



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

250660
(11) (B2)

[22] Přihlášeno 28 03 84

[21] [PV 2301-84]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 13 03 84
[587005] Spojené státy americké

[40] Zveřejněno **18 09 86**

[45] Vydáno 15 07 88

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 210/16
C 08 F 4/64

[72]

Autor vynálezu

KAROL FREDERICK JOHN, BELLE MEAD, LEVINE ISAAC JACOB,
BELLE MEAD, NEW JERSEY, GEORGE KATHLEEN FRANCES,
CROSSLANES, WEST VIRGINIA (Sp. st. a.)

[73]

Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, CONNECTICUT
(Sp. st. a.)

[54] Způsob kontinuální přípravy kopolymerů ethylenu a vyšších alfaolefinů

1

2

Způsob kontinuální přípravy kopolymerů ethylenu a vyšších alfa-olefinů.

Kopolymery ethylenu s vyššími alfa-olefiny se 3 až 8 atomy uhlíku o hustotě nižší než $0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a o hodnotě sečného modulu pružnosti v tahu při 1% deformaci menší než 140 000 kPa se připravují kontinuálním způsobem bez aglomerace částic uváděním plynné směsi tvořené ethylenem a alespoň jedním C_3 až C_8 alfaolefinem v molárním poměru C_3 až C_8 alfa-olefinu k ethylenu v rozmezí od 0,35 : 1 do 8,0 : 1 a alespoň 25 proc. molárními ředicího plynu, v reakční zóně s fluidním ložem při teplotě v rozmezí od 10 do 80 °C do styku s katalytickým systémem, který se připravuje tak, že se prekursor vyrobený ze sloučeniny hořčíku, sloučeniny titanu a z elektrondonorní sloučeniny zředí inertním nosičem a vzniklý zředěný prekursor se aktivuje organohlinitou sloučeninou.

Vynález se týká způsobu přípravy nízko-hustotních ethylenových kopolymerů s nízkou hodnotou modulu ve fluidním loži. Konkrétně je možno uvést, že se vynález týká způsobu přípravy ethylenových kopolymerů o hustotě menší než $0,91 \text{ g/cm}^3$ a o hodnotě sečného modulu pružnosti v tahu, při 1% deformaci, menší než 140 000 kPa ve fluidním loži.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky je možno ethylenové kopolymery o hustotě v rozmezí od $0,91 \text{ g/cm}^3$ do $0,96 \text{ g/cm}^3$ připravit ve fluidním loži postupy, které jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. 4 302 565 a 4 302 566, přičemž při těchto postupech se kontinuálně kopolymerují ethylen s jedním nebo více vyššími alfa-olefinovými monomery při použití katalytické směsi připravené vytvořením prekursorové směsi v první fázi postupu z hořčičnaté sloučeniny, sloučeniny titanu a sloučeniny, která je donorem elektronů, ve druhé fázi se provede zředění uvedené prekursorové směsi inertním nosičovým materiálem, a ve třetí fázi tohoto postupu se aktivuje uvedená prekursorová směs organohlinitou sloučeninou. Kopolymery, připravené postupy podle výše uvedených patentů Spojených států amerických, jsou tuhé materiály s relativně vysokým modulem, kterých je možno obecně použít pro přípravu filmů a výrobků získaných vstřikováním taveniny. V těchto patentech se ale nikde neuvádí, jak se připraví kopolymery s nízkým modulem, jejichž hustota je menší než $0,91 \text{ g/cm}^3$. Tyto kopolymery s nízkým modulem by mohly být použitelné pro přípravu trubíc a hadic a při jiných aplikacích, při kterých se vyžaduje pružnost a houževnatost výrobku.

Jestliže se provede modifikace výše uvedených postupů podle uvedených patentů Spojených států amerických za účelem získání ethylenových kopolymerů s nízkým modulem a o hustotě menší než $0,91 \text{ g/cm}^3$, jako například se zvýší koncentrace vyšších alfa-olefinových komonomerů v reaktoru, bylo zjištěno, že se tímto způsobem získají lepivé, pryskyřičné polymerní produkty.

Vzhledem k uvedenému lepivému charakteru těchto produktů, mají tyto materiály tendenci ulpívat na sobě a tvořit velké aglomeráty. Po krátké době dosahují tyto aglomeráty takové velikosti, že zabraňují další fluidizaci, resp. tato fluidizace již nemůže být dále udržována. Výsledkem tohoto postupu je to, že se polymerizační proces zastaví již po získání pouze malého množství požadovaného kopolymeru, neboť se reaktor zaneše těmito velkými aglomeráty.

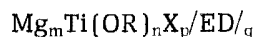
V patentech Velké Británie č. 2 033 910 A, 2 034 336 A, 2 034 723 A a 2 066 274 A se uvádí postup přípravy ethylenových kopolymerů a terpolymerů polymerací monomerní olefinové směsi v parní fázi v přítomnosti katalytické směsi, které obsahuje jako první složku organohlinitou sloučeninu a jako

druhou složku pevnou látku obsahující sloučeninu obsahující hořčík a sloučeninu titanu a/nebo sloučeninu vanadu. Ovšem v těchto patentech se neuvádějí žádné podmínky, které jsou nutné k tomu, aby se předešlo zanesení reaktoru v důsledku aglomerace částic v případě, že mají být kontinuálně připravovány polymery o nižší hustotě než $0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ postupem ve fluidním loži při vysoké produktivitě polymeru. Kromě toho, tyto patenty neuvádějí žádný návod, jak by bylo možno provádět polymeraci bez použití zdlouhavého rozemílání katalyzátoru v kulovém mlýně.

V patentech Velké Británie č. 2 006 232 A, 2 053 246 A a 2 053 935 A se uvádějí postupy přípravy kopolymerů a terpolymerů ethylenu polymerací směsí monomerních olefinů ve fluidním loži v přítomnosti katalytického systému obsahujícího 1) organokovovou sloučeninu a 2) sloučeninu titanu.

Ovšem ani v těchto patentech nejsou uvedeny podmínky nutné k tomu, aby se předešlo aglomeraci částic a aby bylo možno udržet chod polymerace kontinuálním způsobem při vysoké produktivitě získávaného polymeru, jestliže se mají získat polymery o hustotě nižší než $0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Kromě toho tyto patenty neuvádějí žádné informace o tom, jak provést polymeraci bez počáteční přípravy předpolymeru.

Předmětem vynálezu je způsob kontinuální přípravy kopolymerů ethylenu a vyšších alfa-olefinů se 3 až 8 atomy uhlíku, jejichž hustota je nižší než $0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a hodnota sečného modulu pružnosti v tahu při 1% deformaci nižší než 140 000 kPa, přičemž tyto kopolymery obsahují molárně nejvýše 94 proc. zapolymerovaného ethylenu a alespoň 6 % zapolymerovaných alfa-olefinů, postupem ve fluidním loži, při kterém nedochází k aglomeraci částic, tak, že se plynná směs obsahující ethylen a alespoň jeden vyšší alfa-olefin kontinuálně uvádí do styku v reakční zóně s fluidním ložem při teplotě v rozmezí od 10 do $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a za tlaku nejvýše 7 000 kPa s částicemi katalytického systému, který zahrnuje prekursor obecného vzorce



kde

R představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku nebo zbytek obecného vzorce $-\text{COR}'$, kde R' představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

X představuje substituent zvolený ze souboru zahrnujícího chlor, brom, jód a jejich směsi,

ED představuje organickou elektrondonorní sloučeninu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylestery alifatických a aromatic-

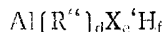
kých kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony,

m představuje číslo s hodnotou 0,5 až 56,

n představuje číslo s hodnotou 0, 1 nebo 2,

p představuje číslo s hodnotou 2 až 116 a

q představuje číslo s hodnotou 2 až 85, přičemž tento prekursor je zředěn inertním nosičem a úplně aktivován organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce —OR''',

R'' a R''' představují nasycené uhlovodíkové zbytky obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

e představuje číslo s hodnotou 0 až 1,5 a

f představuje číslo s hodnotou 0 nebo 1, přičemž platí, že součet d+e+f má hodnotu 3, přičemž aktivační sloučeniny se použije v takovém množství, že celkový molární poměr hliníku k titanu v reakční zóně leží v rozmezí od 10 : 1 do 400 : 1. Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že molární poměr ethylenu k alfa-olefinu se 3 až 8 atomů uhlíku v plynné monomerní směsi uváděné do polymerace leží v rozmezí od 0,35 : 1 do 8,0 : 1 a plynná monomerní směs obsahuje molární alespoň 25 % alespoň jednoho ředicího plynu zvoleného ze souboru zahrnujícího inertní plyny a vodík.

