu donoru elektronů po dobu několika hodin. Rozpouštění se s výhodou provádí asi při 65°C po dobu zhruba tří hodin nebo po dobu delší. Takto vyrobená sloučenina vanadu se potom napouští na nosič. Napouštění se může provádět přidáním nosiče ve formě suchého prášku nebo suspenze v elektrondonorní sloučenině nebo jiném inertním rozpouštědle. Kapalina se odstraní sušením při teplotě nižší než asi 100°C během několika hodin, s výhodou při teplotě asi 45°C až asi 90°C během asi 3 až 6 hodin.

Nosič napuštěný vanadem se potom míchá s modifikátorem rozpuštěným v inertním rozpouštědle, jako například v uhlovodíku. Kapalína se odstraní sušením při teplotě nižší než asi 70 °C v průběhu několika hodin, s výhodou při teplotě v rozmezí od asi 45 do asi 65 °C v průběhu 3 hodin.

K prekurzoru nanesenému na nosiči se přidá kokatalyzátor a promotor buď před a/nebo během polymerační reakce. Kokatalyzátor a promotor se přidávají buď dohromady nebo odděleně a buď současně nebo postupně v průběhu polymerace. S výhodou se přidávají v průběhu polymerace odděleně ve formě roztoků v inertním rozpouštědle, jako isopentanu.

Polymerace etylenu se provádí v plynné fázi za použití postupů dobře známých v tomto oboru. Výhodně se polymerace provádí nepřetržitým postupem ve fluidním loži. Při tomto způsobu se do reakční nádoby uvádějí jednotlivé dávky katalytického systému a monomerů a z reakční nádoby se nepřetržitě odstraňuje polyetylenový produkt. Hustota vyráběného kopolymeru etylenu se může měnit v širokém rozmezí v závislosti na množství přidávaného alfa-olefinového komonomeru a jeho druhu.

Čím vyšší je molární podíl přidávaného alfa-olefinu, tím nižší hustoty kopolymeru se dosáhne. Polymerace se provádí při teplotě nižší než je teplota spékání polyetyleny. Pracovní teplota leží obvykle v rozmezí od asi 10 do asi 115 °C. Výhodná pracovní teplota se mění v závislosti na požadované hustotě polyetyleny. Polyetyleny o vysoké hustotě, tj. o hustotě vyšší než asi 940 kg.m⁻³, se vyrábějí při pracovní teplotě mezi asi 85 a asi 115 °C, s výhodou mezi asi 90 a asi 100 °C. Polyetyleny o nízké hustotě, tj. o hustotě v rozmezí od asi 910 do asi 940 kg.m⁻³, se s výhodou vyrábějí při pracovní teplotě v rozmezí od asi 75 do asi 90 °C.

Polyetyleny o velmi nízké hustotě, tj. o hustotě nižší než asi 910 kg.m⁻³, se s výhodou vyrábějí při pracovní teplotě v rozmezí od asi 10 do asi 80 °C. V případě polyetylenů o velmi nízké hustotě je nezbytné reakční směs ředit velkým množstvím ředicího plynu, aby se zabránilo vzniku aglomerátů polymeru a aby se udržel kontinuální provoz polymerace, jak je to popsáno v souvisejícím čs. patentu č. AO 250 660 firmy Union Carbide Corporation.

Reaktor s fluidním ložem pracuje za tlaku až 6 870 kPa a s výhodou za tlaku v rozmezí od asi 343 do asi 2 405 kPa.

Pro terminaci polymerních řetězců se může použít přenosového činidla, jako je vodík. Obvyklý poměr vodíku k etylenu bude ležet v rozmezí od asi 0,001 do asi 2,0 dílu molárního vodíku na 1 molární díl etylenu. Za použití katalytického systému podle tohoto vynálezu se dosahuje lepší odezvy na vodík, takže pro výrobu polyetyleny s mimořádně nízkým obsahem nenasycených vazeb je zapotřebí menšího množství vodíku.

Následující příklady slouží k ilustraci katalytického systému podle vynálezu a způsobu polymerace etylenu za použití tohoto katalytického systému. Uvedené příklady nejsou zamýšleny jako omezení rozsahu tohoto vynálezu.

