



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213373

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 30 03 79
(21) [PV 2147-79]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 02 79
(014414) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(51) Int. Cl.³
C 08 F 210/02
C 08 F 4/50
C 08 F 4/76

(72)
Autor vynálezu

KAROL FREDERICK JOHN, GOEKE GEORGE LEONARD, WAGNER
BURKHARD ERIC, BELLE MEAD, NEW JERSEY, FRASER WILLIAM ALLEN,
PRINCETON, NEW JERSEY, JORGENSEN ROBERT JAMES, DUNBAR,
WEST VIRGINIA, FRIIS NILS, MACUNGIE, PENNSYLVANIA

(73)
Majitel patentu

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

(54) Způsob katalytické výroby ethylenového kopolymeru

1

Vynález se týká katalytické kopolymerace ethylenů za použití vysoce aktivních komplexních katalyzátorů obsahujících hořčík a titan nízkotlakým postupem v plynné fázi za vzniku kopolymerů ethylenů s hustotou od 910 kg/m³ včetně do 960 kg/m³ včetně a poměrem rychlostí 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 je roční množství polyethylenů s nízkou hustotou vyrobeného tímto způsobem více než 450 tisíc tun.

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 specifických provozních podmínek postupem ve fluidním loži.

Produkty vyrobené způsoby popsanými ve

2

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 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, poněvadž 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 zá-

kazníka. Tam, kde se úspěšně používá vysoce aktivních 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 a 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-Natových 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 ethyleny, které mají poměrně nízkou distribuci molekulových hmotností M_w/M_n v rozmezí od asi 2,7 do 3,1. Byly učiněny pokusy použít katalyzátorů, podobajících se katalyzátorům popsaným v patentu USA č. 3 989 881, při výrobě polyethyleny s úzkou distribucí molekulových hmotností polymerací samotného ethyleny nebo ve spojení s propylenem v plynné fázi postupem ve fluidním loži za použití zařízení a podmínek podobajících se zařízení a podmínkám popsaným v patentu USA čís. 4 011 382 a belgickém patentu čís. 839 380.

Tyto pokusy však byly neúspěšné. Aby bylo možno se vyhnout použití rozpouštědel používaných v katalytických systémech typu suspenze popsaných v patentu USA číslo 3 989 881, byly složky obsahující titan a hořčík vysušeny. Vysušená látka měla však povahu viskózní, pryskyřicovitě 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 $97,3 \text{ kg/m}^3$ při hustotě 940 kg/m^3 nebo nižší. Látky s tak nízkou objemovou hmotností (sypnou hmotností) nelze za přijatelných provozních podmínek uvést do vzhledu při postupu ve fluidním loži.

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 zpracování 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 látky o vysoké objemové hmotnosti na stejném vytlačovacím zařízení.

V patentu USA č. 4 124 532 je zveřejněna polymerace ethyleny a propyleny 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 katalyzátoru, pro dosažení požadovaných výsledků v případě způsobu podle vynálezu, popsaných v těchto podlohách. Použití katalyzátorů popsaných v patentu USA číslo 4 124 532 bez těchto speciálních metod by nevedlo k průmyslovému postupu ve fluidním loži vhodnému pro výrobu polyethyleny v průmyslovém měřítku. Kromě toho příklady v plynné fázi nepopisují kopolymeraci, kterou se vyrábějí polyethylenové kopolymery s vysokou hustotou, natož pak praktický způsob výroby speciálních kopolymerů s nízkou hustotou, popsaný 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 ethyleny 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, t. 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 předpolymeru a do reaktoru je nutno dávkovat velmi vysoké objemy katalytické kompozice. Příprava a používání tohoto katalyzátoru proto vyžadují použití poměrně velmi rozměrného zařízení pro výrobu, skladování a dopravu tohoto katalyzátoru.

Rovněž za použití katalyzátorů podle patentu USA č. 4 035 560 se získají polymery obsahující vysoké množství zbytků katalyzátorů a použité katalytické kompozice jsou zřejmě, jak vyplývá z typů a množství re-

dukčních činidel, použitých v těchto katalyzátorech, pyroforické.

Nyní se neočekávaně zjistilo, že lze kopolymery ethylenů s širokým rozmezím hustoty od 910 do 960 kg/m³ a s poměrem rychlostí toku taveniny od 22 do 32, včetně mezních hodnot, které mají poměrně nízký obsah zbytků katalyzátoru vyrobit při poměrně vysoké produktivitě vhodné pro průmyslovou výrobu kopolymerací ethylenů s jedním nebo více C₃ až C₈ α -olefiny v plynné fázi v přítomnosti vysoce aktivního katalyzátoru obsahujícího komplex hořčíku a titanu, popsaného dále, připraveného za specifických podmínek aktivace pomocí organohlinité sloučeniny a inertního nosiče.

Úkolem předloženého vynálezu je tedy vyvinout způsob výroby kopolymerů ethylenů o hustotě od asi 910 do asi 960 kg/m³, poměru rychlostí toku taveniny asi 22 až 32 s poměrně nízkým obsahem zbytků katalyzátoru postupem v plynné fázi za nízkého tlaku s poměrně vysokou produktivitou.

Dalším úkolem vynálezu je připravit kopolymery ethylenů, vhodné pro četné aplikace.

Připojený obrázek znázorňuje reakční systém s fluidním ložem pro postup v plynné fázi, ve kterém lze použít katalytického systému podle vynálezu.