Reaktory pracující s fluidním ložem, které jsou vhodné pro způsob kontinuální přípravy kopolymerů ethylenu podle vynálezu, jsou dostatečně známé a jsou publikovány v materiálech, které náleží k dosavadnímu stavu techniky. Reaktory, kterých lze s výhodou použít jsou popsány například v patentesch USA č. 4 302 565 a 4 302 566. V těchto patentesch jsou rovněž uvedeny katalytické systémy vhodné pro přípravu takových kopolymerů.

Při postupu přípravy ethylenových kopolymerů, které mají hustotu nižší než 0,91 g/cm³ a při kterém se použije metody s fluidním ložem, je nezbytné použít plynnou reakční směs, která obsahuje větší množství vyšších alfa olefinových komonomerů vzhledem k množství použitého ethyleny, ve srovnání s postupy přípravy kopolymerů o hustotě větší než 0,91 g/cm³. Přídavkem stále vzrůstajících množství těchto vyšších olefinů k reakční směsi se získají postupně kopolymery se stále se snižujícími hustotami při jakémkoliv daném indexu toku taveniny. Množství potřebného vyššího olefinu, které je nutné k získání kopolymerů o dané hustotě, se mění od olefinu k olefinu, přičemž za stejných použitých podmínek je třeba použít větších množství těchto vyšších olefinů s klesajícím počtem atomů uhlíku v molekule těchto olefinů. Obecně je možno

uvést, že za účelem získání kopolymerů o hustotě menší než 0,91 g/cm³ je nezbytné použít reakčních směsí, které obsahují tyto vyšší olefiny a ethylen v molárním poměru vyššího olefinu k ethyleny přinejmenším 0,35 : 1. Obvykle se pro tyto účely používají reakční směsi, které obsahují vyšší olefin a ethylen v molárním poměru, který se pohybuje v rozmezí od 0,35 : 1 do 8,0 : 1, přičemž ve výhodném provedení se používají směsi s molárním poměrem pohybujícím se v rozmezí od 0,6 : 1 do 7,0 : 1.

Tyto vyšší alfa olefiny, které se polymerují s ethylenem za účelem přípravy ethylenových kopolymerů s nízkou hustotou a s nízkou hodnotou modulu podle uvedeného vynálezu obsahují 3 až 8 atomů uhlíku. Tyto alfa olefiny by neměly být rozvětveny na žádném ze svých uhlíkových atomů, které jsou vzdáleny blíže než dva uhlíkové atomy od dvojnás vazby. Těmito alfa olefiny mohou být například propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-hepten a 1-okten. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se použije propyleny, 1-butenu, 1-hexenu, 4-methyl-1-pentenu a 1-oktenu.

V případě nutnosti je možné, aby v reakční směsi byl přítomen jeden nebo více dienu, ať již konjugovaných, nebo nekonjugovaných. Tyto dieny mohou být použity v množství v rozmezí od 0,1 molového procenta do 10 molových procent, vztaženo na celkovou plynnou směs, která je přiváděna do fluidního lože ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se toto množství pohybuje v rozmezí od 0,1 molového procenta do 8 molových procent. Těmito dieny mohou být například butadien, 1,4-hexadien, 1,5-hexadien, vinylnorbornen, ethylidennorbornen a dicyklopentadien.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěné, že k tomu, aby bylo zabráněno tvorbě zpolymerovaných aglomerátů a aby byl udržen kontinuální průběh polymerace, v těch případech, kdy se používá reakční směsi s vysokým poměrem vyšších alfa olefinových komonomerů k ethyleny, což je nutné k přípravě požadovaných kopolymerů, které mají hustotu pod 0,91 g/cm³, je nezbytné nutné zředit reakční směs velkým množstvím ředicího plynu. Zředování reakční směsi ředicím plynem tímto způsobem slouží k dosažení snížené lepivosti u takto připravených polymerů, což je hlavní příčinou, že dochází k jejich aglomeraci. Obvykle tvoří ředicí plyn přinejmenším 25 molových procent celkové plynné směsi, která se zavádí do fluidního lože reaktoru za účelem zabránění uvedené aglomerace částic. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu obsahuje plynná směs tento plyn v množství v rozmezí od 33 molových procent do 95 molových procent, přičemž nejvýhodnější je použití tohoto plynu v množství v rozmezí od 40 molových procent do 70 molových procent. Tímto „ředicím plynem“ se míní

podle uvedeného vynálezu plyn, který není reaktivní za použitých podmínek v polymerizačním reaktoru, to znamená, že se tento plyn nerozkládá a/nebo nereaguje s monomery uváděnými do polymerizační reakce a se složkami katalytické směsi za podmínek polymerace, použitými v polymerizačním reaktoru. Ředící plyn však může zakončovat růst polymerního řetězce.

Kromě toho nesmí být tento plyn rozpustný v takto získaném polymerním produktu, aby nepřispíval k lepivosti takto získaného polymerního produktu. Do skupiny těchto plynů je možno zařadit dusík, argon, helium, methan, ethan a podobné další plyny.

Rovněž je možno jako ředící plyn použít vodík. V tomto případě neslouží zředování vodíkem pouze k ředění reakční směsi a k zabránění aglomerování částic polymeru, ale rovněž slouží tento vodík jako přenašeč řetězce k regulování indexu toku taveniny kopolymerů získaných tímto postupem podle vynálezu. Obvykle obsahuje reakční směs vodík v množství dostačujícím k dosažení molárního poměru vodíku k ethylenu v rozmezí od 0,01 : 1 do 0,5 : 1. Kromě uvedeného vodíku je možno použít i jiných přenašečů řetězce za účelem regulování indexu toku taveniny uvedených kopolymerů.

Tato uvedená reakční směs by měla být samozřejmě zbavená v podstatě katalytických jedů, jako je například vlhkost, kyslík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, acetylen a podobně.

Kromě zředování reakční směsi ředícím plynem bylo podle uvedeného vynálezu rovněž zjištěno jako nezbytné udržovat relativně nízkou teplotu v reaktoru za účelem zabránění aglomerace polymerních částic a udržení kontinuálního chodu polymerace. Tato použitá teplota se mění přímo úměrně s koncentrací ředícího plynu, který je přítomen v této směsi, přičemž vyšší koncentrace ředícího plynu umožňují použití poněkud vyšších teplot, aniž by nastaly nepříznivé účinky. Podobným způsobem je možno uvést, že čím nižší koncentrace vyšších alfa-olefinových komonomerů se použije v reakční směsi v poměru ke koncentraci ethyleny, tj. čím vyšší je hodnota hustoty a modulu takto připraveného kopolymeru, tím vyšší hodnoty teploty je možno použít. Obecně platí, že jestliže se mají kontinuálně připravovat kopolymery s hustotou nižší než $0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a sečným modulem pružnosti v tahu při 1% deformaci pod 140 000 kPa a má se současně zabránit koagulaci částic, pak teplota nesmí vzrůst nad 80 °C. Na druhé straně však musí být teplota dostatečně vysoká k tomu, aby se zabránilo většímu rozsahu kondenzace reakční směsi, včetně ředícího plynu, při které by mohl vznikat kapalný kondenzát.