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech se stanovují dále popsanými zkušebními postupy, pokud není uvedeno jinak.

<u>Vlastnost</u>	<u>Zkušební postup</u>
Obsah popele	Polyetylen se převede na popel, který se zváží. Může se vypočítat produktivita definovaná jako počet hmotnostních dílů polyetyleny vyrobeného na 1 hmotnostní díl celkového katalyzátoru.
Sypná hmotnost (kg/m ³)	Stanoví se podle americké normy ASTM-D-1905, metody B.
Hustota (kg/m ³)	Stanoví se podle americké normy ASTM-1605, na základě plaket připravených podle americké normy ASTM-D-1928, procedury C.

<u>Vlastnost</u>	<u>Zkušební postup</u>
Jemný podíl (% hmotnostní)	Množství částic polymeru, které projdou sítím s velikostí ok $74 \cdot 10^{-6}$ m.
Index toku taveniny při vyšším zatížení (g/10 min)	Stanoví se podle americké normy ASTM-D-1238, podmínky F.
Poměr indexů toku taveniny	Poměr indexu toku taveniny při vyšším zatížení k indexu toku taveniny při nižším zatížení. Index toku taveniny při nižším zatížení se měří podle americké normy ASTM-D-1238, podmínky E.
Aglomerace částic	Stanoví se na základě vizuálního pozorování vyrobeného polyetyleny opouštějícího reaktor.
Nenasycenost ($C=C/1\ 000\ C$) ^a	Stanoví se na základě infračerveného spektrofotometrického měření absorpance (absorpance při 10,35 mikrometrech odpovídající trans-vinylidenovým skupinám, 11,0 mikrometrech odpovídající koncovým vinylovým skupinám a 11,25 mikrometrech odpovídající visícím vinylovým skupinám) na 0,63 mm tlustém výlisku z polymeru. Koncentrace nenasycenosti je úměrná absorpaci vztažené na 0,025 mm dělené absorptivitou (použité hodnoty absorptivity, publikovali R. J. deKock a další, v J. Polymer Science, Part B, 2, 339, (1964).

Poznámka:

^a Počet dvojných vazeb uhlíku-uhlíku na 1 000 atomů uhlíku.

Zkratky používané v příkladech mají tento význam:

<u>Označení</u>	<u>Vysvětlení významu</u>
DEAC	Dietylaluminiumchlorid
ED	Sloučenina působící jako donor elektronů
TEAL	Trietylhlinit
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylhlinit
TnHAL	Tri-n-hexylhlinit
EADC	Etylaluminiumdichlorid

Katalytické systémy používané v příkladech se vyrábějí za použití těchto standardních postupů. Do baňky obsahující 4 litry bezvodého tetrahydrofuranu se přidá 34 g (0,216 mol) chloridu vanaditého. Směs se míchá 5 hodin za teploty 65 °C pod dusíkem, dokud se chlorid vanaditý nerozpustí. K tomuto roztoku se přidá 800 g oxidu křemičitého, který se dehydratoval zahříváním na teplotu 600 °C, a v míchání se pokračuje 4 hodiny za teploty 65 °C.

Ve srovnávacích příkladech A až D byl oxid křemičitý předběžně chemicky zpracován s 5,5 % hmotnostními trietylhlinitu. Baňka se odvědušní a roztok se suší do stavu podobného kalu za teploty 70 °C. Teplota se nechá poklesnout na 45 °C a roztok se profukuje dusíkem po dobu 6 hodin nebo dokud se ve výsledném produktu nedosáhne poklesu úrovně tetrahydrofuranu na 4 až 10 % hmotnostních. Napuštěný oxid křemičitý vyrobený tímto způsobem je pevná sypká látka, která obsahuje 0,25 mmol vanadu na gram. Pevná látka se vyjme z baňky a skladuje pod dusíkem.

