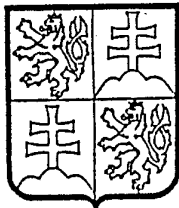


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 146

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 305-90.Q

(22) Přihlášeno : 27 10 88

(30) Prioritní data : 29 10 87 - US - 87/114040

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 08 F 4/20

C 08 F 10/02

(40) Zveřejněno : 11 04 91

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(73) Majitel patentu : UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, CONNECTICUT (US)

(72) Původce vynálezu : SAMUELS SARI-BETH, EDISON, NEW JERSEY,
KAROL FREDERICK JOHN, BELLE MEAD, NEW JERSEY (US)

(54) Název vynálezu : Kombinovaný katalytický systém pro výrobu polyethylenu se
širokým a/nebo bimodálním rozdělením molekulových hmotností

(57) Anotace :
Kombinovaný katalytický systém obsahuje reakční produkt halogenidu vanadu, modifikátoru a elektronového donoru, což je první složka tohoto systému, druhou složkou je buďto komplexní sloučenina zirkonia nebo oxysloučenina vanadu, třetí složkou je aluminiumuhlovodíkový katalyzátor a čtvrtou složkou je halogenuhlovodíkový promotor. Tento katalytický systém je zejména vhodný k polymeraci ethylenu.

Vynález se týká kombinovaného katalytického systému, který je zejména vhodný pro výrobu polyethylenu se širokým a/nebo bimodálním rozdělením molekulových hmotností.

Při mnoha z četných aplikací polyethylenu jsou velmi důležitými vlastnostmi tohoto materiálu takové charakteristiky jako houževnatost, pevnost a odolnost proti praskání pod napětím. Tyto vlastnosti polyethylenu se zlepšují jestliže je tímto polyethylenem materiál o vysoké molekulové hmotnosti. Ovšem je třeba uvést, že s tím jak se zvyšuje molekulová hmotnost tohoto polymeru se obvykle zhoršuje zpracovatelnost tohoto polymeru. Jestliže se ovšem připraví polymer se širokým nebo bimodálním rozdělením molekulových hmotností, zachovávají se vlastnosti typické pro polymery s velkou molekulovou hmotností, přičemž se současně zlepšuje zpracovatelnost tohoto materiálu, zejména zpracovatelnost technologií vytlačování. Toto bimodální rozdělení molekulových hmotností je možno vysvětlit následujícím způsobem. U běžné křivky znázorňující rozdělení molekulových hmotností /zjištěné gelovou permeační chromatografickou metodou/, která udává závislost koncentrací řetězců o specifických molekulových hmotnostech na logaritmu molekulové hmotnosti, zjištěné multimodální rozdělení molekulové hmotnosti může vykazovat přinejmenším dvě maxima, přičemž tato dvě maxima jsou charakteristickým znakem bimodálního rozdělení. Tato maxima nemusí mít stejnou velikost nebo nemusí být daleko od sebe.

Pro výrobu polyethylenových polymerů s bimodálním rozdělením molekulových hmotností byly vyvinuty tři hlavní metody. První metoda spočívá ve smíchávání produktů z reaktorů nebo mísení v tavenině, přičemž nevýhody této metody spočívají v tom, že je zapotřebí provést úplnou homogenizaci materiálu a s tím souvisí vysoká nákladnost této metody. Druhá metoda spočívá v použití vícestupňových reaktorů, z čehož ovšem vyplývá i nižší účinnost postupu a rovněž i vyšší nákladnost na provedení tohoto postupu. Třetí metoda, která představuje nejvhodnější metodu pro výrobu polyethylenových polymerů s bimodálním rozdělením molekulových hmotností spočívá v tom, že se polyethylen se širokou nebo bimodální strukturou vyrábí přímo v jediném reaktoru za použití jediného katalyzátoru nebo katalytického systému. Při tomto postupu se vyrobí polymerní složky se systémem rozdělení molekulové hmotnosti současně in situ, čímž vznikne směs polymerních částic s jednotnou strukturou.

Cílem uvedeného vynálezu je navrhnout kombinovaný katalytický systém, který by byl vhodný pro výrobu polyethylenových polymerů se širokým a/nebo bimodálním rozdělením molekulových hmotností, přičemž při použití tohoto katalyzátoru by bylo možno tento proces provést v jediném reaktoru.

Podstata kombinovaného katalytického systému pro výrobu polyethylenu se širokým a/nebo bimodálním rozdělením molekulových hmotností, podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že obsahuje

/a/ reakční produkt halogenidu vanadu obecného vzorce:



ve kterém znamená X chlor, brom nebo jod, přičemž zbytky X mohou být stejné nebo rozdílné,

dále modifikátoru obecného vzorce:



ve kterém má X již shora uvedený význam,

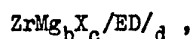
R je alkylový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, přičemž tyto zbytky R mohou být stejné nebo rozdílné, a

a je 0, 1 nebo 2,

a elektronového donoru, kterým je kapalná Lewisova báze, ve které jsou halogenid vanadu a modifikátor rozpustné,