Kondenzace by měla za následek vzájemné ulpívání vznikajících částic polymeru a

tím by se ještě zhoršoval problém s jejich aglomerací. K tomuto problému může docházet zejména za použití alfa-olefinů obsahujících 5 nebo více atomů uhlíku, které mají poměrně vysoký rosný bod. Zatímco kondenzaci v malé míře je možno tolerovat, nadměrná kondenzace by způsobila selhání polymeračního postupu. Pro výrobu kopolymerů o hustotě v rozmezí od $0,86$ do $0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a sečném modulu pružnosti v tahu při 1% deformaci v rozmezí od 600 do 100 000 kPa se obvykle používá teplot v rozmezí od 10 do 60 °C. Vyšších teplot, v rozmezí od 60 do 80 °C, se obvykle používá při výrobě kopolymerů, které mají hustotu pohybující se v rozmezí od $0,90 \text{ g/cm}^3$ do $0,91 \text{ g/cm}^3$, a hodnotu sečného modulu pružnosti v tahu, při 1% deformaci těchto kopolymerů se pohybuje v rozmezí od 100 000 kPa do 140 000 kPa. Na připojeném obrázku 1 jsou ilustrovány maximální hodnoty polymerizačních teplot, které mohou být použity k přípravě ethylenových kopolymerů o daném sečném modulu pružnosti v tahu, aniž by nastala aglomerace části polymeru, když se reakční směs zředí 50 molovými procenty ředícího plynu. Oblast, která je vymezena nad znázorněnou křivkou znamená oblast, ve které je možno provést danou reakci, přičemž oblast pod uvedenou křivkou vymezuje podmínky, při kterých není možno provést tuto reakci.

Pro postup podle uvedeného vynálezu je možno použít tlaku do asi 7 000 kPa, přičemž ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se používá tlaků v rozmezí od asi 70 kPa do 2 500 kPa.

K tomu, aby bylo udrženo při provádění postupu podle vynálezu fungující fluidizované lože, musí být povrchová rychlost plynu uvedené plynné reakční směsi procházející tímto ložem, vyšší, než je minimální průtoková rychlost požadovaná pro fluidizaci lože, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu je tato rychlost přinejmenším o 0,2 m/s vyšší, než je minimální průtoková rychlost. Při obvyklém provedení nepřekračuje hodnota povrchové rychlosti plynu 1,52 m/s, přičemž ještě obvyklejší je provedení, kdy je dostačující hodnota této povrchové rychlosti maximálně 0,76 m/s.

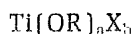
Katalytické směsi, použité v postupu podle uvedeného vynálezu, se připraví tak, že se nejprve vyrobí prekursor ze sloučeniny hořčíku, sloučeniny titanu a ze sloučeniny, která je elektronovým donorem, dále se uvedený prekursor zředí inertní nosičovou látkou a tato zředěná prekursorová směs se aktivuje organohlinitou sloučeninou.

Prekursor se připraví rozpuštěním přinejmenším jedné sloučeniny titanu a přinejmenším jedné sloučeniny hořčíku v přinejmenším jedné sloučenině, která je donorem elektronů, při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 20 °C do teploty bodu va-

ru uvedené sloučeniny, která je donorem elektronů. Uvedená sloučenina titanu nebo sloučeniny titanu mohou být přidány k uvedené sloučenině, která je donorem elektronů, nebo k více těmto sloučeninám, před přidavkem sloučeniny hořčíku nebo sloučenin hořčíku, nebo po přidavku této sloučeniny nebo sloučenin, nebo může být přidávána současně s touto sloučeninou nebo sloučeninami. Rozpuštění uvedené sloučeniny nebo sloučenin titanu a sloučeniny nebo sloučenin hořčíku je možno usnadnit mícháním, a v některých případech i zahříváním pod zpětným chladičem těchto dvou sloučenin ve sloučenině, která je donorem elektronů. Poté co se titanová sloučenina nebo sloučeniny a sloučenina nebo sloučeniny hořčíku rozpustí, se prekursor oddělí ze směsi krystalizací nebo vysrážením alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, který obsahuje 5 až 8 atomů uhlíku, jako je například hexan, isopentan nebo benzen. Vysrážený nebo vykrytalovaný prekursor může být oddělen ve formě jemných, sypkých částic, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí od asi 10 do asi 100 μm po usušení při teplotě maximálně 60 stupňů Celsia.

Při přípravě prekursoru se použije sloučeniny nebo sloučenin hořčíku v množství pohybující se v rozmezí od asi 0,5 molu do asi 56 molů, a ve výhodném provedení podle vynálezu v množství od 1 do asi 10 molů, na mol uvedené sloučeniny nebo sloučenin titanu.

Při přípravě prekursoru se použije sloučeniny nebo sloučenin titanu, které mají následující obecný vzorec:



ve kterém znamená

R alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, který obsahuje 1 až 14 atomů uhlíku, nebo skupinu COR', ve které substituentem R' je alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, který obsahuje 1 až 14 atomů uhlíku,

X je substituent vybraný ze skupiny zahrnující chlor, brom, jód a směsi těchto látek,

a je hodnota 0, 1 nebo 2,

b je hodnota od 1 do 4 včetně, přičemž

$a + b = 3$ nebo 4.

Mezi vhodné sloučeniny, které je možno použít pro postup podle vynálezu, patří TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_3\text{Cl}$ a $\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se používá chlorid titanitý TiCl_3 , neboť katalyzátory obsahující tuto látku projevují vyšší účinnosti při nižších teplotách a koncentracích monomeru, které se používají při provádění postupu podle vynálezu.

Pro přípravu prekursorů podle vynálezu

se používá sloučeniny nebo sloučenin hořčíku, které mají následující obecný vzorec:



ve kterém znamená X substituent vybraný ze skupiny zahrnující chlor, brom, jód a směsi těchto látek.

Mezi vhodné sloučeniny hořčíku, které je možno použít pro postup podle vynálezu, patří MgCl_2 , MgBr_2 a MgI_2 . Ve zvláště výhodném provedení postupu podle vynálezu se používá bezvodého MgCl_2 .

Sloučeninou nebo sloučeninami, které jsou donorem elektronů, a které se používají pro přípravu prekursoru podle vynálezu, jsou organické sloučeniny, které jsou kapalné při teplotě 25 °C, a ve kterých jsou uvedené sloučeniny titanu a hořčíku rozpustné. Sloučeniny, které jsou donorem elektronů, jsou jako takové známé, nebo jsou známé pod označením Lewisovy báze.

Mezi vhodné sloučeniny, které jsou donorem elektronů, a které lze použít pro postup podle vynálezu, je možno zařadit alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony. Ve výhodném provedení podle vynálezu se z těchto sloučenin, které jsou donorem elektronů, používá alkylesterů nasycených alifatických karboxylových kyselin, které obsahují 1 až 4 atomy uhlíku, dále alkylesterů aromatických karboxylových kyselin, které obsahují 7 až 8 atomů uhlíku, dále alifatických etherů, které obsahují 2 až 8 atomů uhlíku, s výhodou až 5 atomů uhlíku, dále cyklických etherů, které obsahují 4 až 5 atomů uhlíku, ve výhodném provedení monoetheru nebo dietheru, které obsahují 4 atomy uhlíku, a dále alifatických ketonů, které obsahují 3 až 6 atomů uhlíku, ve výhodném provedení alifatických ketonů, které obsahují 3 až 4 atomy uhlíku. Podle nejuvhodnějšího provedení postupu podle vynálezu se používá methylesteru kyseliny mravenčí, ethylesteru kyseliny octové, butylesteru kyseliny octové, ethyletheru, tetrahydrofuranu, dioxanu, acetonu a methylethylketonu.