Potom se s výjimkou srovnávacího příkladu C zavede modifikátor za použití následujícího postupu. Do baňky obsahující 4 litry bezvodého isopentanu se přidá 500 g napuštěného oxidu

křemičitého popsaného výše. K této směsi se za míchání přidá roztok dietylaluminiumchloridu, jako modifikátoru, v bezvodém hexanu o koncentraci 25 % hmotnostních: Modifikátoru se použije v takovém množství, aby se dosáhlo takové hodnoty počtu molů modifikátoru na mol tetrahydrofuranu ve sloučenině vanadu, která je uvedena v příkladech. Tato směs se zahřívá na teplotu 45 °C a profukuje dusíkem po dobu 3 hodin nebo dokud produkt nemá podobu sypkého prášku.

Takto vyrobený vanadiový prekursor se potom vyjme z baňky a skladuje pod dusíkem.

Polyetylen se vyrábí v reaktoru s fluidním ložem za použití následujícího standardního postupu a za pracovních podmínek shrnutých do tabulky I. Etylen se kopolymeruje s komonomerem uvedeným v příkladech. Triisobutylhliníkový kokatalyzátor se přidává během polymerace ve formě hmotnostně 5% roztoku v isopentanu. Chloroform CHCl_3 se přidává, s výjimkou srovnávacího příkladu D, jako hmotnostně 5% roztok v isopentanu, pokud není uvedeno jinak, v takovém poměru ke kokatalyzátoru, který je uveden v příkladech.

Každá polymerace se provádí nepřetržitě po dobu delší než jednu hodinu po dosažení rovnováhy za přetlaku asi 2 061 kPa a při rychlosti plynu, koncentraci plynného dusíku a teplotě uvedené v tabulce I.

Příklady 1 až 8 a srovnávací příklady A až D

V těchto příkladech se připravují kopolymery etylenu o vysoké hustotě za použití různých katalytických systémů. Používá se shora uvedených postupů a pracuje se na základě parametrů uvedených v tabulce I. Příklady 1 až 6 ukazují provedení tohoto vynálezu, při kterém se kopolymeruje 1-buten. Příklady 7 a 8 se týkají dalšího provedení tohoto vynálezu, při kterém se kopolymeruje 1-hexen. Ve srovnávacích příkladech A až D se používá inertního nosiče, který byl před napouštěním chemicky zpracován působením alkylhliníku.

Ve srovnávacím příkladu C se používá katalytického systému bez modifikátoru. Ve srovnávacím příkladu D se používá katalytického systému bez promotoru.

Analýza polyetyleny za použití zkušebních postupů popsaných výše, je uvedena v tabulce I.

Tabulka I

Data vztahující se k použití katalyzátorů podle vynálezu a srovnávacích katalyzátorů při výrobě kopolymerů etylenu o vysoké hustotě.

Příklad číslo	1	2	3	4	5	6
Katalyzátor:						
Modifikátor	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC
Promotor	CHCl_3 a	CHCl_3 a	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3
Poměr modifikátor/tetrahydrofuran	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Předběžné zpracování nosiče	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován
Kokatalyzátor	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
poměr promotor/kokatalyzátor	2,0 až 2,22	2,0 až 2,22	2	2	2	1,66
Poměr hliník/vanad	20 až 25	20 až 25	20 až 25	20 až 25	20 až 25	20 až 25