Způsobem podle vynálezu lze vyrobit kopolymery obsahující, jako hlavní molární podíl ethylen (≥ 90 %) a jako vedlejší molární podíl (≤ 10 %) jeden nebo více C₃ až C₈ 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 C₃ až C₈ α -olefinu se získají kopolymery, v případě použití více C₃ až C₈ α -olefinů se získají ter- nebo 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 Mw/Mn v rozmezí od asi 2,7 do 4,1 a hodnota MFR od 25 do 30 (včetně mezních hodnot) odpovídá poměru Mw/Mn asi 2,8 až 3,6.

Kopolymery mají hustotu asi 910 až 960, včetně mezních hodnot. Hustotu kopolymeru lze při daném indexu toku taveniny regulovat především množstvím C₃ až C₈ komonomeru, který se má kopolymerovat s ethylenem. V nepřítomnosti komonomeru by ethylen homopolymeroval s katalyzátorem podle předloženého vynálezu za vzniku homopolymerů s hustotou asi $\geq 0,96$.

Zavádění vzrůstajících množství komonomerů do polymerů má za následek postupné

snížování hustoty kopolymeru. Za stejných reakčních podmínek se množství každého z různých C₃ až C₈ 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 C₃ > C₄ > C₅ > C₆ > C₇ > C₈.

Index toku taveniny polymerů je obrazem jeho molekulové hmotnosti. Polymery s relativně vysokou molekulovou hmotností mají poměrně nízký index toku taveniny. Polymery ethylenů s ultravysokou molekulovou hmotností mají index toku taveniny při větším zatížení (HLMI) asi 0,0 a polymery s velmi vysokou molekulovou hmotností mají index toku taveniny při větším zatížení asi 0,0 až asi 1,0 g/10 min.

Takové vysokomolekulární polymery se obtížně tvarují v běžných vstřikovacích strojích a někdy je to vůbec nemožné. Polymery vyrobené způsobem podle předloženého vynálezu se naproti tomu v takovém zařízení snadno tvarují. Mají index toku taveniny při normálním zatížení (MI) v rozmezí od $\geq 0,0$ do asi 100, přednostně v rozmezí od asi 0,5 do 80 a index toku taveniny při větším zatížení (HLMI) od asi 1,1 do asi 2000. Index toku taveniny polymerů vyrobených způsobem 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 polymerační teploty a/nebo se snižováním hustoty polymeru a/nebo se zvyšováním poměru vodík/monomer. Kromě vodíku lze též pro další zvýšení toku taveniny kopolymerů použít jiných přenašečů řetězce, jako dialkylzinečnatých sloučenin.

Kopolymery podle vynálezu obsahují ≤ 1 a obvykle $\geq 0,1$ až $\leq 0,3$ dvojných vazeb C=C na 1000 atomů uhlíku.

Kopolymery vyráběné způsobem podle předloženého vynálezu mají obsah složek extrahovatelných n-hexanem (při 50 °C) nižší než asi 3 % a přednostně nižší než asi 2 % hmotnostní.

Kopolymery podle vynálezu obsahují jako zbytky katalyzátoru řádově od 0 do 20 ppm Ti včetně při produktivitě 50 000 nebo vyšší a 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. Pokud se týče zbytků Cl, Br nebo I, závisí obsah těchto prvků v kopolymeru na jejich obsahu v prekursoru.

Z hodnoty poměru množství titanu k chloru, bromu nebo jodu v původním prekursoru lze na základě známé hodnoty produktivity, vztahené na samotný titanový zbytek vypočítat obsah zbytků chloru, bromu nebo jodu. U mnohých kopolymerů podle vynálezu vyvyráběných pouze za použití složek katalytického systému obsahujících chlor (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. Při způsobu podle vynálezu se kopolymery snadno vyrábějí při produktivitě až do asi 1 000 000.

Kopolymery podle vynálezu 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 podle vynálezu mají objemovou hmotnost od asi 243 do asi 503 kg/m³.

Pro výrobu filmů se přednostně používá těchto kopolymerů podle vynálezu, které mají hustotu asi 912 až 940, přednostně 916 až 928 kg/m³, včetně mezních hodnot, distribuci molekulových hmotností $2,7 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 3,6$, přednostně $2,8 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 3,1$ a standardní index toku taveniny (MFI) $0,5 < \text{MFI} \leq 5,0$, přednostně asi $0,7 \leq \text{MFI} \leq 4,0$.

Kopolymery podle vynálezu vhodné pro vstříkávání na pružné předměty, jako například na předměty používané v domácnostech mají přednostně hustotu od 920 do 940, s výhodou od 925 do 930 kg/m³, včetně mezních hodnot, rozmezí distribuce molekulové hmotnosti $2,7 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 3,6$, s výhodou $2,8 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 3,6$, s výhodou asi $8 \leq \text{MFI} \leq 80$.

Pro výrobu tuhých vstříkovaných předmětů, například kbelíků se přednostně používá kopolymeru podle vynálezu s hustotou 950 až 958, přednostně 953 až 955 kg/m³, včetně mezních hodnot, distribuci molekulových hmotností $2,7 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 3,6$, přednostně asi $2,8 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 3,1$ a standardním indexem toku taveniny $1 \leq \text{MFI} \leq 40$, přednostně asi $5 \leq \text{MFI} \leq 20$.

Sloučeniny používané pro přípravu vysoce aktivního katalyzátoru, kterého se používá podle vynálezu, zahrnují alespoň jednu sloučeninu titanu, alespoň jednu sloučeninu hořčíku, alespoň jednu elektrondonorní sloučeninu, alespoň jednu aktivační sloučeninu a alespoň jednu inertní látku jako nosič, definovanou dále.