/b/ jednu z následujících látek:

komplexní sloučeninu zirkonu obecného vzorce:



ve kterém má X již shora uvedený význam,

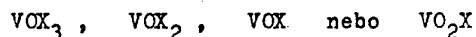
ED je elektronový donor, přičemž tímto donorem je kapalná Lewisova báze, ve které jsou prekurzory uvedeného komplexu rozpustné,

b je číslo od 1 do 3 ,

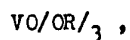
c je kladné číslo, které je stejné nebo menší než $4 + 2b$, a

d je číslo od 4 do 10 ,

nebo oxysloučeninu vanadu obecného vzorce :



ve kterých má X již shora uvedený význam, nebo

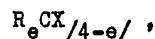


ve kterém znamená R jednovazný uhlovodíkový zbytek obsahující 2 až 10 atomů uhlíku a tyto zbytky mohou být stejné nebo rozdílné,

přičemž uvedená oxysloučenina vanadu a halogenid vanadu jsou nanášeny na nosičovém materiálu,

/c/ aluminiumuhlovodíkový kokatalyzátor, a

/d/ halogenuhlovodíkový promotor obecného vzorce :



ve kterém znamená R vodík nebo nesubstituovanou nebo halogenem substituovanou alkylou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, přičemž tyto zbytky R mohou být stejné nebo rozdílné,

X je chlor, brom, jod nebo fluor

a každý z těchto zbytků může být stejný nebo rozdílný, a

e je 0, 1 nebo 2 ,

s tou podmínkou, že jestliže není přítomen fluor potom e je 2.

Ve výhodném provedení kombinovaného katalytického systému podle vynálezu jsou uvedeným elektronovým donorem alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ketony, alifatické aminy, alifatické alkoholy, alkylethery a cykloalkylethery nebo směsi těchto látek, přičemž každý z těchto elektronových donorů

obsahuje 2 až 20 atomů uhlíku.

Složkou b/ uvedeného kombinovaného katalytického systému podle vynálezu je ve výhodném provedení komplexní sloučenina zirkonia, nejvýhodněji komplexní sloučenina zirkonia a tetrahydrofuranu ZrMg_2Cl_8 . /tetrahydrofuran/.

Složkou b/ uvedeného kombinovaného katalytického systému podle vynálezu může být rovněž výhodně oxysloučenina vanadu, nejvýhodněji VOCl_3 .

Složkou a/ uvedeného kombinovaného katalytického systému podle vynálezu může být ve výhodném provedení reakční produkt chloridu vanaditého, diethylaluminiumchloridu a tetrahydrofuranu, přičemž je tento produkt nanesen impregnováním na nosičovém materiálu, kterým je oxid křemičitý.

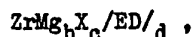
Výhody kombinovaného katalytického systému podle uvedeného vynálezu spočívají v tom, že tento systém představuje směs dvou nebo více katalytických složek, přičemž každá z těchto složek má rozdílnou odezvu na vodík. Jestliže je rozdíl v odezvě na vodík mezi těmito dvěma katalytickými složkami velmi značný, potom má polymer připravený za použití tohoto kombinovaného katalytického systému bimodální rozdělení molekulové hmotnosti. Jestliže je rozdíl o odezvě na vodík mezi těmito dvěma katalytickými složkami veliký, ale není dostatečný k vyrobení produktu s bimodálním rozdělením molekulové hmotnosti, potom se za použití tohoto kombinovaného katalytického systému podle vynálezu připraví produkt s vysokou koncentrací polymerních řetězců s molekulovou hmotností nad 500 000, což je typickým znakem pro produkt se širokým rozdělením molekulové hmotnosti a o podobném indexu toku taveniny.

Další výhody tohoto kombinovaného katalytického systému podle vynálezu spočívají v tom, že se velice snadno připraví, přičemž se použije běžných metod a zařízení. Tyto katalyzátory projevují vynikající aktivitu, odezvu na vodík a odezvu na komonomer. Těchto výsledků se dosáhne v důsledku použití katalyzátorů se složkami o různé aktivitě, které mají různou odezvu na přenos řetězce a/nebo odezvu na komonomer.

Pokud se týče jednotlivých složek kombinovaného katalytického systému podle uvedeného vynálezu je možno uvést, že reakční produkt halogenidu vanadu, modifikátoru a elektronového donoru, který je v tomto textu označován jako složka a/ katalytického systému, a způsob přípravy tohoto produktu je uveden v patentu Spojených států amerických č. 4 508 842, který byl publikován 2.dubna 1985. Oxysloučeniny vanadu, které mají obecný vzorec VOX_3 , VOX_2 , VOX nebo VO_2X jsou popisovány v publikaci: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 3.vydání, John Willey and Sons, New York, Volume 23, str. 692 a 693 pod oxyhalogenidy vanadu.

Jak již bylo uvedeno, substituentem X může být buďto chlor, brom nebo jod. Uvedené substituenty X mohou být rovněž buďto stejné nebo rozdílné. Ve výhodném provedení se používá jako substituentu X chloru. Uvedenou oxysloučeninou vanadu obecného vzorce VO/OR_3 je organický vanadičnan nebo vanadičnanový ester, který je možno připravit postupy uvedenými v patentu Spojených států amerických č. 4 014 912, který byl publikován 29.března 1977.