T a b u l k a pokračování

Příklad číslo	1	2	3	4	5	6
Polymerace:						
Teplota (°C)	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	90 °C	100 °C
rychlost plynu (m.s ⁻¹)	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
tlak dusíku (% molární)	10	10	10	10	10	10
komonomer	1-buten	1-buten	1-buten	1-buten	1-buten	1-buten
poměr komonomer/etylen	0,006	0,006	0,002	0,002	0,006	0,002
poměr vodík/etylen	0,061	0,05	0,051	0,046	0,045	0,028
výtěžek na jednotku prostoru a času (kg.h ⁻¹ .m ⁻³)	106	102	90	102	115	128
Polyetylen:						
hustota (kg.m ⁻³)	957	958	958	958	956	954
index toku taveniny při vyšším zatížení (g/10 min)	33 až 38	23 až 27	34 až 38	23 až 27	35 až 38	23 až 25
poměr indexů toku taveniny	70 až 75	70 až 75	70 až 75	70 až 75	90 až 95	70 až 75
sytná hmotnost (kg.m ⁻³)	424	424	448	448	432	440
jemné částice (% hmotnost.)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
popel (% hmotnostní)	0,05	0,05	0,052	0,052	0,050	0,048
aglomerace částic	malá až žádná	malá až žádná	malá až žádná	malá až žádná	malá až žádná	malá až žádná
Příklad číslo	7	8	A	B	C	D
Katalyzátor:						
modifikátor	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	žádný	DEAC
promotor	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	žádný
poměr modifikátor/tetrahydrofuran	0,9	0,9	0,25	0,95	-	0,95
předběžné zpracování	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován
kokatalyzátor	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Poměr promotor/kokatalyzátor	1,33	1,33	1	2	2	-
poměr hliník/vanad	20 až 25	20 až 25	20	20	25	12
Polymerace:						
teplota (°C)	100	90	100	100	100	100
rychlost plynu (m.s ⁻¹)	0,61	0,61	0,58	0,58	0,34	0,58
tlak dusíku (% molární)	16,5	20	15	15	15	15
komonomer	1-hexen	1-hexen	1-buten	1-buten	1-buten	1-buten
poměr komonomer/etylen	0,010	0,011	0,002	0,002	0,002	0,009
poměr vodík/etylen	0,022	0,038	0,043	0,03	0,07 ^x	0,14 ^{xx}
výtěžek na jednotku prostoru času (kg.h ⁻¹ .m ⁻³)	59	61	88	64	64	64
Polyetylen:						
hustota (kg.m ⁻³)	945	943	956 až 958	956 až 958	956 až 958	956
index toku taveniny při vyšším zatížení (g/10 min)	5 až 6	5 až 6	20 až 22	20 až 22	20 až 22	20 až 22
poměr indexů toku taveniny	70 až 75	90 až 95	70 až 75	70 až 75	70 až 75	75
sytná hmotnost (kg.m ⁻³)	424	440	416 až 432	448 až 464	320 až 336 ^x	512
jemné částice (% hmotnost.)	0,01	0,01	0,08	0,05	8 ^x	6 ^{xx}
popel (% hmotnostní)	0,036	0,036	0,036	0,025 až 0,030	0,040 až 0,045	0,062 ^{xx}
aglomerace částic	malá až žádná	malá až žádná	silná	silná	žádná	žádná

Poznámky:

Ve všech příkladech 1 až 8 vznikl polyetylen o vysoké sypné hmotnosti, nízkém obsahu jemných částic, nízkém obsahu popele (tj. aktivita katalyzátoru je vysoká), dobré sypkosti částic (nejdou problémy s aglomerací) při dobré odezvě na vodík (což ukazuje nízký poměr vodík/monomer).

Příklady A a B dokládají těžké problémy s aglomerací.

a) používá se hmotnostně 1% místo 5% roztoku v isopentanu.

x) Horší odezva na vodík, sypná hmotnost a vyšší obsah jemných částic.

xx) horší odezva na vodík, vyšší obsah jemných částic a horší aktivita.

Výsledky uvedené v tabulce I ukazují, že katalytický systém podle tohoto vynálezu má vysokou aktivitu, jak je doloženo nízkou hodnotou obsahu popele a poskytuje produkty s požadovanou vyvážeností vlastností doloženou nižším poměrem vodíku k monomeru (zlepšená odezva na vodík), vyšší sypnou hmotností, zlepšenou sypkostí částic a nižším obsahem jemného podílu. Naopak aglomerace ve srovnávacích příkladech A a B je velmi silná.

V těchto příkladech bylo použito katalytických systémů podobajících se katalytickým systémům podle tohoto vynálezu, s tím rozdílem, že nosiče byly předem zpracovány alkyl-hliníty sloučeninami. Kromě toho bez přítomnosti modifikátoru, jako ve srovnávacím příkladu C, klesá odezva na vodík (jak se ukazuje na růstu poměru vodíku k monomeru), snižuje se sypná hmotnost a podíl jemných částic je větší, což vše způsobuje méně žádoucí hodnoty. Podobně v nepřítomnosti promotoru, jako ve srovnávacím příkladu D, je odezva na vodík menší, obsah jemných částic se zvětšuje a snižuje se aktivita katalyzátoru, což vše vede k méně žádoucím hodnotám.