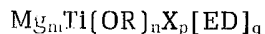
Po přípravě se prekursor zředí inertním nosičem, což se provede buď mechanickým promícháním obou látek, nebo impregnací prekursoru na nosič.

Mechanické mísení inertního nosiče s prekursorem se provádí běžnými metodami a za použití běžných zařízení. Vzniklá směs obvykle obsahuje prekursor v množství v rozmezí od asi 3 do asi 50 % hmotnostních.

Impregnace (napouštění) inertního nosiče prekursorem se může provádět tak, že se prekursor rozpustí v elektronodonorní sloučenině, a pak se k rozpuštěnému prekursoru přimísí nosič, který se má napustit. Použité rozpouštědlo se potom odstraní sušením při teplotě nejvýše asi 85 °C.

Nosič se rovněž může napouštět prekursorem tak, že se přidá k roztoku pro přípravu prekursoru v elektrondonorní sloučenině, aniž by se prekursorem z tohoto roztoku odděloval. Přebytek elektrondonorní sloučeniny se potom odstraní sušením při teplotě nejvýše asi 85 °C.

Po tomto shora uvedeném postupu se získá smíšený nebo napuštěný prekursorem obecného vzorce:



ve kterém znamená R alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, který obsahuje 1 až 14 atomů uhlíku nebo zbytek COR', ve kterém znamená R' je substituent, který rovněž znamená alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, který obsahuje 1 až 14 atomů uhlíku,

X je substituent vybraný ze skupiny zahrnující chlor, brom, jód a směsi těchto látek,

ED je sloučenina, která je donorem elektronů,

m je hodnota od 0,5 do 56, ve výhodném provedení, hodnota od 1,5 do 5,

n je 0, 1 nebo 2,

p je hodnota od 2 do 116, ve výhodném provedení hodnota od 6 do 14, a

q je hodnota od 2 do 85, ve výhodném provedení hodnota od 3 do 10.

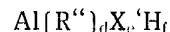
Ve výhodném provedení obsahuje impregnovaný nosičový materiál prekursorem v množství pohybujícím se v rozmezí od asi 3 procent hmotnostních do asi 50 procent hmotnostních, a ve výhodném provedení podle vynálezu v množství v rozmezí od asi 10 procent hmotnostních do asi 30 procent hmotnostních.

Nosičovými materiály, které se používají ke zředění prekursoru, jsou pevné, částekovitě, porézní materiály, které jsou inertní k ostatním složkám katalytické směsi a vůči ostatním složkám reakčního systému. Mezi tyto nosičové látky je možno zařadit anorganické materiály, jako jsou oxidy křemíku a/nebo hliníku. Tyto nosičové látky se používají v postupu podle vynálezu ve formě suchých práškovitých hmot, jejichž průměrná velikost částic se pohybuje v rozmezí od asi 10 do asi 250 μm, a ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se velikost těchto částic uvedených látek pohybuje v rozmezí od 20 do asi 150 μm. Tyto materiály jsou rovněž porézní, přičemž jejich měrný povrch je přinejmenším 3 čtvereční metry na gram materiálu, a ve výhodném provedení podle vynálezu se používají látky jejichž povrchová plocha je přinejmenším 50 čtverečních metrů na gram. Katalytická aktivita neboli produktivita může být značně zlepšena jestliže se použije jako nosičového materiálu oxidu křemičitého, u něhož průměrná velikost pórů je přinejmenší 8 nm, a ve výhodném provedení podle uvedeného vy-

nálezu je tato velikost pórů přinejmenším 10 nm. Použitý nosičový materiál by měl být suchý, to znamená, že by neměl obsahovat absorbovanou vodu. Sušení nosičového materiálu je možno provést zahříváním, jako je například zahřívání na teplotu přinejmenším 600 °C, v případě, že se použije jako nosičového materiálu oxidu křemičitého.

V alternativním provedení, v případě, že se použije oxidu křemičitého, se tato látka suší při teplotě přinejmenším 200 °C a potom se zpracuje jednou nebo více hliníkovými aktivačními sloučeninami, které budou popsány dále, a která se použijí v množství v rozmezí od asi 1 hmotnostního procenta do asi 8 procent hmotnostních. Modifikací této nosičové látky sloučeninou hliníku tímto shora uvedeným postupem se získá katalytický systém se zvýšenou aktivitou, přičemž se rovněž dosáhne zlepšené morfologie polymerních částic u výsledných ethylenových kopolymerů. K modifikování nosičového materiálu je rovněž možno použít i jiných organokovových sloučenin, jako je například diethylzinek.

K tomu, aby byl prekursorem použitelný pro přípravu ethylenových kopolymerů, musí být aktivován sloučeninou, která je schopná převést atomy titanu v prekursoru do stavu, ve kterém by byly schopny účinným způsobem kopolymerovat ethylen s vyššími alfa olefiny. Tato aktivace se provádí za pomoci organohliníkových sloučenin, které mají následující obecný vzorec:



ve kterém znamená

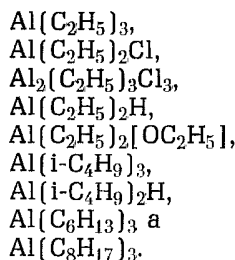
X' atom chloru nebo skupinu OR''',
R'' a R''' představují nasycené uhlovodíkové zbytky, které obsahují 1 až 14 atomů uhlíku, přičemž tyto zbytky mohou být stejné nebo rozdílné,

e je hodnota od 0 do 1,5,

f je 0 nebo 1, a

d + e + f = 3.

Tyto aktivační sloučeniny mohou být použity jednotlivě nebo ve vzájemné kombinaci, přičemž mezi tyto sloučeniny je možno zařadit



V případě nutnosti je možno částečně aktivovat ještě předtím, než se zavede do polymerizačního reaktoru. Ovšem aktivace prováděná mimo polymerizační reaktor musí být omezena takovým způsobem, aby při-

dávané množství aktivační sloučeniny nepůsobilo zvýšení molárního poměru aktivační sloučeniny ke sloučenině, která je donorem elektronů v prekursoru nad 1,4 : 1. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu, v případě, že se aktivace provede mimo reaktor, potom se postupuje tak, aby použitá aktivační sloučenina byla použita v množství takovém, že v získaném prekursoru je molární poměr aktivační sloučeniny ke sloučenině, která je donorem elektronů v rozmezí od asi 0,1 : 1 do asi 1,0 : 1. Tato parciální aktivace se provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla, přičemž následuje sušení výsledné směsi za účelem odstranění tohoto rozpouštědla při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 20 stupňů Celsia do asi 80 °C, a ve výhodném provedení postupu podle vynálezu při teplotě v rozmezí od asi 50 °C do asi 70 °C. Takto získaným výsledným produktem je sypký pevný, částečkovitý materiál, který je možno snadno zavádět do polymerizačního reaktoru, kde se dokončí aktivace dalším přidavkem aktivační sloučeniny, přičemž touto sloučeninou může být stejná látka nebo rozdílná.

Při alternativním provedení způsobu podle vynálezu za použití postupu s impregnovaným prekursorem je možno úplnou aktivaci popřípadě provést výhradně v polymerizačním reaktoru, aniž by se prováděla jakákoliv předběžná aktivace mimo reaktor. To je možno provést postupem, který je popsán v evropském patentu č. 12 148.