Komplexní sloučenina zirkonu, která je v tomto textu označována jako složka b/ , viz výše, a postup přípravy této komplexní sloučeniny je uveden v patentu Spojených států amerických č. 4 124 532, který byl publikován 7. listopadu 1978. Tato komplexní sloučenina má obecný vzorec:



ve kterém znamená X chlor, brom nebo jod, přičemž uvedené substituenty X mohou

být stejné nebo rozdílné,

ED představuje elektronový donor, přičemž tímto donorem je kapalná Lewi-
sova báze, ve které jsou prekurzory uvedené komplexní sloučeniny rozpustné,

b je číslo od 1 do 3,

c je kladné číslo stejné nebo menší než $4 + 2b$, a

d je číslo od 4 do 10,

přičemž vhodnými sloučeninami zirkonu, které je možno výhodně použít jako prekurzo-
rů pro komplexní sloučeninu zirkonu, jsou halogenidy zirkoničité a chlorid zirkoni-
tý. Sloučeniny hořčíku, které jsou použitelné jako prekurzory, jsou sloučeniny
obecného vzorce MgX_2 , ve kterém má X již shora uvedený význam. Jako příklad
vhodných sloučenin tohoto druhu je možno uvést chlorid hořečnatý $MgCl_2$, bromid
hořečnatý $MgBr_2$ a jodid hořečnatý MgI_2 . Ve výhodném provedení se používá bez-
vodého chloridu hořečnatého $MgCl_2$.

Elektronovými donory, které jsou použity v kombinovaném katalytickém systému
podle vynálezu, jsou organické sloučeniny, které jsou kaplné při teplotách v rozme-
zí od asi $0^\circ C$ do asi $200^\circ C$. Tyto sloučeniny jsou rovněž známy pod označením Lewi-
sovy báze. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu jsou zirkoniové, hořečna-
té a vanadiové prekurzory rozpustné v tomto elektronovém donoru.

Tyto elektronové donory je možno vybrat ze skupiny látek zahrnujících alkyl-
estery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ketony, ali-
fatické aminy, alifatické alkoholy, alkylethery a cykloalkylethery, a směsi těchto
látek, přičemž každý z těchto elektronových donorů obsahuje 2 až 20 atomů uhlíku.
Ze skupiny těchto elektronových donorů se ve výhodném provedení podle vynálezu
používá alkyletherů a cykloalkyletherů, které obsahují 2 až 20 atomů uhlíku, dále
dialkylketonů, diarylketonů a alkylarylketonů obsahujících 3 až 20 atomů uhlíku,
a alkylesterů, alkoxyesterů a alkylalkoxyesterů odvozených od alkyl a aryl karboxy-
lových kyselin, které obsahují 2 až 20 atomů uhlíku. V nejvýhodnějším provedení
podle uvedeného vynálezu se jako elektronového donoru používá tetrahydrofuranu.
Jako další příklad vhodných elektronových donorů je možno uvést mravenčan methylna-
tý, acetát ethylnatý, acetát butylnatý, ethylether, dioxan, di-n-propylether, dibu-
tylether, mravenčan ethylnatý, acetát methylnatý, ethylenisát, ethylenuhlíčan,
tetrahydrofuran a ethylpropionát.

Sloučeniny vanadu, které jsou pro uvedený vynález nejzajímavější, jsou halo-
genidy vanadité, přičemž uvedeným halogenem je chlor, brom, jod nebo směs těchto
halogenů. Jako příklad těchto halogenidů je možno uvést VCl_3 , VBr_3 a VI_3 . Jako
příklad oxyhalogenidů vanadu je možno uvést $VOCl_3$, $VOCl_2$, $VOCl$ a VO_2Cl . Jako pří-
klad organických vanadičnanů je možno uvést triisobutylvanadičnan, tri-n-butylva-
nadičnan, tri-2-ethylhexylvanadičnan a triethylvanadičnan. Tyto sloučeniny vanadu
mohou být v oxidačním stavu +3, +4 nebo +5, přičemž obsahují 6 až 30 atomů uhlíku.

Výše uvedený modifikátor má obecný vzorec



ve kterém znamená X chlor, brom nebo jod, přičemž tyto substituenty X mohou být
stejné nebo rozdílné,

R je alkylový zbytek, který obsahuje 1 až 14 atomů uhlíku, při-
čemž tyto substituenty R mohou být stejné nebo rozdílné, a

a je 0, 1 nebo 2.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se jako modifikátorů používá alkylaluminiumchloridů a alkylaluminiumdichloridů, ve kterých každý z alkylových částí obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, a chloridu boritého. Zvláště výhodným modifikátorem pro účely uvedeného vynálezu je diethylaluminiumchlorid. Podle vynálezu se používá asi 0,1 až asi 10 molů modifikátoru na mol elektronového donoru, a ve výhodném provedení podle vynálezu se používá asi 0,2 až asi 2,5 molu modifikátoru na mol elektronového donoru. V případě, že je tento modifikátor použit předpokládá se, že tvoří část komplexní sloučeniny titanu a/nebo komplexní sloučeniny vanadu.