Sloučenina titanu má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

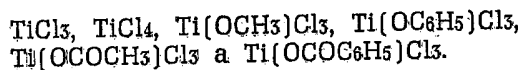
R představuje C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce COR', kde R' představuje C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek,

X představuje chlor, brom, jod nebo jejich směs.

a představuje číslo 0 nebo 1,
b představuje číslo 2 až 4 včetně, přičemž součet

a + b má hodnotu 3 nebo 4.

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



Sloučenina hořčíku má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

X představuje chlor, brom, jod, nebo jejich směs.

Těchto sloučenin hořčíku lze používat jednotlivě nebo v kombinacích a zahrnují sloučeniny vzorců MgCl₂, MgBr₂ a MgI₂. Z hořčnatých sloučenin se obzvláště přednost dává bezvodému chloridu hořčnatému.

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.

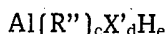
Elektrondonorní sloučeninou je organická sloučenina, která je kapalná při 25 °C a ve které je sloučenina titanu a sloučenina hořčíku částečně nebo úplně rozpustná. Elektrondonorní sloučeniny jsou známé buď pod tímto jménem nebo pod jménem Lewisovy báze.

Pod pojmem elektrondonorní sloučeniny se rozumějí takové sloučeniny, jako alkyl-estery 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 C₈ a přednostně C₃ až C₄ alifatickým etherům, C₃ až C₄ cyklickým etherům a přednostně C₄ 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.

Elektrondonorní sloučeninou je organická jednotlivě nebo ve směsích.

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

Aktivační sloučenina má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

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

každý ze symbolů

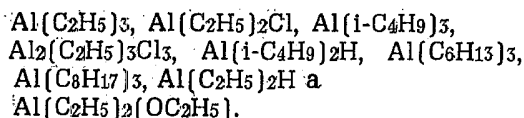
R" a R'" , které jsou stejné nebo různé, představuje C₁ až C₁₄ nasycený uhlovodíkový zbytek,

d představuje číslo 0 až 1,5,

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

c + d + e má hodnotu 3.

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 látky ve formě částic, které jsou inertní vůči ostatním složkám katalytické kompozice a k ostatním aktivním složkám reakčního systému. Tyto nosiče zahrnují anorganické látky, jako je kysličník křemičitý a hlinitý, molekulová síta a organické látky, jako polymery olefinů, jako je polyethylen. Nosičů se používá ve formě suchých prášků, které mají střední velikost částic asi 10 až 250, přednostně asi 50 až 150 μm . Tyto látky jsou rovněž přednostně porézní a mají specifický povrch alespoň 3 a přednostně alespoň 50 m^2/g .

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 alkylhlinitých sloučenin, popsanych výše. Tato modifikace nosiče alkylhlinitými sloučeninami poskytuje katalytický systém se zvýšenou aktivitou a za použití takového katalytického systému mají rovněž částice výsledného polymeru ethyleny lepší morfolologii.

Katalyzátor používaný při způsobu podle vynálezu se připravuje tak, že se nejprve ze sloučeniny titanu, sloučeniny hořčíku a elektrondonorní sloučeniny dále uvedeným způsobem připraví prekursor a pak se na prekursor působí nosičem a aktivační sloučeninou v jednom nebo více stupních, jak je popsáno dále.

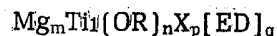
Prekursor se připraví rozpouštěním sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku v elektron-

donorní sloučenině při teplotě od asi 20 °C do asi teploty varu elektrondonorní sloučeniny. Sloučenina titanu může se přidávat k elektrondonorní sloučenině před nebo po přidání sloučeniny hořčíku nebo současně s jejím 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 rozpouštění sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se může prekursor izolovat krystalizací nebo srážením C₅ až C₈ alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, jako hexanem, isopentanem nebo benzenem.

Vykrytalovaný 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 .

Takto připravený prekursor má složení odpovídající obecnému vzorci



kde

ED představuje elektrondonorní sloučeninu,

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

n představuje číslo od 0 do 1,

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

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

R představuje 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.

Index u elementárního titanu (Ti) znamená arabské číslo jedna.

Polymerační aktivita úplně aktivovaného katalyzátoru je při způsobu podle vynálezu tak vysoká, že je pro účinnou regulaci reakční rychlosti nutno ředit prekursor nosičem. Ředění prekursoru lze provádět před tím, než se prekursor částečně nebo úplně aktivuje, jak je uvedeno dále, nebo současně s touto aktivací. Ředění prekursoru se provádí mechanickým mícháním nebo mísením asi 0,033 až 1 a přednostně asi 0,1 až 0,33 dílu prekursoru s 1 dílem hmotnostním nosiče.

Aby ho bylo možno použít 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. Zjistilo se však, že způsob aktivace katalyzátoru je pro získání účinné látky i v

přítomnosti inertního nosiče velmi důležitý. Když byly například učiněny pokusy aktivovat katalyzátor podobným způsobem, jako je způsob popsáný v patentu USA č. 3 989 881 tak, že se celé množství redukčního činidla teoreticky potřebného pro úplnou aktivaci katalyzátoru přidalo k prekursoru v suspenzi v uhlovodíku a pak se suspenze vysušila při teplotě od 20 do 80 °C [včetně mezních hodnot], aby se odstranilo rozpouštědlo a aby se umožnilo použít katalyzátoru při provozu v plynné fázi, byl získán produkt, který nebyl dostatečně aktivní v dále popsaném provozu v plynné fázi s fluidním ložem v průmyslovém měřítku.

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 prekursor mísí za sucha s aktivační sloučeninou. Při tomto suchém mísení se aktivační sloučeniny přednostně používá v napuštěném stavu v nosiči. Tento postup má však nevýhodu, že výsledný úplně aktivovaný katalyzátor je pyroforický, když obsahuje nad 10 % hmotnostních aktivační sloučeniny.