Částečně aktivovaný nebo neaktivovaný prekursor a potřebné množství aktivační sloučeniny, které je nezbytné pro úplnou aktivaci prekursoru se přednostně zavádějí do reaktoru oddělenými potrubími. Aktivační sloučenina se může v reaktoru rozstříkovat ve formě roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako je například isopentan, hexan nebo minerální olej. Tento roztok obvykle obsahuje aktivační sloučeninu v množství v rozmezí od asi 2 do asi 30 % hmotnostních. Aktivační sloučenina se do reaktoru přidává v takovém množství, aby se v něm dosáhlo molárního poměru veškerého hliníku k titanu v rozmezí od asi 10 : 1 do asi 400 : 1, s výhodou od asi 25 : 1 do asi 60 : 1.

Při kontinuálním postupu v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem, podle uvedeného vynálezu, se jednotlivé podíly částečně aktivované prekursorové směsi nebo zcela neaktivované prekursorové směsi, kontinuálně zavádí do reaktoru společně s

jednotlivými podíly aktivační sloučeniny, které jsou nutné k provedení úplné aktivace částečně aktivované nebo zcela neaktivované prekursorové směsi, v průběhu polymerizačního procesu, za účelem nahrazení aktivních katalytických míst, která jsou spotřebovávána během prováděné reakce.

V případě, že se postup provádí za shora uvedených polymerizačních podmínek, je možno kontinuálně polymerovat ethylen ve fluidním loži s jedním nebo více vyššími alfa olefiny, které obsahují 3 až 8 atomů uhlíku, a případně rovněž s jedním nebo více dieny, za účelem přípravy ethylenových polymerů, které mají hustotu pod 0,91 g/cm³, a jejichž sečný modul pružnosti v tahu, při 1% deformaci je nižší než 140 000 kPa. Tímto termínem „kontinuální polymerace“, který byl použit ve shora uvedeném textu, se míní provádění nepřerušované polymerace po dobu vyjádřenou v týdnech, to znamená po dobu alespoň převyšující 18 to znamená po dobu alespoň převyšující 168 hodin, a obvykle po dobu přinejmenším 1 000 hodin, aniž by byl zastaven chod reaktoru vzhledem k tvorbě velkých aglomerátů polymeru.

Kopolymery, připravené tímto postupem podle uvedeného vynálezu, mají obvykle hustotu v rozmezí od 0,86 g/cm³ do 0,90 g/cm³ a hodnotu sečného modulu pružnosti v tahu, při 1% deformaci v rozmezí od 600 kPa do 100 000 kPa. Tyto kopolymery obsahují maximálně 94 procent molových polymerizovaného ethylenu a přinejmenším 6 procent molových polymerizovaného alfa olefinu, který obsahuje 3 až 8 atomů uhlíku, a případně polymerizovaný dien. V případě, že je přítomen polymerizovaný dien, potom polymer obsahuje přinejmenším jeden tento dien v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,01 molového procenta do 10 molových procent, dále 6 molových procent až 55 molových procent přinejmenším jednoho polymerizovaného alfa olefinu, který obsahuje 3 až 8 atomů uhlíku, a dále 35 molových procent až 94 molových procent polymerizovaného ethylenu.

Molární poměry propylenu k ethylenu, kterých je nutno použít v reakční směsi, aby byly získány kopolymery, které mají daný obsah propylenu, jsou uvedeny v následující tabulce č. 1. V případě, že se použijí vyšší olefiny než propylen, je možno získat podobné výsledky při nižším poměru těchto vyšších alfa olefinů k ethylenu v reakční směsi.

Tabulka 1

Poměr C_3H_6/C_2H_4 v reakční směsi	Mol. % C_3H_6 v kopolyměru	Mol. % C_2H_4 v kopolyměru
0,7	6	94
1,5	12	88
3,0	25	75
6,0	50	50
8,0	62	38

Ethylenové polymery, připravené postupem podle uvedeného vynálezu, mají index toku taveniny při standardním nebo normálním zatížení větší než 0 g/10 minut do asi 25,0 g/10 minut, ve výhodném provedení podle vynálezu je tato hodnota v rozmezí od asi 0,2 g/10 minut do asi 4,0 g/10 minut. Tyto polymery mají index toku taveniny při vysokém zatížení (HLMI) větší než 0 g/10 minut do asi 1000 g/10 minut. Tento index toku taveniny polymeru podle vynálezu se mění nepřímou s jeho molekulovou hmotností, přičemž tato hodnota je funkcí polymerizační teploty, použité při reakci, hustoty polymeru a poměru vodíku k monomeru v reakčním systému. To znamená, že hodnota indexu toku taveniny roste se zvyšující se teplotou polymerace, dále se zvětšujícím se poměrem vyšších alfa olefinů k ethylenu v reakčním systému a/nebo se zvyšujícím se poměrem vodíku k monomeru.

Ethylenové polymery, získané postupem podle uvedeného vynálezu, mají hodnotu poměru indexů toku taveniny (MFR) pohybující se v rozmezí od asi 22 do asi 40, přičemž ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se tato hodnota pohybuje v rozmezí od asi 26 do asi 35. Poměr indexů toku taveniny je jiný způsob vyjádření distribuce molekulových hmotností polymeru, tzn. poměru M_w/M_n . Poměr indexů toku taveniny pohybující se v rozmezí od asi 22 do asi 40 odpovídá poměru M_w/M_n v rozmezí od asi 2,7 do asi 6,5, a poměr indexů toku taveniny pohybující se v rozmezí od asi 26 do asi 35 odpovídá poměru M_w/M_n v rozmezí od asi 2,9 do asi 4,8.

Ethylenové polymery, připravené postupem podle uvedeného vynálezu, mají zbytečný obsah katalyzátoru, který je vyjádřen počtem dílů na milión dílů kovového titanu, menší než 10 dílů na milión dílů (ppm), přičemž hodnota produktivity je přinejmenším 100 000 kilogramů polymeru na kilogram titanu. Příprava kopolyměrů podle uvedeného vynálezu se provede snadno za použití katalytických systémů, které mají produktivitu asi 500 000 kilogramů polymeru na kilogram titanu.

Ethylenové polymery, připravené postupem podle uvedeného vynálezu, jsou granulované materiály, které mají průměrnou velikost částic v rozmezí od asi 0,25 milimetrů do asi 1,78 milimetrů, přičemž obvykle je velikost těchto částic v rozmezí

od asi 0,508 milimetrů do asi 1,27 milimetrů v průměru. Velikost částic je důležitá vzhledem k možnosti vytvoření vhodného fluidního lože, tvořeného částicemi polymeru, v daném reaktoru. Tento granulovaný materiál rovněž obsahuje maximálně 4,0 procenta jemných částic, které mají průměr menší než 0,127 milimetrů.

Ethylenové polymery, získané postupem podle uvedeného vynálezu, mají sypanou hustotu v rozmezí od asi 256,3 kg/m³ do asi 496,57 kg/m³.

Na přiloženém obrázku je znázorněn graf závislosti hodnoty sečného modulu pružnosti v tahu při 1% deformaci, ethylenových kopolyměrů s nízkou hodnotou modulu, na reakční teplotě použité pro kopolymeraci ethylenu s vyššími alfa olefiny, jako jsou například propylen nebo buten, v reaktoru s fluidním ložem, přičemž se použije katalytického systému podle uvedeného vynálezu. Na tomto grafu je ilustrována oblast teplot, kterých lze použít pro hladký průběh polymerizační reakce, přičemž se získají ethylenové kopolymery o dané hodnotě sečného modulu pružnosti v tahu, aniž by nastala aglomerace částic polymeru, přičemž se při této polymerizační reakci použije plynné směsi, která obsahuje 50 molových procent ředícího plynu, a tlaku v reaktoru 2000 kPa. Oblast, která leží nad znázorněnou křivkou, je oblastí, ve které je možno provozovat postup podle vynálezu, zatímco v oblasti pod uvedenou křivkou není možno tento postup provést.