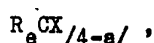
Uvedená aluminiumuhlovodíková sloučenina jako kokatalyzátor je reprezentována obecným vzorcem:



příčemž uvedeným substituentem R je alkylová skupina, cykloalkylová skupina, arylová skupina nebo vodíkový zbytek, a přinejmenším jeden substituent R je uhlovodíkový zbytek. Dva nebo tři substituenty R mohou být navzájem spojeny a tvořit cyklický zbytek, přičemž vzniká heterocyklická struktura. Uvedené substituenty R mohou být stejné nebo rozdílné. Každý z těchto uhlovodíkových zbytků R obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu obsahuje tento zbytek 1 až 10 atomů uhlíku. Dále je třeba uvést, že každý z těchto uvedených alkylových zbytků může mít přímý nebo rozvětvený řetězec, přičemž tento uhlovodíkový zbytek může představovat kombinovaný zbytek, to znamená zbytek, který může obsahovat alkylové skupiny, arylové skupiny a/nebo cykloalkylové skupiny. Jako příklad vhodných zbytků je možno uvést následující skupiny: methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, butylová skupina, isobutylová skupina, terciární butylová skupina, pentylová skupina, neopentylová skupina, hexylová skupina, 2-methylpentylová skupina, heptylová skupina, oktylová skupina, isooktylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, 5,5-dimethylhexylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, isodecylová skupina, undecylová skupina, dodecylová skupina, fenylová skupina, fenethylová skupina, methyloxyfenylová skupina, benzylová skupina, totylová skupina, xyllová skupina, naftylová skupina, naftalová skupina, methylnaftylová skupina, cyklohexylová skupina, cykloheptylová skupina a cyklooktylová skupina.

Jako příklad aluminiumuhlovodíkových sloučenin je možno uvést následující sloučeniny: triisobutylaluminium, trihexylaluminium, di-isobutylaluminiumhydrid, dihexylaluminiumhydrid, isobutylaluminiumhydrid, hexylaluminiumdihydrid, di-isobutylhexylaluminium, isobutyldihexylaluminium, trimethylaluminium, triethylaluminium, tripropylaluminium, triisopropylaluminium, tri-n-butylaluminium, trioktylaluminium, tri-decylaluminium, tridodecylaluminium, tribenzylaluminium, trifenylaluminium, trinaftylaluminium a tritolylaluminium. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se jako aluminiumuhlovodíkových sloučenin používá triethylaluminia, triisobutylaluminia, trihexylaluminia, hydridu di-isobutylaluminia a hydridu dihexylaluminia.

Uvedený halogenuhlovodíkový promotor má obecný vzorec



ve kterém znamená R vodík nebo nesubstituovanou alkylovou skupinu nebo alkylovou skupinu substituovanou halogenem, přičemž tato alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, a tyto substituenty R mohou být stejné nebo rozdílné,

X je chlor, brom, jod nebo fluor, přičemž tyto substituenty X mohou být stejné nebo rozdílné, a

e je 0, 1 nebo 2 ,

s tou podmínkou, že v případě, že není přítomen žádný fluor, potom hodnota e je 2. Ve výhodném provedení podle vynálezu se jako halogenuhlovodíkových promotorů používá CH_2Cl_2 , CFCI_3 , CH_2BrCl a $\text{ClCF}_2\text{CCl}_3$, ze kterých jsou nejvýhodnější difluortetrachlorethan a methyldichlorid.

V případě určitých aplikací je možno použít i směsí různých složek kombinovaného katalytického systému podle vynálezu.

Komplexní sloučeniny na bázi vanadu nebo sloučeniny výše uvedené jsou nanášeny na nosičovém materiálu. Ve výhodném provedení se jako nosičového materiálu používá oxidu křemičitého. Dalšími anorganickými oxidy, které se používají jako nosičové materiály jsou fosforečnan hlinitý, oxid hlinitý, směsi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, oxid křemičitý modifikovaný organohlinitou sloučeninou, jako je například triethylaluminium, a oxid křemičitý modifikovaný diethylzinkem. Typickými nosičovými materiály jsou pevné, částicovité pórézní materiály, které jsou v podstatě inertní vzhledem k probíhající polymeraci. Tyto nosičové materiály se používají ve formě suchých prášků, přičemž průměrná velikost částic v těchto prášcích je v rozmezí od asi 10 do asi 250 mikrometrů a ve výhodném provedení je tato průměrná velikost částic v rozmezí od asi 30 do asi 100 mikrometrů. Povrchová plocha je přinejmenším asi 3 čtvereční metry na gram a ve výhodném provedení přinejmenším asi 50 čtverečních metrů na gram. Velikost pórů je přinejmenším 8 nm a ve výhodném provedení je tato velikost pórů přinejmenším asi 10 nm. V obvyklém provedení je použité množství nosičového materiálu takové, aby bylo dosaženo poměru asi 0,05 milimolu až asi 0,5 milimolu vanadu na gram nosičového materiálu a ve výhodném provedení asi 0,2 milimolu vanadu až asi 0,5 milimolu vanadu na gram nosičového materiálu. Nanášení výše uvedených katalyzátorů impregnováním, například na oxid křemičitý, se provede smícháním uvedených komplexních sloučenin se silikagelem v rozpouštědle, které představuje elektronový donor, přičemž potom následuje odstranění uvedeného rozpouštědla za sníženého tlaku. Halogenid vanadu a oxysloučenina vanadu mohou sdílet společný nosičový materiál. Katalyzátor na bázi zirkonu není v obvyklém provedení nanášen na nosičovém materiálu, ovšem v případě potřeby je možno použít i katalyzátoru na bázi zirkonu nanášeném na nosičovém materiálu.