Podle druhého postupu, kterému se dává přednost se prekursor částečně aktivuje mimo polymerační reaktor. Tato částečná aktivace se provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla. Výsledný produkt se pak vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo. Částečně aktivovaný napuštěný prekursor se uvádí do polymeračního reaktoru, ve kterém se dokončí aktivace přidáním aktivátorem, kterým může být stejná nebo jiná sloučenina.

Při výrobě katalyzátoru mísením v suchém stavu se pevný prekursor ve formě částic rovnoměrně smísí s pevnými částicemi porézního nosiče, ve kterém je absorbována aktivační sloučenina. Aktivační sloučenina se absorbuje do nosiče ze svého roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, tak, aby se 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru uložilo do 90 až 50 % hmotnostního nosiče. Množství prekursoru, aktivátoru a nosiče se volí tak, aby se dosáhlo požadovaného molárního poměru Al/Ti a aby se získal výsledný katalyzátor s hmotnostním poměrem prekursoru k nosiči nižším než asi 0,50, přednostně nižším než asi 0,33.

Toto množství nosiče poskytuje potřebné zředění aktivovaného katalyzátoru umožňující požadovanou regulaci polymerační aktivity katalyzátoru v reaktoru. Když konečný katalyzátor obsahuje více než 10 % hmotnostních aktivátoru, je pyroforický. Během mísení v suchém stavu, které lze provádět při teplotě okolí (25 °C) nebo nižší teplotě, se suchá směs dobře míchá, aby se zabráni-

lo nahromadění tepla při následující aktivaci, která je zpočátku exotermická. Tak se získá katalyzátor, který je plně aktivovaný a může se ho použít v polymeračním reaktoru. Má povahu volně pohyblivé (sypké) látky.

Podle druhého postupu, kterému se dává přednost, se katalyzátor aktivuje alespoň ve dvou stupních. V prvním stupni se pevný prekursor ve formě částic, nechá částečně zreagovat a částečně zredukovat s takovým množstvím aktivační sloučeniny, aby se získal částečně redukovaný prekursor, ve kterém je molární poměr aktivátoru k titanu asi 1 až 10 : 1 a přednostně asi 4 až asi 8 : 1. Tato částečná aktivace se 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 pohyblivé látky ve formě částic a lze ho snadno uvádět do polymeračního reaktoru. Při této částečné aktivaci se aktivátoru může použít v absorbované formě v nosiči, použitím pro zředění aktivátoru. Částečně aktivovaný prekursor je přednostně slabě účinný jako polymerační katalyzátor při způsobu podle vynálezu. Aby se částečně aktivovaný prekursor aktivoval pro polymeraci ethylenu, musí se do polymeračního reaktoru zavést přídatný aktivátor. Tím se aktivace prekursoru dokončí v reaktoru.

Přídatná aktivační sloučenina a částečně aktivovaný prekursor se do reaktoru přednostně uvádějí oddělenými potrubími. Přídatná aktivační sloučenina se může do reaktoru vstříkovat ve formě roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako isopentanu, hexanu nebo minerálním oleji. Tento roztok obvykle obsahuje asi 2 až 30 % hmotnostních aktivační sloučeniny. Aktivátor se může do reaktoru přidávat též v pevné formě, absorbovaný v nosiči. Nosič přitom obvykle obsahuje 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru.

Přídatná aktivační sloučenina se do reaktoru přidává v takovém množství, aby se v reaktoru dosáhlo spolu s množstvím aktivační sloučeniny a sloučeniny titanu uvedenými ve formě částečně aktivovaného prekursoru celkového molárního poměru Al/Ti asi 10 až 400 a přednostně asi 15 až 60. Přídatné množství aktivační sloučeniny zavedené do reaktoru zreaguje s částečně aktivovaným 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 popřípadě za současného uvádění oddělených dávek přídatné aktivační sloučeniny potřebné pro dokončení aktivace částečně aktivovaného prekursoru a tak se nahrazují aktivní místa katalyzá-

toru, která byla v průběhu reakce spotřebována.

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

Aby se dosáhlo požadovaného rozmezí hustoty kopolymerů je nutné kopolymerovat s ethylenem dostatečné množství komonomerů s uhlíkatým řetězcem o počtu 3 nebo více atomů uhlíku, aby byl obsah C₃ až C₈

komonomerů v kopolymeru až 10 molárních procent. Množství komonomeru potřebné pro dosažení tohoto výsledku závisí na konkrétně použitém komonomeru nebo komonomerech.

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

Komonomer	Obsah komonomeru potřebný v kopolymeru [% mol]	Molární poměr komonomeru k ethyleny v plynném proudě
propylen	> 0 až 10	> 0 až 0,9
1-buten	> 0 až 7,0	> 0 až 0,7
1-penten	> 0 až 6,0	> 0 až 0,45
1-hexen	> 0 až 5,0	> 0 až 0,4
1-okten	> 0 až 4,5	> 0 až 0,35

Reakční systém s fluidním ložem, kterého lze použít při provádění způsobu podle vynálezu, je ilustrován na obr. 1. Reaktor 10 se skládá ze 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 recyklováním do reakční zóny. Aby se fluidní lože udrželo ve fluidizovaném stavu, musí mít hmotnostní průtok plynu ložem vyšší hodnotu, než je hodnota minimálního průtoku vyžadovaná pro fluidizaci.