V následujících příkladech provedení je blíže ilustrován postup podle uvedeného vynálezu, přičemž tyto příklady nijak neomezují rozsah uvedeného vynálezu.

Vlastnosti těchto polymerů, připravených postupy podle uvedených příkladů provedení, byly zjištěny na základě následujících testovacích metod.

Hustota byla stanovena metodou ASTM D—1505. Při této metodě byla použita deska, která byla kondicionována po dobu jedné hodiny při teplotě 100 C za účelem dosažení rovnovážného stavu pokud se týče krystalinity. Měření hustoty bylo potom provedeno v koloně s hustotním gradientem, přičemž hodnota hustoty je uváděna v grammech/cm³.

Index toku taveniny (MI).

Hodnota indexu toku taveniny byla zjiš-

řována pomocí metody ASTM D—1 238, podmínka E. Měření bylo provedeno při teplotě 190 °C, přičemž výsledky jsou uvedeny v gramech za 10 minut.

Index toku taveniny při vysokém zatížení (HLMI).

Hodnota indexu toku taveniny při vysokém zatížení byla zjišťována pomocí metody ASTM D—1 238, podmínka F. Hodnoty byly zjišťovány při desetinásobné hmotnosti, než jaká byla použita u stanovení indexu toku taveniny, viz výše uvedený test.

Poměr toků taveniny (MFR).

Tato hodnota je poměrem indexu toku taveniny při vysokém zatížení a indexu toku taveniny.

Produktivita

Při tomto stanovení se vzorek pryskyřicového produktu převede na popel a zjistí se hmotnostní procento popele. Vzhledem k tomu, že tento popel v podstatě tvoří katalyzátor, vypočítá se hodnota produktivity tak, že odpovídá kilogramům připraveného polymeru na kilogram celkově spotřebovaného katalyzátoru. Množství titanu, hořčíku a halogenidů v popelu se stanoví elementární analýzou.

Sypná hustota

Hodnota sypné hustoty se stanoví pomocí metody ASTM D—1 895, metoda B. Pryskyřice se nasype pomocí násypky o průměru 0,95 cm do odměrného válce o objemu 400 mililitrů, přičemž se nasype po rysky 400 mililitrů bez protřepávání a potom se zváží a zjistí hmotnost obsahu.

Průměrná velikost částic

Hodnota průměrné velikosti částic se zjistí z výsledků síťové analýzy, která se provede metodou ASTM D—1 921, metoda A, přičemž se použije vzorku o hmotnosti 500 gramů. Výpočty se provedou pomocí hmotností jednotlivých frakcí zadržených na sítích.

Podíl extrahovatelný v n-hexanu

V tomto případě se použije FDA test pro polyethylenový film určený pro aplikace, při kterých se tento film dostává do kontaktu s potravinami. Vzorek o ploše 1 290,32 cm² a o tloušťce 0,0381 milimetru ve formě filmu se rozřeže na pásy o rozměru 2,54 centimetru krát 15,24 centimetru a zváží se s přesností 0,1 miligramu. Tyto pásy se potom umístí do nádoby a extrahují se 300 ml n-hexanu při teplotě 50 ± 1 °C po dobu 2 hodin. Extrakt se potom dekantuje do zvážené Petriho kultivační misky. Po usušení

extraktu ve vakuovém exsikátoru se kultivační miska zváží s přesností na 0,1 mg. Extrahovatelný podíl, normalizovaný vzhledem k původní hmotnosti vzorku, se potom uvádí jako hmotnostní zlomek látek extrahovatelných n-hexanem.

Distribuce molekulových hmotností M_w/M_n

Při tomto stanovení se použije gelové permeační chromatografie, přičemž jako náplně kolony se použije styrogelu. Postupná velikost pórů náplně je 10⁶, 10⁴, 10³, 10² a 6 nm. Rozpouštědlem je perchlorethylen, teplota je 117 °C. Detekce se provádí infračerveným zářením při 3,45 μm.

Teplota tání (°C)

Teplota tání se stanovuje na vzorku fólie o tloušťce 0,127 až 0,152 mm za použití DuPontova diferenciálního termálního analyzátoru, Model 990. Vzorek se rychle zahřeje pod atmosférou dusíku na teplotu 150 °C, potom se udržuje za izotermických podmínek při této teplotě po dobu 5 minut, ochladí se rychlostí 10 °C · min⁻¹ na teplotu 50 °C a potom se opět zahřívá rychlostí 10 °C · min⁻¹, dokud se nedosáhne teploty měknutí.

Percentuální krystalinita

Krystalinita se stanoví metodou rentgenové difrakce za použití rentgenového difraktometru Norelco XRG—500 s K_α radiací mědi. Krystalinita se vypočítá z integrované intenzity (020) odrazu.

Sečný modul pružnosti v tahu při 1% deformaci

Tato hodnota se zjišťuje metodou podle ASTM D—633. Pásy fólie o rozměrech 254 × 12,7 mm se upnou mezi čelisti ve vzdálenosti 127 mm a deformují se oddalováním čelistí rychlostí 5 mm · min⁻¹. Nakreslí se křivka závislosti deformace na napětí. Sečný modul pružnosti v tahu při 1% deformaci je směrnici přímky vedené z počátku do bodu odpovídajícího 1% deformaci. Deformace se stanovuje podle polohy křížové hlavy. Provede se normalizace na průřez nedeformovaného vzorku a sečný modul pružnosti v tahu se vyjádří v kPa.

Pevnost v tahu a tažnost

Stanovení se provádějí podle metody ASTM D—633. Pásy fólie o rozměrech 25,4 × 127 mm se upnou mezi čelisti ve vzdálenosti 50,8 mm a deformují se oddalováním čelistí rychlostí 508 mm · min⁻¹. Pevnost v tahu je provozní napětí vyvinuté při přetržení. Tažnost se zjistí na základě sledování deformace vzorku fólie, na němž

jsou ve vzdálenosti 25,4 mm umístěny značky. Uvádí se v %.

Příklad 1

Impregnace nosičového materiálu prekursorem.

a) Podle tohoto provedení se postupuje tak, že se do dvanáctilitrové nádoby, která je opatřena mechanickým míchadlem, umístí 41,8 gramu bezvodého chloridu hořečnatého $MgCl_2$ (což odpovídá 0,439 molu) a 2,5 litru tetrahydrofuranu (THF). K této směsi se potom přidá 27,7 gramu chloridu titaničitého $TiCl_4$ (což odpovídá 0,146 molu), přičemž tento přídatek se provede po kapkách během intervalu 0,5 hodiny. Tato směs se potom zahřívá při teplotě 60 °C po dobu další 0,5 hodiny za účelem úplného rozpuštění materiálu.

Zvláště se 500 gramů oxidu křemičitého dehydratuje zahříváním při teplotě 600 °C, přičemž tento materiál se potom rozmíchá se 3 litry isopentanu. Tato suspenze se potom míchá, přičemž se k ní přidá během čtvrt hodinového intervalu 186 mililitrů roztoku triethylhliníku v hexanu o koncentraci 20 procent hmotnostních. Takto získaná výsledná směs se potom suší pod atmosférou dusíku při teplotě 60 °C po dobu asi 4 hodin, přičemž se získá suchý, sypký prášek, který obsahuje 5,5 procenta hmotnostního alkylhliníku.