Při aplikaci kombinovaného katalytického systému podle uvedeného vynálezu mohou být katalytické prekurzory přidávány do polymerizačního reaktoru buďto odděleně nebo mohou být za sucha smíchány ještě před přidáním do uvedeného reaktoru. Předběžné smíchání těchto katalytických prekurzorů vně reaktoru je možno provést fyzikálním smícháním katalyzátorových prekurzorů v inertní atmosféře.

Modifikátor, kokatalyzátor a promotor mohou být spojovány s těmito komplexními sloučeninami buďto před provedením polymerizační reakce nebo během provádění této polymerizační reakce. Uvedený modifikátor se obvykle zavádí do uvedené komplexní sloučeniny vanadu, tzn. složky a/ , před spojením uvedené komplexní sloučeniny vanadu s kombinovaným katalytickým systémem. Kokatalyzátor a promotor se ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu přidávají odděleně jako samostatné složky nebo ve formě roztoků v inertním rozpouštědle, kterým je například isopentan, přičemž toto uvádění do polymerizační reakce se provádí současně se zaváděním proudu ethylenu do polymerace.

Polymerace ethylenu v přítomnosti kombinovaného katalytického systému podle uvedeného vynálezu může být provedena jako suspenzní polymerace nebo jako polymerace v plynné fázi, přičemž se použije obvyklých metod a zařízení. Hustota vyráběného ethylenového kopolymeru se může pohybovat ve velmi širokých mezích, což závisí na množství alfa-olefinového komonomeru, který je přiváděn do reakce, a na jednotlivém

použitém komonomeru. Čím je vyšší obsah alfa-olefinového komonomeru v molových procentech, tím je nižší hustota. Ve výhodném provedení se používají alfa-olefiny, které obsahují 3 až 10 atomů uhlíku. Výhodnými alfa-olefiny jsou podle uvedeného vynálezu 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten. Molový poměr komonomeru k ethylenu je obvykle v rozmezí od asi 0,001 do asi 0,5 molu komonomeru na mol ethyleny.

Při použití více než jednoho reaktoru, přičemž tyto reaktory jsou zapojeny do série, se zvyšuje bimodální rozdělení molekulové hmotnosti.

Při provádění těchto polymerizačních reakcí je možno k zakončování polymerního řetězce použít činidla představujícího přenášec řetězce, jako je například vodík nebo diethylzinek. V obvyklém provedení je poměr vodíku k ethyleny v rozmezí od asi 0,001 molu vodíku na asi 2,0 moly ethyleny.

Při použití kombinovaného katalytického systému podle uvedeného vynálezu v jediném reaktoru nebo v serii reaktorů je možno dosáhnout úplné požadované úpravy rozdělení molekulové hmotnosti produkovaného polymeru tak, jak to vyžaduje aplikace tohoto produktu. Tím, že se provede modifikace rozdělení molekulové hmotnosti u jednoho produktu se dosáhne toho, že se dokonale zhomogenizují různé polymerní částice, čímž není zapotřebí provádět velice nákladné dodatečné mísení v mísicím zařízení zařazeném za polymerním reaktorem. Dokonalým zhomogenizováním se dosáhne jednotné struktury, čímž se zároveň dosáhne optimálních vlastností získaného produktu, to znamená, že se například netvoří gely.

Kombinovaný katalytický systém podle uvedeného vynálezu bude v dalším ilustrován pomocí příkladů provedení, přičemž v těchto příkladech bude rovněž ilustrováno použití tohoto katalytického systému pro polymeraci ethyleny s dosaženými výsledky této aplikace.

Příklady 1 až 4

/I/ Komplexní sloučenina zirkonu, která byla použita v těchto příkladech, byla připravena postupem, který je uveden v patentu Spojených států amerických č. 4 124 532. Podle tohoto postupu přípravy bylo do 200 mililitrové nádoby, která byla vybavena mechanickým míchadlem, umístěno 2,7 gramu (což odpovídá 28 milimolům/ bezvodého chloridu hořečnatého $MgCl_2$ a 125 mililitrů tetrahydrofuranu. K této směsi bylo potom přidáno 3,25 gramu chloridu zirkoničitého /což odpovídá 14 milimolům/, přičemž tento přírůstek byl uskutečněn během intervalu 30 minut za míchání. Během tohoto časového intervalu byla tato směs zahřívána na teplotu 60 °C za účelem úplného rozpuštění všech látek. Tímto způsobem byla získána bílá sraženina. Takto získaným katalyzátorem byla látka, ve které atomový poměr hořčíku k zirkonu byl 2 : 1, atomový poměr zirkonu ke chloru byl 1 : 8 a molární poměr tetrahydrofuranu k zirkonu byl větší nebo odpovídal poměru 1 : 1.