Přednostně je vhodný hmotnostní průtok plynu ložem asi 1,5 až asi 10× vyšší, s výhodou asi 3 až 6× vyšší než minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro fluidizaci (Gmf). Označení Gmf pro minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro dosažení fluidizace navrhli C. Y. Wen a Y. H. Yu, „Mechanische of Fluidization“, Chemical Engineering Progress Symposium Series, svazek 62, str. 100 až 111 (1966).

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

dukt. 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.

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 recyklováný 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 recyklováný plyn, který se odvádí z polymerační zóny přednostně tak, že se vede přes zónu 14, umístěnou nad ložem, ve

kteřé dochází ke snížení rychlosti a k vypadnutí stržených částic zpět do lože. Oddělení částic se může napomoci zapojením cyklonu 22, který může být buď součástí zóny 14 snižující rychlost, nebo může být vně této zóny. Když je to zapotřebí, může se pak recyklovaný plyn vést přes filtr 24, který je upraven tak, aby se v něm oddělovaly malé částice v případě vysokých rychlostí toku a aby se tak zabránilo ukládání prachu na povrchu sloužícím k přenosu tepla a na listech kompresoru.

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

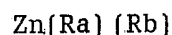
Spodek lože je vytvořen rozdělovací deskou 20, a touto deskou může být síto, deska se šterbinami, perforovaná deska, deska s kloboučky (analogickými jako u pater destilační kolony) apod. Všechny části desky mohou být stacionární, nebo může být deska pohyblivého typu, jako je deska popsána v patentu USA 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 podpořit 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 přenašeče řetězce se při polymeraci podle vynálezu může použít vodík. Molární poměr vodík/ethylen, kterého se může použít leží v rozmezí od asi 0 do asi 2,0 molů vodíku na mol monomeru v plynném proudu.

V plynném proudu může být též přítomen jakýkoli plyn, který je inertní vůči kataly-

zátorům 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 činitel pro regulaci molekulové hmotnosti, tj. jako přenašeč 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 C₁ až C₁₄ 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 (α koncentraci 2 až 30 % hmotnostních) v uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v absorbované formě v pevném ředidle, jako je kysličník křemičitý, shora popsaného typu, a to v množství od asi 10 do 50 % hmotnostních. Tyto látky bývají pyroforické.

Sloučeniny zinku se mohou přidávat samotné nebo popřípadě spolu s přísadkou aktivátoru, který se má uvádět do reaktoru. Tyto sloučeniny se uvádějí do nejteplejší části systému recyklovaného plynu z dávkovače, který není zakreslen, a který může sousedit s dávkovacím zařízením 27.

Reaktor s fluidním ložem musí pracovat při teplotě nižší než je teplota spékání polymerních částic. Aby se zabránilo spékání je nutné, aby byla pracovní teplota pod teplotou spékání. Při výrobě kopolymerů ethyleny způsobem podle vynálezu se přednostně pracuje při teplotě asi 30 až asi 115 °C, nejvýhodněji při teplotě 75 až 95 °C. Teplota od asi 75 do 90 °C se používá pro výrobu produktů s hustotou asi 910 až 920 kg/m³ a teplota od asi 80 až 100 °C se používá pro výrobu produktů o hustotě asi 920 až 940 kg/m³ a teplota od asi 90 do 115 °C se používá pro výrobu produktů o hustotě asi 940 až 960 kg/m³.

Reaktor s fluidním ložem pracuje za tlaku až do asi 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 prekursor se injektuje do lože rychlostí, která je stejná, jako rychlost, kterou se spotřebovává, přívodem 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 přispůsobila rychlost vývoje tepla. Tím se zajistí udržování v podstatě konstantní teploty v loži. Jak fluidizované lože, tak systém chlazení recyklovaného plynu musí být samozřejmě vybaveny příslušnými přístroji, pro detekci změn teploty v loži a chladicím systému, aby mohla obsluha provést vhodnou úpravu teploty recyklovaného plynu.

Za určité kombinace provozních podmínek se fluidizované lože udržuje v podstatě ve stejné výšce tím, že se část lože 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 odělovací 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 odebírání produktu.

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

Nosičový katalytický systém podle vynálezu poskytuje ve fluidizovaném loži produkt se střední velikostí částic přibližně 0,13 až 1,78 mm, přednostně přibližně mezo 0,51 až 1,0 mm.

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

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech se stanovují těmito zkušebními metodami:

Hustota

U polymerů s hustotou pod 940 kg/m³ se používá postupu podle ASTM-1505 a destička se temperuje 1 hodinu při 100 °C, aby se přiblížila stavu rovnovážné krystalinity. U polymerů s hustotou 940 kg/m³ a vyšší se používá modifikovaného postupu, při kterém se zkušební destička temperuje 1 hodinu při 120 °C, aby se přiblížila stavu rovnovážné krystalinity a pak se rychle ochladí na teplotu místnosti. Všechny hodnoty se uvádějí v kg/m³. Měření hustoty se ve všech případech 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)
(HIMI)

ASTM D-1238-Condition F
Měření se provádí za použití 10 násobného 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 % popele, poněvadž popel je v podstatě tvořen katalyzátorem. Produktivita je tedy udána v kg celkem spotřebovaného katalyzátoru. Množství titanu, hořčíku a chloru v popeli se určí elementární analýzou.

Hodnocení filmu

Vzorek filmu se sleduje prostým okem, aby se zjistila velikost a rozdělení gelovitých částic nebo jiných cizích částic ve srovnání se standardním vzorkem filmu. Vzhled filmu je pak 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 mm a ploše 1290 cm² se nastříhá na proužky o rozměrech 2,54 × 15,24 cm a zváží se s přesností na 0,1 mg. Proužky se umístí do nádoby a extrahují se 300 ml n-hexanu při teplotě 50 ± 1 °C po dobu 2 hodin. Extrakt se pak dekantuje do vyvážené kultivační misky. Po vysušení extraktu se kultivační miska zváží s přesností na 0,1 mg. Množství extraktu přepočtené na původní hmotnost vzorku se pak uvádí jako hmotnostní zlomek látek extrahovatelných n-hexanem.