P ř í k l a d 9 a srovnávací příklady E a F

Tyto příklady dokládají lepší nasycenost polyetyleny vyrobeného za použití katalytického systému podle tohoto vynálezu ve srovnání s výsledky srovnávacích pokusů. Výsledky jsou shrnuty v tabulce II. V příkladu 9 se postupuje za použití postupů uvedených výše a jako produkt se získá etylen-butenový kopolymer, který má tabelovanou úroveň nenasyčenosti. Ve srovnávacím příkladu E se postupuje za podobných podmínek při použití trietylhlinitku jako kokatalyzátoru, ale bez dietylaluminiumchloridu, jako modifikátoru. Vzniklý polyetylen má výhodně sníženou nenasyčenost i ve srovnání s produktem získaným za použití velmi podobného katalytického systému, jako v příkladu E.

Srovnávací příklad F ukazuje nenasyčenost polyetyleny vyráběného alternativním postupem již dříve známým a dokládá, že tento polyetylen má významně vyšší úroveň nenasyčenosti, která vede k nestabilitě polymeru, který v průběhu času degraduje. Polyetylen vyrobený za použití katalytického systému podle tohoto vynálezu naopak vykazuje vynikající stabilitu díky velmi nízké nenasyčenosti polymeru.

T a b u l k a II

Porovnání nenasyčenosti polyetyleny

	Příklad 9	Srovnávací příklad E	Srovnávací příklad F
Katalyzátor	Modifikovaný ^a vanadiový	Nemodifiko- vaný ^b vanadiový	Silylchro- mátový ^c

	Příklad 9	Srovnávací příklad E	Srovnávací příklad F
Nenasycenost (C=C/1 000 C):			
Trans-vinyl	0,010 8	0,019 7	0,038
Terminální vinyl	0,010 4	0,050 8	1,148
visící vinyliden	0,061 9	0,081 2	0,106
celkem	0,083 1	0,151 7	1,292

Poznámky:

- a) použito katalyzátoru $\text{VCl}_3/\text{THF}/\text{SiO}_2/\text{DAEC}/\text{TIBA}/\text{CHCl}_3$ podle vynálezu,
 b) použito katalyzátoru $\text{VCl}_3(\text{THF}/\text{SiO}_2/\text{TEAL}/\text{CHCl}_3$ při polymerační teplotě 90 °C,
 c) použito způsobu polymerace podle US patentu č. 3 324 095 (Carrick a další).

P ř í k l a d 10 až 13

V těchto příkladech se připravují kopolymery etylenu o nízké hustotě za použití shora uvedených postupů a podmínek uvedených v tabulce III. Příklady 10 až 12 ilustrují kopolymeraci etylenu s 1-butenem. Příklad 13 slouží k ilustraci kopolymerace etylenu s propylenem. Ve všech těchto příkladech se jako kokatalyzátoru používá triethylhliníku. Výsledky uvedené v tabulce III ukazují, že katalytický systém podle tohoto vynálezu má vysokou aktivitu a stejně tak jako při přípravě kopolymerů etylenu o vysoké hustotě poskytuje i při přípravě kopolymerů etylenu o nízké hustotě produkty s požadovaným profilem vlastností.

T a b u l k a III

Výroba kopolymerů etylenu o nízké hustotě.