/II/ Komplexní sloučenina halogenidu vanaditého použitá v těchto příkladech, byla připravena postupem uvedeným v patentu Spojených států amerických č. 4 508 842. Podle tohoto postupu bylo do nádoby, ve které byly umístěny 4 litry bezvodého tetrahydrofuranu, vloženo 34 gramů chloridu vanaditého VCl_3 /což odpovídá 0,216 molu/. Tato směs byla potom promíchávána po dobu 5 hodin při teplotě 65 °C pod atmosférou dusíku, dokud se chlorid vanaditý nerozpustil. K tomuto roztoku bylo potom přidáno 800 gramů oxidu křemičitého /tento materiál byl dehydratován zahříváním na teplotu 600 °C/. Potom bylo pokračováno v míchání směsi, což bylo prováděno po dobu 4 hodin

při teplotě 65 °C. Potom byla tato použitá nádoba odvětrána a roztok byl zahříván při teplotě 70 °C až do vzniku kalové usazeniny. Potom byla teplota této látky snížena na 45 °C a tato látka byla potom přečištěna za použití dusíku, přičemž toto přečišťování probíhalo tak dlouho, dokud nebylo dosaženo obsahu tetrahydrofuranu ve výsledném prekurzoru v rozmezí od 4 do 10 % hmotnostních. Takto připravený vanadiový komplex byl ve formě volně tekoucí pevné látky, která obsahovala 0,3 milimolu vanadu na gram komplexní sloučeniny vanadu nanesené na nosičovém materiálu. Molový poměr tetrahydrofuranu ke chloridu vanaditému byl 3 : 1. Takto získaná pevná látka byla z nádoby vyjmuta a uchována pod atmosférickým tlakem dusíku.

/III/ Do nádoby, ve které byly 4 litry bezvodého isopentanu, bylo vloženo 500 gramů komplexní sloučeniny vanadu /II/. K této směsi byl potom přidán diethylaluminiumchlorid /DEAC/, ve formě roztoku o koncentraci 25 procent hmotnostních v bezvodém hexanu, přičemž tento přídatek byl proveden za míchání. Tento diethylaluminiumchlorid /DEAC/ zde slouží jako modifikátor, přičemž množství tohoto použitého modifikátoru bylo takové, aby dostačovalo k vytvoření koncentrace hliníku ve výsledném suchém katalytickém materiálu přibližně tři procenta hmotnosti. Tato směs byla potom zahřívána při teplotě 45 °C a čištěna dusíkem tak dlouho, dokud nebyl získán produkt ve formě volně tekoucího prášku, který obsahoval 0,27 milimolu vanadu na gram, a dokud nebylo dosaženo molárního poměru diethylaluminiumchloridu /DEAC/ k vanadu 4,5 : 1. Tento prekurzor vanadu byl potom vyjmut z uvedené nádoby a skladován pod atmosférou dusíku.

Tyto katalytické systémy byly potom použity k polymeraci ethyleny, která byla prováděna v jednolitrovém autoklávu, který byl vybaven mechanickým míchadlem umístěným v čelní části, a vnějším pláštěm s možností regulace teploty. Tento autokláv je konstruován tak, aby do něj bylo umožněno kontinuálně přivádět ethylen při pevně nastaveném, předběžně určeném tlaku. Tento reaktor byl vybaven teploměry, které umožňovaly sledování a kontrolování teploty ve vnějším plášti reaktoru a teploty uvnitř reaktoru během provádění polymerizační reakce. Potrubí pro přívod ethyleny do reaktoru bylo opatřeno elektronickým průtokoměrem ke kontrolování množství plynu přiváděného do reaktoru tak, aby bylo dosaženo kontinuálního přívodu ethyleny do reaktoru. Všechny použité prostředky pro manipulování se složkami přiváděnými do polymerizační reakce byly vzduchotěsné, aby byla zcela vyloučena přítomnost atmosférického kyslíku a vody.

Reakce podle těchto příkladů byla provedena v suspenzi suchého hexanu zbaveného kyslíku. Do autoklávu bylo vloženo 600 mililitrů hexanu a případně 20 mililitrů 1-hexenu.

Do tohoto reaktoru byl potom při teplotě 50 °C přiveden roztok trialkylaluminia v hexanu o koncentraci 25 procent hmotnostních /vztaženo na hmotnost hexanu/, což bylo provedeno pomocí injekční stříkačky, přičemž molární poměr hliníku k celkovému obsahu přechodného kovu byl 40 : 1. Tato alkylaluminiová sloučenina působila jako kokatalyzátor jak pro katalytickou složku na bázi zirkonu, tak pro katalytickou složku na bázi vanadu, přičemž vzhledem k tomu, že do reaktoru byla nejdříve přivedena tato alkylaluminiová sloučenina bylo dosaženo vyčištění vnitřního prostoru reaktoru od všech znečišťujících složek. Přidávání katalyzátoru do reaktoru bylo provedeno tak, aby byl vyloučen přístup vzduchu do tohoto systému. V obvyklém provedení bylo do reaktoru vloženo 0,05 milimolu celkového množství katalyzátoru.

Potom byl do reaktoru přiveden promotor, jako například CFCl_3 , ve formě 1,0 molárního roztoku v hexanu. Tento roztok byl přiveden do reaktoru stejně jako v předchozím případě pomocí injekční stříkačky, přičemž toto přivádění bylo rovněž provedeno opatrným způsobem tak, aby se vyloučila přítomnost vzduchu v reakčním systému. Molární poměr promotoru k celkovému množství přechodného kovu je 40 : 1.