Objemová hmotnost

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

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

Stanovuje se gelovou chromatografií, v případě pryskyřic s hustotou pod 940 kg/m³ se použije jako stacionární fáze Styrogelu se sekvencí velikostí pórů 10⁶, 10⁴, 10³, 10² a 6 nm a jako rozpouštědla perchlorethylenu, přičemž se pracuje při 117 °C. V případě pryskyřic s hustotou 940 kg/m³ nebo vyšší se používá Styrogelu se sekvencí velikostí pórů 10⁶, 10⁵, 10⁴, 10³, 6 nm. Jako rozpouštědla se používá o-dichlorbenzenu při 135 °C. Detekce se provádí ve všech případech infračerveným zářením při 3,45 μm.

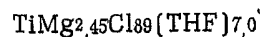
Příklad I

Příprava prekursoru

V 5 litrové baňce vybavené mechanickým míchadlem se smísí 16,0 g (0,168 molu) bezvodého chloridu hořečnatého pod dusíkem s 850 ml čistého tetrahydrofuranu. Směs se míchá při teplotě místnosti (asi 25 °C) a přikape se 13,05 g (0,069 molu) chloridu titaničitého. Po skončení přidávání se obsah baňky 1/2 hodiny až 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem, aby se pevné látky rozpustily. Systém se ochladí na teplotu místnosti a pak se během 1/4 hodiny pomalu přidají 3 litry čistého n-hexanu. Vysráží se žlutá pevná látka. Supernatant se dekantuje a pevná látka se promyje třikrát jedním litrem n-hexanu. Pak se pevné látky odfiltrují a vysuší v rotačním odpařováku při 40 až 60 °C. Získá se 55 g pevného prekursoru.

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

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



kde

THF představuje tetrahydrofuran.

Příklad II

Aktivační postupy

Postup A

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

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

asi 80 až 135 g prekursoru, které obsahují $1 \pm 0,1$ mmolu titanu na gram prekursoru.

K obsahu mísicí nádoby se přidá požadované množství aktivátoru potřebné pro částečnou aktivaci prekursoru. Používá se takového množství aktivátoru, aby byl poměr Al/Ti v částečně redukovaném prekursoru až 10 : 1 a přednostně 4 až 8 : 1. Aktivátor se přidává do mísicího bubnu ve formě roztoku obsahujícího asi 20 % hmotnostních aktivátoru (v těchto příkladech triethylhliníku) v inertním alifatickém uhlovodíkovém rozpouštědle (v těchto příkladech hexanu). Aktivace se provede důkladným promíslením a uvedením aktivátoru ve styk s prekursorem. Všechny shora popsané operace se provádějí při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku pod inertní atmosférou.

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

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

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

Když se aktivátor vstříkuje do polymerního systému ve formě zředěného roztoku, přednostně se používá koncentrace asi 5 až 10 % hmotnostních.

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

Před použitím se kysličník křemičitý suší alespoň 4 hodiny při alespoň 200 °C.

Postup B

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

Aktivátor se absorbuje v inertním nosiči tak, že se suspenduje spolu s nosičem v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle a pak

se suspenze vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo. Získaná směs obsahuje asi 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru. Postupuje se tedy takto: 500 g kysličníku křemičitého (předem sušeného 4 hodiny při 800 °C) se předloží do mísicí nádoby. Pak se do mísicí nádoby přidá požadované množství aktivátoru ve formě 20 % (hmotnostně) roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako hexanu a směs se smísí, suspenduje se v inertním nosičem při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku. Pak se rozpouštědlo odpaří sušením vzniklé suspenze při 65 ± 10 °C po dobu asi 3 až 5 hodin za atmosférického tlaku proudem suchého inertního plynu, jako dusíku. Vysušená směs má formu sypkých částic, které mají stejný rozměr, jako částice použitého nosiče.

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

Příklady 1 až 15

Ethylen se kopolymeruje s propylenem nebo 1-butenem (v příkladech 1 až 7 s propylenem a v příkladech 8 až 15 s 1-butenem). Ve všech příkladech se používá katalyzátoru připraveného shora uvedeným způsobem a aktivovaného aktivacním postupem A.

Vyrobí se polymery, které mají hustotu nad 940 kg/m³. Ve všech případech má částečně aktivovaný prekursor molární Al/Ti 2,4 až 5,0. Dokončení aktivace prekursoru v polymeračním reaktoru se provádí triethylhliníkem, kterého se používá ve formě isopentanového roztoku buď o koncentraci 2,6, nebo 5 % hmotnostních v takovém množství, aby se získal v reaktoru úplně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem Al/Ti asi 12 až 17.

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 pěti- až šestinásobku hodnoty Gmf a vý-

těžku vztaženému na prostor a čas 48,7 až 97,3 kg/m²/h. Používá se shora popsaného reakčního systému, znázorněného na obrázku. Jeho spodní část je vysoká 3,05 m a její vnitřní průměr je 0,343 m. Horní část je vysoká 4,88 m a její vnitřní průměr je 0,597 m.