Zpracovaný oxid křemičitý se potom přidá k roztoku, který byl připraven shora uvedeným postupem. Výsledná suspenze se potom míchá po dobu 0,25 hodiny a potom se suší pod atmosférou dusíku při teplotě 60 stupňů Celsia po dobu asi 4 hodin, přičemž se získá suchý, impregnovaný, sypký prášek.

b) V tomto provedení se opakuje postup jak byl uveden shora, přičemž se použije 29,0 gramů $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$ (což odpovídá 0,146 molu) místo $TiCl_4$.

Příklad 2

Příprava částečně aktivovaného prekursoru

a) Podle tohoto provedení se prekursor impregnovaný v oxidu křemičitém, připravený postupem podle shora uvedeného příkladu 1(a), zředí 3 litry bezvodého isopentanu a tato směs se potom míchá, přičemž se přidá roztok diethylaluminiumchloridu v bezvodém hexanu o koncentraci 20 procent hmotnostních během intervalu 0,25 hodin. Tento roztok diethylaluminiumchloridu se použije v množství dostačujícím k získání poměru 0,4 molu této sloučeniny na mol tetrahydrofuranu v tomto prekursoru. Po dokončení přídatku diethylaluminiumchloridu se pokračuje v míchání směsi další 0,25

hodiny až 0,5 hodiny, přičemž se přidá roztok tri-n-hexylhliníku v bezvodém hexanu o koncentraci 20 procent hmotnostních v množství, které dostačuje k dosažení poměru 0,6 molu této sloučeniny na mol tetrahydrofuranu v uvedeném prekursoru. Tato směs se potom suší pod atmosférou dusíku při teplotě v rozmezí 65 ± 10 °C po dobu v rozmezí asi 4 hodin, přičemž se získá suchý, sypký prášek. Tento materiál se potom skladuje až do okamžiku použití pod atmosférou suchého dusíku.

b) Prekursor impregnovaný v oxidu křemičitém se podle tohoto provedení připraví stejným způsobem jako bylo uvedeno v příkladu 1(b), přičemž částečně aktivuje diethylaluminiumchloridem a tri-n-hexylhliníkem, přičemž se použije stejného postupu jako v provedení 2(a), s tím rozdílem, že tri-n-hexylhliník se použije v množství dostatečném k vytvoření poměru 0,4 molů této sloučeniny na mol tetrahydrofuranu v uvedeném prekursoru.

c) Podle tohoto provedení se prekursor impregnovaný na oxidu křemičitém, připravený stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 1(b), částečně aktivuje diethylaluminiumchloridem a tri-n-hexylhliníkem, přičemž se použije stejného postupu, jako je uvedeno v příkladu 2(a), s tím rozdílem, že jednotlivé sloučeniny se použijí v množství potřebném k vytvoření poměru 0,3 moly této sloučeniny na mol tetrahydrofuranu v uvedeném prekursoru.

Příklady 3 — 4

Podle těchto příkladů se ethylen kopolymeruje 1-butenem za různých reakčních podmínek v reaktoru s fluidním ložem, který je obdobný zařízením popsáním v patentes Spojených států amerických č. 4 302 565 a 4 302 566. Tento polymerizační reaktor měl spodní část vysokou 3,05 metru, přičemž tato část měla průměr 34,29 centimetru, a horní část byla vysoká 4,88 metru a její průměr byl 59,69 centimetru.

Při provádění každé polymerizační reakce, byl prekursor impregnovaný v oxidu křemičitém, připravený postupem podle příkladu (1a), a částečně aktivovaný postupem podle příkladu 2(a), zaváděn do polymerizačního reaktoru společně s roztokem triethylhliníku v isopentanu o koncentraci 5 procent, přičemž cílem tohoto opatření bylo získat úplně aktivovaný katalyzátor v uvedeném reaktoru, přičemž molární poměr v tomto katalyzátoru by odpovídal poměru hliníku : titanu v rozmezí od 15 : 1 do 55 : 1.

V následující tabulce č. 2 jsou souhrnně uvedeny použité reakční podmínky při každém polymerizačním postupu, dále vlastnosti polymerů, získaných při těchto polymerizačních postupech, a produktivita kataly-

tického systému, který byl použit v jednotlivých případech, která je vyjádřena obsa-

hem zbytkového titanu v získaných kopolymerech.

Tabulka 2

	Příklad	
	3	4
Polymerizační podmínky:		
Teplota (°C)	55	55
Tlak (kPa)	2 068	2 068
Rychlost plynu (m/s)	0,67	0,67
Prostorový časový výtěžek (kg/h/m ³)	84,9	72,1
Molární poměr buten/ethylen	0,75	0,91
Molární poměr vodík/ethylen	0,25	0,21
Mol. % dusíku v reakční směsi	41	52
Mol. % vodíku v reakční směsi	6,4	4,7
Molární poměr hliník : titan ve zcela aktivovaném katalyzátoru	50	46
Vlastnosti polymeru:		
Hustota (g/cm ³)	0,900	0,898
Index toku taveniny (g/10 minut)	1,2	1,2
Index toku taveniny při vysokém zatížení (g/10 minut)	33,3	36,7
Poměr indexů toků taveniny	27,5	30,8
Sypná hustota (kg/m ³)	328,38	391,15
Průměrná velikost částic (cm)	0,076	0,076
Podíl extrahovatelný v n-hexanu (%)	9,8	14,3
Distribuce molekulových hmotností, M _w /M _n	4,8	4,4
Teplota tání (°C)	120,8	117,4
Krystalinita (%)	32,4	19,0
Vlastnosti polymeru:		
Sečný modul pružnosti v tahu při 1% deformaci (kPa)	90 738	69 047
Pevnost v tahu (kPa)	19 906	16 720
Tažnost (%)	1 009	918
Produktivita:		
Obsah titanu v kopolymeru (ppm)	4,6	0,1

Když se reakční teplota v příkladu 4 zvýší na 65 °C, nastane ucpání reaktoru aglomerovanými částicemi, takže je nutno polymeraci zastavit.

Příklady 5 až 6

Ethylen se kopolymeruje s propylenem

za různých reakčních podmínek, přičemž se používá stejného reaktoru s fluidním ložem a stejného katalytického systému, jako v příkladech 3 až 4.

V tabulce 3 jsou shrnuty reakční podmínky použité při každé polymeraci a vlastnosti polymerů získaných při těchto polymeracích.

Tabulka 3

	5	Příklad	6
Polymerizační podmínky:			
Teplota (°C)	58		57
Tlak (kPa)	2 068		2 068
Rychlost plynu (m/s)	0,58		0,58
Prostorový časový výtěžek (kg/h/m ³)	70,48		44,85
Molární poměr propylen/ethylen	1,0		1,5
Molární poměr vodík/ethylen	0,18		0,24
Mol. % dusíku v reakční směsi	39		46
Mol. % vodíku v reakční směsi	5,1		4,8
Molární poměr hliník : titan ve zcela aktivovaném katalyzátoru	—		17
Vlastnosti polymeru:			
Hustota (g/cm ³)	0,899		0,898
Index toku taveniny (g/10 minut)	1,1		1,1
Index toku taveniny při vysokém zatížení (g/10 minut)	39,0		—
Poměr indexů toku taveniny	31,4		—
Sypná hustota (kg/m ³)	349,20		291,54
Průměrná velikost částic (cm)	0,05		0,076
Počet extrahovatelný v n-hexanu (%)	9,3		15,1
Distribuce molekulových hmotností M _w /M _n	4,3		4,2
Teplota tání (°C)	114,8		104,4
Krystalinita (%)	16,0		18,3
Vlastnosti polymeru:			
Sečný modul pružnosti v tahu při 1% deformaci (kPa)	99 591		57 217
Pevnost v tahu (kPa)	13 225		9 653
Tažnost (%)	927		973

Jestliže se pracuje za v podstatě stejných podmínek jako v příkladu 6, ale použije se reakční směsi, která obsahuje 36 % molárního dusíku a reakční teplota je 65 °C, potom dojde k ucpání reaktoru aglomerovanými částicemi a je nutno zastavit polymeraci.