Po vložení poslední složky do reaktoru byl tento reaktor okamžitě utěsněn a potom byl zahřát na teplotu 60 °C. Potom byl tento reaktor propláchnut vodíkem a potom byl tímto vodíkem natlakován. Vodík byl přiveden za účelem regulování molekulové hmotnosti polymeru. Potom byl obsah reaktoru zahřát na teplotu 75 °C, přičemž v tomto okamžiku byl reaktor natlakován ethylenem na tlak 1103 kPa. Průtočné množství ethyleny do reaktoru bylo monitorováno hmotovým průtokoměrem, přičemž v průběhu provádění polymerizační reakce byly rovněž sledovány teploty pláště reaktoru a uvnitř reaktoru a tyto teploty byly průběžně zaznamenávány. Teplota v plášti reaktoru byla regulována tak, aby teplota uvnitř reaktoru byla 85 °C.

Polymerizace byla prováděna po dobu 60 minut. Po tomto časovém intervalu byl přívod proudu ethyleny do reaktoru zastaven, reaktor byl odvětrán, přičemž byl vyrovnán tlak s okolní atmosférou a prostor pláště reaktoru byl propláchnut chladnou vodou, přičemž účelem tohoto opatření bylo vyrovnat vnitřní teplotu reaktoru s vnější teplotou tak rychle, jak je to jenom možné. Suspenze polymeru a hexanu byla potom odstraněna z reaktoru, přičemž k této suspenzi byly potom přidány stabilizátory a rozpouštědlo bylo odstraněno odpařením, což bylo prováděno po dobu přes noc. Takto získaný polymer byl potom sušen ve vakuové peci při teplotě 80 °C a potom byl zvážen za účelem stanovení výtěžku polymeru.

Při provádění postupů podle příkladu 1 a 2 byly dva katalyzátory, tzn. katalyzátory /I/ a /III/, přidávány odděleně a současně do polymerizačního reaktoru.

Použité parametry a dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	Katalyzátor	H_2 /kPa/	Aktivita	M_i [g/10 minut]	MFR	M_w/M_n
1	/I/ + /III/	137,9	580	4,3	61	21 /bimodální/
2	/I/ + /III/	34,5	620	neměřitelný	-	15,2 /bimodální/
3	/I/	34,5	550	neměřitelný	-	9,5
4	/III/	34,5	1560	1,7	58	10,6

Poznámky k tabulce 1:

1. Vodík H_2 /kPa/, hodnota uvedena jako parciální tlak vodíku v kPa,
2. Aktivita /neboli účinnost/ katalytického systému je zjišťována v gramech polyethyleny na milimol celkového přechodného kovu za hodinu při tlaku 689,5 kPa ethyleny,
3. M_i = index toku taveniny, ASTM D-1238, podmínka E; měřeno při teplotě 190 °C a uvedeno v gramech za 10 minut,
4. MFR = poměr indexů toku taveniny; poměr indexu toku taveniny 212 N k indexu

toku taveniny 21,2 N. FI = index toku taveniny při 212 N, ASTM D-1238, podmínka F. Měřeno s odřezkem o desetinasobné hmotnosti oproti stanovení indexu toku taveniny 21,2 N.

5. M_w = hmotnostní střed molekulové hmotnosti.

6. M_n = číselný střed molekulové hmotnosti.

7. M_w/M_n = polydisperzita, měřítko šíře rozdělení molekulové hmotnosti.

Příklady 5 až 19

V těchto příkladech byly připraveny a následovně použity k provedení polymerizační reakce následující katalytické prekurzory:

/III/ Komplexní sloučenina $VCl_3 \cdot 3 THF$ impregnovaná na oxidu křemičitém a potom modifikována diethylaluminiumchloridem /DEAC/. Molární poměr DEAC k vanadu k této komplexní sloučenině činil 4,5 : 1, přičemž tento poměr byl i v následujících sloučeninách. Tento katalyzátor představoval komplexní sloučeninu, která byla reakčním produktem $VCl_3 \cdot 3 THF$ a DEAC. Pokud se týče přípravy, viz sloučeniny /II/ a /III/ v příkladech 1 až 4.

/IV/ $VOCl_3$ impregnovaný na oxidu křemičitém. Tento oxychlorid vanadičny nanesený na oxidu křemičitém byl jako složka katalyzátoru připraven následujícím způsobem. Do nádoby s obsahem 20 mililitrů bezvodého hexanu bylo vloženo 120 miligramů oxychloridu vanadičného $VOCl_3$ /což odpovídá 0,66 milimolu/. Tato směs se potom promíchávala po dobu 1 hodiny při teplotě 25 °C a pod atmosférou dusíku. K tomuto roztoku byly přidány 3 gramy oxidu křemičitého /tento materiál byl dehydratován zahříváním při teplotě 600 °C/. Nádoba byla potom odvětrána a získaná suspenze byla sušena při teplotě 50 °C. Ve výsledném takto získaném produktu, kterým byl volně tekoucí prášek, byla koncentrace vanadu 0,2 milimoly na gram oxidu křemičitého.