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

Následující tabulka I uvádí různé pracovní podmínky použité v příkladech 1 až 15, tj. obsah prekursoru ve směsi prekursoru a

kyslíčnicku křemičitého (% hmotnostní); poměr Al/Ti v částečně aktivovaném prekursoru, poměr Al/Ti udržovaný v reaktoru; polymerační teplotu; obsah ethyleny v reaktoru (% obj.); molární poměr vodík/ethylen; molární poměr komonomeru (C_x) k ethyleny (C₂) v reaktoru; produktivitu katalyzátoru a molární poměr Zn/Ti.

V tabulce II jsou uvedeny vlastnosti granulárních surových pryskřic vyrobených v příkladech 1 až 15, tj. hustota, index toku taveniny (MI), poměr rychlostí toku taveniny (MFR), obsah popele (% hmotnostní), obsah titanu (ppm), objemová hmotnost a střední velikost částic.

Tabulka I

Reakční podmínky v příkladech 1 až 15

Příklad	Obsah prekursoru (% hmot- nostní)	Molární poměr Al/Ti v částičně aktivovaném prekursoru	Molární poměr Al/Ti v reaktoru	Teplota (°C)	Obsah ethylenu (% obj.)	Molární poměr H ₂ /ethylen	Molární poměr komonomer/ ethylen	Produktivita katalyzátoru	Molární poměr Zn/Ti v reaktoru
1	18,2	4,65	22,1	110	62,5	0,209	0,161	100 000	31,6
2	18,9	2,35	12,3	100	57,0	0,379	0,0479	125 000	—
3	18,1	4,67	25,8	110	57,2	0,401	0,0491	133 000	—
4	18,2	4,72	26,5	110	50,5	0,424	0,0758	100 000	—
5	22,0	3,65	47,0	100	70,0	0,206	0,0793	333 000	39
6	17,8	4,74	12,8	99,6	48,9	0,402	0,1503	111 000	—
7	18,2	4,72	23,5	93,8	57,2	0,214	0,167	167 000	34,3
8	18,2	4,65	23,2	95	63,0	0,206	0,162	167 000	33,7
9	18,2	4,65	21,0	110	59,8	0,207	0,153	143 000	29,7
10	18,1	4,68	22,5	110	63,0	0,254	0,0916	143 000	32,4
11	18,1	4,68	22,1	110	60,5	0,304	0,0899	143 000	31,6
12	18,1	4,68	20,9	99,3	36,0	0,239	0,0894	133 000	29,5
13	17,8	4,74	39,3	100	63,2	0,216	0,0948	250 000	31,8
14	17,8	4,74	13,3	99,7	52,2	0,407	0,1064	125 000	—
15	18,8	4,72	24,3	94,8	62,0	0,215	0,154	200 000	35,8

Tabulka II

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech 1 až 15

Příklad	Hustota (kg/m ³)	Index toku taveniny (g/10 min)	Poměr rychlosti toku taveniny	Obsah popele (% hmotnostní)	Obsah titanu (ppm)	Objemová hmotnost (kg/m ³)	Střední velikost částic (mm)
1	948,7	13,17	25,5	0,095	10	343,9	0,805
2	957,5	5,54	24,9	0,071	8,0	253,0	0,721
3	963,5	16,71	24,7	0,085	7,5	384,4	0,571
4	960,7	34,06	24,2	0,055	10,0	364,9	0,635
5	955,0	7,78	26,5	0,076	3,0	253,0	0,739
6	949,2	11,47	22,7	0,066	9,0	374,7	0,696
7	944,0	3,54	26,6	0,068	6,0	253,0	0,782
8	941,6	4,92	26,7	0,076	6	253,0	0,559
9	943,1	17,63	26,0	0,081	7	303,3	0,671
10	951,4	23,9	23,2	0,102	7	324,4	0,767
11	952,5	34,9	23,8	0,089	7	343,9	0,782
12	950,3	8,85	26,3	—	7,5	272,5	0,655
13	950,5	8,36	25,2	0,073	4,0	303,3	0,549
14	947,8	12,69	23,0	0,055	8,0	313,0	0,625
15	943,1	5,47	25,9	0,081	5,0	303,3	0,477

Příklady 16 až 28

Ve všech 14 příkladech se kopolymeruje ethylen s propylenem nebo 1-butenem (v příkladech 16 až 17 s propylenem a v příkladech 18 až 28 s 1-butenem) za použití katalyzátoru připraveného shora uvedeným způsobem a aktivovaného aktivačním postupem A. Získají se polymery s hustotou 940 kg/m³ nebo nižší. Dokončení aktivace prekursoru v polymeračním reaktoru se provádí pomocí triethylhliníku. V příkladech 16 až 18 a 21 až 28 se používá roztoku triethylhliníku v isopentanu o koncentraci 5 % hmot-

nostních a v příkladech 19 a 20 se používá triethylhliníku adsorbovaného na kysličníku křemičitém při hmotnostním triethylhliníku ke kysličníku křemičitému 50 : 50. Tím se v reaktoru získá ve všech případech úplně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem Al/Ti asi 29 až 140.

Polymerace se provádějí stejným způsobem jako v příkladech 1 až 15. V tabulce III jsou uvedeny reakční podmínky použité v příkladech 16 až 28 a v tabulce IV jsou uvedeny vlastnosti granulárních surových pryskyřic vyrobených v těchto příkladech.