Příklady 7 až 8

Ethylen se kopolymeruje s propylenem za různých reakčních podmínek, přičemž se používá stejného reaktoru s fluidním ložem jako v příkladech 3 až 4.

Při provádění obou polymerací se prekursor napuštěný v oxidu křemičitém, při-

pravený postupem podle příkladu 1(b) a částečně aktivovaný postupem podle příkladu 2(b), zavede do polymerizačního reaktoru společně s roztokem triethylhliníku v isopentanu o koncentraci 5 procent, za účelem dosažení úplné aktivace katalyzátoru v uvedeném reaktoru, přičemž molární poměr hliník : titan se pohybuje v rozmezí od 40 : 1 do 55 : 1.

V následující tabulce č. 4 jsou souhrnně uvedeny použité reakční podmínky při provádění každé polymerizační reakce, dále vlastnosti takto získaných polymerů a produktivita katalytického systému, vyjádřená v obsahu zbytkového titanu v získaném kopolymeru.

Tabulka 4

	7	Příklad	8
Polymerizační podmínky:			
Teplota (°C)	55		35
Tlak (kPa)	2 068		2 068
Rychlost plynu (m/s)	0,70		0,70
Prostorový časový výtěžek (kg/h/m ³)	72,08		76,89
Molární poměr propylen/ /ethylen	1,1		1,0
Molární poměr vodík/ /ethylen	0,14		0,21
Mol. % dusíku v reakční směsi	52,5		63
Mol. % vodíku v reakční směsi	3,0		3,5
Molární poměr hliník : titan ve zcela aktivovaném katalyzátoru	50		51
Vlastnosti polymeru:			
Hustota (g/cm ³)	0,895		0,885
Index toku taveniny (g/10 minut)	1,6		0,9
Index toku taveniny při vysokém zatížení (g/10 minut)	52,6		32,9
Poměr indexů toku taveniny	32,9		36,6
Sypná hustota (kg/m ³)	285,13		387,65
Průměrná velikost částic (cm)	0,152		0,102
Podíl extrahovatelný v n-hexanu (%)	23,2		28,9
Teplota tání (°C)	77,7		—
Krystalinita (%)	17,2		—
Vlastnosti polymeru:			
Sečný modul pružnosti v tahu při 1% deformaci (kPa)	29 662		24 346
Pevnost v tahu (kPa)	3 095		5 900
Tažnost (%)	456		870
Produktivita:			
Obsah titanu v kopolymeru (ppm)	4,6		5,9

Ethylen by nebylo možno kopolymerovat s butenem za podmínek uvedených v příkladu 8. Důvod spočívá v tom, že rosný bod reakční směsi by převyšoval teplotu lože.

V případě, že se poměr propylenu k ethylenu v příkladu 8 zvýší na 1,9, dojde k ucpání reaktoru aglomerovanými částicemi, takže je nutno polymeraci zastavit.

Příklad 9

Ethylen se kopolymeruje s propylenem a ethylidenbornobenem ve stejném reaktoru s fluidním ložem, jakého bylo použito v příkladech 3 až 4.

Prekursor napuštěný v oxidu křemičitém, připravený postupem podle příkladu 1b a částečně aktivovaný postupem podle příkladu 2c se zavede do polymeračního reaktoru společně s roztokem triethylhliníku v isopentanu o koncentraci 5 %, aby se v reaktoru získal plně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem hliníku k titanu 24 : 1.

Reakční podmínky použité při provádění této polymerace a rovněž vlastnosti polymeru získaného tímto polymeračním postupem jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tabulka 5

Příklad 9

* Polymerizační podmínky:

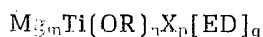
Teplota (°C)	50
Tlak (kPa)	2 075
Rychlost plynu (m/s)	0,457
Prostorový časový výtěžek (kg/h/m ³)	24,03
Molový poměr propylen/ethylen	0,91
Molový poměr vodík/ethylen	0,23
Mol. % dusíku v reakční směsi	55,7
Mol. % vodíku v reakční směsi	4,7
Mol. % ethylidennorbornenu v reakční směsi	4,3

Vlastnosti polymeru:

Hustota (g/cm ³)	0,902
Obsah ethylidennorbornenu (mol. %)	2,3
Index toku taveniny (g/10 minut)	2,0
Index toku taveniny při vysokém zatížení (g/10 minut)	74
Poměr indexů toku taveniny	37
Sypná hustota (kg/m ³)	310,76
Průměrná velikost částic (cm)	0,05
Sečný modul pružnosti v tahu, při 1% deformaci (kPa)	93 772
Pevnost v tahu (kPa)	5 026
Tažnost (%)	948

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuální přípravy kopolymerů ethylenu a vyšších alfa-olefinů se 3 až 8 atomy uhlíku, jejichž hustota je nižší než 0,91 g . cm⁻³ a hodnota sečného modulu pružnosti v tahu při 1% deformaci nižší než 140 000 kPa, přičemž tyto kopolymery obsahují molárně nejvýše 94 % zapolymerovaného ethylenu a alespoň 6 % zapolymerovaných alfa-olefinů, postupem ve fluidním loži, při kterém nedochází k aglomeraci částic, tak, že se plynná směs obsahující ethylen a alespoň jeden vyšší alfa-olefin kontinuálně uvádí do styku v reakční zóně s fluidním ložem při teplotě v rozmezí od 10 do 80 °C a za tlaku nejvýše 7 000 kPa s částicemi katalytického systému, který zahrnuje prekursor obecného vzorce



kde

R představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku nebo zbytek obecného vzorce —COR', kde R' představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

X představuje substituent zvolený ze souboru zahrnujícího chlor, brom, jód a jejich směsi,

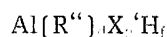
ED představuje organickou elektrondonnou sloučeninu zvolenou ze souboru zahrnujícího alkylestery alifatických a aromatických kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony,

m představuje číslo s hodnotou 0,5 až 56,

n představuje číslo s hodnotou 0, 1 nebo 2,

p představuje číslo s hodnotou 2 až 116 a

q představuje číslo s hodnotou 2 až 85, přičemž tento prekursor je zředěn inertním nosičem a úplně aktivován organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce —OR''',

R'' a R''' představují nasycené uhlovodíkové zbytky obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

e představuje číslo s hodnotou od 0 do 1,5,

f představuje číslo s hodnotou 0 nebo 1, přičemž platí, že součet d + e + f má hodnotu

notu 3, přičemž aktivační sloučeniny se použije v takovém množství, že celkový molární poměr hliníku k titanu v reakční zóně leží v rozmezí od 10 : 1 do 400 : 1, vyznačující se tím, že molární poměr ethylenu k alfa-olefinu se 3 až 8 atomy uhlíku v plynné monomerní směsi uváděné do polymerace leží v rozmezí od 0,35 : 1 do 8,0 : 1 a plynná monomerní směs obsahuje molárně alespoň 25 % alespoň jednoho ředicího plynu zvoleného ze souboru zahrnujícího inertní plyny a vodík.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že plynná monomerní směs obsahuje molárně 33 až 95 % ředicího plynu a vyšší alfa-olefin a ethylen jsou v této směsi přítomny v molárním poměru vyššího alfa-olefinu k ethylenu v rozmezí od 0,6 : 1 do 7,0 : 1.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že plynná monomerní směs obsahuje jako inertní plyn dusík.

1 list výkresů