Příklad číslo	10	11	12	13
Katalyzátor:				
Modifikátor	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC
Promotor	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3
Poměr modifikátor/tetrahydrofuran	1,0	1,0	1,0	1,0
Předběžné zpracování nosiče	nezpra- cován	nezpra- cován	nezpra- cován	nezpra- cován
kokatalyzátor	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
poměr promotor/kokatalyzátor	1,54	1,31	1,22	1,0
poměr hliník/vanad	40	40	40	35
Polymerace:				
teplota (°C)	85	85	85	90
komonomer	1-buten	1-buten	1-buten	propylen
poměr komonomer/etylen	0,139	0,086	0,054	0,13
poměr vodík/etylen	0,026	0,016	0,014	0,02
výtěžek na jednotku prostoru a času ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$)	83	82	82	67
Polyetylen:				
hustota ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	915	922	927	922
index toku taveniny při vyšším zatížení ($\text{g}/10\text{ min}$)	459	9,5	3,4	19
Poměr indexů toku taveniny	49	-	-	-
Sypná hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	378	374	378	448
Jemné částice (% hmotnost)	0	0	0	0
popel (% hmotnostní)	0,039	0,071	0,082	0,10
aglomerace částic	malá až žádná	malá až žádná	malá až žádná	malá až žádná

P ř í k l a d 14 až 19

V těchto příkladech se připravují kopolymery etylenu a propylenu s velmi nízkou hustotou za použití shora uvedených postupů a podmínek uvedených v tabulce IV. V příkladu 14 se použije trietylhlíníku jako kokatalyzátoru místo triisobutylhlíníku.

Výsledky uvedené v tabulce IV ukazují, že se katalytického systému podle tohoto vynálezu může také použít k výrobě kopolymerů etylenu o velmi nízké hustotě, které mají požadovaný profil vlastností, přičemž aktivita katalytického systému je vysoká.

T a b u l k a IV

Výroba kopolymerů etylenu o velmi nízké hustotě.

Příklad číslo	14	15	16	17	18	19
Katalyzátor:						
Modifikátor	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC
Promotor	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3
Poměr modifikátor/tetrahydrofuran	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Předběžné zpracování nosiče	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován	nezpracován
Kokatalyzátor	TEAL	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Poměr promotor/kokatalyzátor	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
poměr hlíník/vanad	40	40	40	40	43	45
Polymerace:						
Teplota ($^{\circ}\text{C}$)	75	70	65	50	40	36
Rychlost plynu (m.s^{-1})	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
Tlak dusíku (% molární)	45	50	59	57	60	60
Komonomer	propylen	propylen	propylen	propylen	propylen	
Poměr komonomer/etylen	0,22	0,24	0,26	0,35	0,31	0,34
Poměr vodík/etylen	0,01	0,007	0,006	0,006	0,002	stopy
Výtěžek na jednotku prostoru a času ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$)	66	75	61	43	69	67
Polyetylen:						
Hustota (kg.m^{-3})	906	895	894	882	871	865
Index toku taveniny při vyšším zatížení ($\text{g}/10 \text{ min}$)	27	9	6	20	3	1
Poměr indexů toku taveniny	41	53	64	51	-	-
Sypná hustota (kg.m^{-3})	432	384	368	320	368	368
Jemné částice (% hmotnostní)	-	-	0,05	0	0	0
Popel (% hmotnostní)	0,10	0,082	0,11	-	0,14	0,07

P ř í k l a d 20 až 22

V těchto příkladech se etylen kopolymeruje s 1-hexenem za použití katalytických systémů obsahujících jako modifikátor tri-n-hexylhlíník, etylaluminiumdichlorid nebo trietylhlíník. Pracuje se shora uvedenými postupy za podmínek uvedených v tabulce V. Modifikátorem se působí na oxid křemičitý napuštěný chloridem vanaditým, který obsahuje 0,2 mmolu vanadu v 1 gramu oxidu křemičitého napuštěného chloridem vanaditým. V každém z uvedených příkladů se používá trietylhlíníku jako kokatalyzátoru. Výsledky shrnuté v tabulce V ukazují, že se v katalytických systémech podle vynálezu může použít různých modifikátorů.

T a b u l k a V

Použití katalyzátorů s různými modifikátory.