Tabulka III

Reakční podmínky v příkladech 16 až 28

Příklad	Obsah prekursoru (% hmotnostní)	Molární poměr Al/Ti v částečně aktivovaném prekursoru	Molární poměr Al/Ti v reaktoru	Teplota (°C)	Obsah ethylenu (% obj.)	Molární poměr Hz/ethylen	Molární poměr komonomer/ ethylen
16	8,3	5,8	40,5	90	41,7	0,492	0,486
17	8,3	5,8	50,8	90	39,7	0,566	0,534
18	20,1	4,50	88,3	85	56,3	0,148	0,450
19	19,8	4,40	26,7	90	50,2	0,350	0,350
20	19,8	4,40	26,7	85	54,1	0,157	0,407
21	6,9	5,08	42,0	85	49,2	0,209	0,480
22	6,9	5,08	33,6	85	46,5	0,208	0,482
23	6,9	5,08	28,8	85	42,1	0,206	0,515
24	8,3	5,8	124,6	90	45,1	0,456	0,390
25	8,3	5,8	80,8	90	42,7	0,365	0,396
26	8,3	5,8	52,0	90	48,4	0,350	0,397
27	8,3	5,8	140,1	90	42,6	0,518	0,393
28	8,3	5,8	63,5	90	40,8	0,556	0,391

Tabulka IV

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech 16 až 28

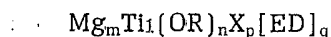
Příklad	Hustota (kg/m ³)	Index toku taveniny (g/10 min)	Poměr rychlosti toku taveniny	Objemová hmotnost (kg/m ³)	Střední velikost částic (mm)
16	927	22,0	24,4	272,5	0,584
17	929	24,0	23,4	283,8	0,584
18	925	0,61	27,1	272,5	0,762
19	931	12,0	26,7	272,5	0,698
20	923	1,47	28,2	253,0	1,026
21	919	3,41	25,9	272,5	1,397
22	925	2,90	24,5	283,8	1,499
23	919	3,10	24,6	262,8	1,447
24	929	16,0	24,1	280,6	0,592
25	929	15,3	24,0	269,2	0,594
26	928	11,5	24,1	271,0	0,630
27	929	20,7	24,3	280,6	0,655
28	929	29,2	26,1	272,5	0,523

Měření nenasyčenosti se provádí pomocí infračerveného spektrofotometru (Perkin Elmer Model 21). Z pryskyřice se vyrobí výlis-ky o tloušťce 0,635 mm, které slouží jako zkušební vzorky. Absorbance se měří při 10,35 μm v případě transvinylidenové nena-syčenosti, při 11,0 μm v případě terminální vinylové nenasyčenosti a při 11,25 μm v pří-

padě vinylidenové nenasyčenosti v bočních řetězcích. Absorbance na 1 mm tloušťky vý-lisku je přímo úměrná násobku koncentrace nenasyčenosti a absorptivity. Hodnoty absor-ptivity jsou převzaty z literatury R. J. de Kock, a další, J. Polymer Science, Part B, 2, 339 (1964).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob katalytické výroby ethylenového kopolymeru za použití katalyzátoru obsahujícího titan při produktivitě alespoň 50.000 kg polymeru na 1 kg titanu v reaktoru za tlaku pod 6,87 MPa v plynné fázi, přičemž polymer vzniká v granulární formě a má hustotu od 910 do 960 kg/m³, včetně mezních hodnot a poměr rychlosti toku taveniny 22 až 32 včetně mezních hodnot, vyznačený tím, že se ethylen kopolymeruje spolu s alespoň jedním C₃ až C₈ α -olefinem při teplotě 30 až 115 °C, tak, že se monomerní násada uvádí do styku v přítomnosti 0 až 2,0 molů vodíku na mol ethylenu v reakční zóně pro reakce v plynné fázi s částicemi katalytického systému sestávajícího z aktivovaného prekursoru, přičemž prekursor má složení odpovídající obecnému vzorci



kde

ED představuje kapalnou organickou elektrondonorní sloučeninu, ve které je prekursor a jeho složka obsahující titan a jeho složka obsahující hořčík rozpustná, zvolenou ze skupiny zahrnující alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony,

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

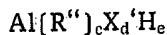
n představuje číslo 0 nebo 1,

p představuje číslo od 6 do 116, včetně mezních hodnot,

q představuje číslo od 2 do 85, včetně mezních hodnot,

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

X představuje chlor, brom nebo jod nebo jejich směs, a je zředěn alespoň jedním pevným inertním nosičem, prekursor je dále buď úplně aktivován před dávkováním aktivovaného prekursoru do reakční zóny 10 až 400 moly, včetně mezních hodnot, aktivátoru absorbovaného v nosiči, vztaženo na mol sloučeniny titanu v prekursoru, takže je takto připraven pevný suchý katalyzátor bez nutnosti jeho zahřívání na teplotu nad 50 °C nebo je částečně aktivován méně než 10 moly aktivátoru, vztaženo na mol sloučeniny titanu v prekursoru, před dávkováním aktivovaného prekursoru do reakční zóny a pak je v reakční zóně úplně aktivován 10 až 400 moly aktivátoru na mol sloučeniny titanu v prekursoru, přičemž jako aktivátoru 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 C_1 až C_{14} nasycený uhlovodíkový zbytek,

d představuje číslo 0 až 1,5,

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

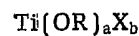
$c + d + e$ má hodnotu 3.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že prekursor je reakčním produktem připraveným tak, že se rozpustí alespoň jedna sloučenina hořčíku a alespoň jedna sloučenina titanu v elektrondorní sloučenině a pak se prekursor izoluje z tohoto roztoku srážením nebo krystalizací, 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 nebo 1 a

b je číslo 2 až 4 včetně

přičemž součet

$a + b$ má hodnotu 3 nebo 4 a

R a X mají shora uvedený význam, přičemž sloučeniny hořčíku, sloučeniny titanu a elektrondorní sloučeniny se používá v takových množstvích, aby to vyhovovalo významu symbolů m, n, p a q.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pracuje postupem ve fluidním loži.

1 list výkresů