Příklad číslo	20	21	22
Katalyzátor:			
Modifikátor	TnHAL	EADC	TEAL
Promotor	CHCl_3	CHCl_3	CHCl_3
Poměr modifikátoru/tetrahydrofuran	0,84	0,84	0,84
Předběžné zpracování nosiče	nezpracován	nezpracován	nezpracován
Kokatalyzátor	TEAL	TEAL	TEAL
Poměr promotor/kokatalyzátor	1,1	1,1	1,0
Poměr hliník/vanad	102	37	38
Polymerace:			
Teplota ($^{\circ}\text{C}$)	90	90	90
Rychlost plynu (m.s^{-1})	0,55	0,55	0,55
Tlak dusíku (% molární)	4	10	11,3
Komonomer	1-hexen	1-hexen	1-hexen
Poměr komonomer/etylen	0,001 8	0,001 8	0,003
Poměr vodík/etylen	0,068	0,057	0,076
Výtěžek na jednotku prostoru a času ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$)	69	128	102
Polyetylen:			
Hustota (kg.m^{-3})	0,957	0,955	0,957
Index toku taveniny při vyšším zatížení ($\text{g}/10 \text{ min}$)	28 až 30	27 až 29	23 až 24
Poměr indexů toku taveniny	90 až 95	95 až 100	90 až 100
Sypná hustota (kg.m^{-3})	464	451	467
Jemné částice (% hmotnostní)	3,4 ^a	3,3 ^a	1,6 ^a
Popel (% hmotnostní)	0,041	0,056	0,054
Aglomerace částic	malá až žádná	malá až žádná	malá až žádná

Poznámka: a) prochází sítím s velikostí ok 130.10^{-6} (místo 74.10^{-6}) min.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Katalytický systém na bázi vanadu pro výrobu polyetyleny, vyznačující se tím, že obsahuje

A) prekurzor nanesený na nosiči sestávající ze

1) sloučeniny vanadu, která je reakčním produktem,

a) halogenidu vanaditého, kde halogenem je chlor, brom nebo jod, a

b) donoru elektronů, kterým je kapalná organická Lewisova báze, ve které je halogenid vanaditý rozpustný,

2) modifikátoru obecného vzorce I



(I)

kde

M znamená bor nebo zbytek $\text{AlR}_{(3-a)}$, ve kterém R znamenají navzájem nezávisle alkyl-

skupiny s tou podmínkou, že celkový počet alifatických atomů uhlíku v libovolné skupině R není vyšší než 14,

X znamená chlor, brom nebo jod a

a znamená 0, 1 nebo 2 s tou podmínkou, že když M znamená bor, a značí 3 a

3) pevného inertního nosiče, tvořeného oxidem křemičitým nebo oxidem hlinitým, na kterém jsou sloučeniny vanadu a modifikátor naneseny

B) kokatalyzátor obecného vzorce II



kde

R má význam uvedený výše a

C) promotor obecného vzorce III



kde

R⁻ znamená vodík nebo nesubstituovanou nebo halogenovanou alkylskupinu obsahující do 6 atomů uhlíku,

X⁻ znamená halogen a

b značí 0, 1 nebo 2.

2. Katalytický systém podle bodu 1, vyznačující se tím, že donor elektronů je zvolen ze souboru zahrnujícího alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické estery, alifatické ketony, alifatické aminy, alifatické alkoholy, alkyl- a cykloalkylethery a jejich směsi.

3. Katalytický systém podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že halogenid vanaditý obsahuje chlor, donorem elektronů je alkyl- nebo cyklo- alkylether, modifikátorem je alkylaluminiummono- nebo -dichlorid s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylskupině nebo chlorid boritý a nosičem je oxid křemičitý.

4. Katalytický systém podle kteréhokoliv z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že halogenidem vanaditým je chlorid vanaditý, donorem elektronů je tetrahydrofuran, modifikátorem je dietylauminiumchlorid a nosičem je oxid křemičitý.

5. Katalytický systém podle kteréhokoliv z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že kokatalyzátorem je trialkylhliník se 2 až 8 atomy uhlíku v každé alkylskupině a promotorem je etan nebo metan substituovaný fluorem, chlorem nebo bromem.

6. Katalytický systém podle kteréhokoliv z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že kokatalyzátorem je triisobutylhliník nebo trietylhlíník a promotorem je chloroform.