/V/ $VOCl_3$ a DEAC modifikované $VCl_3 \cdot 3 THF$ impregnované na stejném nosičovém materiálu. Tento katalyzátor představuje komplexní sloučeninu, která je reakčním produktem $VOCl_3$, $VCl_3 \cdot 3 THF$ a DEAC /diethylaluminiumchloridu/. Při tomto postupu přípravy byly kombinovány postupy přípravy pro látku /I/ a /II/, viz výše.

Všechny složky katalytického systému byly udržovány v bezvodém prostředí.

Tyto kombinované katalytické systémy byly potom použity k polymeraci ethylenu, která byla prováděna v běžném uzavřeném laboratorním reaktoru pro provádění suspenzní polymerace, přičemž objem tohoto reaktoru byl 1 litr, a polymerace byla prováděna za standardních podmínek, to znamená v 0,6 litru hexanu a při celkovém tlaku 1103,2 kPa. Katalyzátory použité v jednotlivých postupech podle uvedených příkladů byly buďto předem smíchány a potom byly přidány do reaktoru ve formě směsi nebo byly přidávány prostřednictvím oddělených trubek pro přívod katalyzátoru. Po přidání katalyzátoru byl do reaktoru vložen kokatalyzátor, tzn. triisobutylaliminium /TIBA/ nebo triethylaluminium /TEAL/, a promotor $CFCl_3$ ve formě roztoku v hexanu. Do reaktoru byl potom zaveden vodík při teplotě 60 °C a polymerace byla prováděna při teplotě

85 °C po dobu jedné hodiny. V tomto postupu bylo použito 0,03 milimolu celkového vanadu, molový poměr TEAL k celkovému množství vanadu byl 40 : 1 a molový poměr CFCl_3 k celkovému množství vanadu byl 40 : 1.

Provozní podmínky a získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Příklad	Katalyzátor 1	Katalyzátor 2	H_2 /kPa/	Aktivita MI [g/10 minut]	MFR	Polydis- perzita [M_w/M_n]	CHMES
5	/IV/	/III/	6,9	1720	0,07	76	20
6	/V/	-	34,5	885	0,3	82	17
7	/IV/	/III/	138	730	0,7	83	18
8	/IV/	-	138	1050	0,3	101	19
9	-	/III/	6,9	1400	0,7	61	12
10	-	/III/	138	1060	49	37	11

Poznámky k tabulce 2:

1. Aktivita = počet gramů polyethylenu na milimol celkového množství přechodného kovu za hodinu při tlaku ethylenu 689,5 kPa,

2. mmol = milimol,

3. kPa = tlak v kilopaskalech,

4. h = hodina,

5. TEAL = triethylaluminium,

6. TIBA = triisobutylaluminium,

7. DEAC = diethylaluminiumchlorid,

8. THF = tetrahydrofuran,

9. MI = index toku taveniny 21,2 N vyjádřený v gramech/10 minut, což odpovídá údajům v decigramech za minutu, viz ASTM D-1238, podmínka E. Měřeno při teplotě 190 °C.

10. FI = index toku taveniny 212 N, viz ASTM D-1238, podmínka F. Měřeno s odřezkem o desetinásobné hmotnosti oproti stanovení indexu toku taveniny 21,2 N, viz výše.

11. MFR = poměr indexů toku taveniny. Poměr indexu toku taveniny 212 N k indexu toku taveniny 21,2 N.

12. M_w = hmotnostní střed molekulové hmotnosti,

13. M_n = číselný střed molekulové hmotnosti,

14. Polydisperzita = měřítko šíře rozdělení molekulové hmotnosti. Tato charakteristika se vyjadřuje poměrem M_w/M_n ,

15. CHMWS = koncentrace řetězců s vyšší molekulovou hmotností než 500 000 daltonů.

Výsledky postupu podle uvedených příkladů, tzn. výsledky polymerizačních postupů, při kterých byly použity kombinované katalytické systémy podle uvedeného vynálezu, jsou rovněž ilustrovány na připojených výkresech, přičemž na obr. 1 je znázorněna křivka znázorňující požadované bimodální rozdělení molekulové hmotnosti, které bylo dosaženo postupem podle příkladu 2. Zkratka DMWD znamená diferenciální rozdělení molekulové hmotnosti. Na obr. 2 a 3 jsou znázorněny křivky DMWD, které byly získány v případě, že bylo použito jediného katalytického systému místo kombinovaného katalytického systému. Tyto křivky platí pro provedení podle příkladů 3 a 4.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kombinovaný katalytický systém pro výrobu polyethylenu se širokým a/nebo bimodálním rozdělením molekulové hmotnosti, vyznačující se tím, že obsahuje

/a/ reakční produkt

halogenidu vanadu obecného vzorce:



ve kterém znamená X chlor, brom nebo jod, přičemž zbytky X mohou být stejné nebo rozdílné,

modifikátoru obecného vzorce:



ve kterém má X již shora uvedený význam,

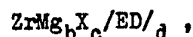
R je alkylový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, přičemž tyto zbytky R mohou být stejné nebo rozdílné, a

a je 0, 1 nebo 2, a

elektronového donoru, kterým je kapalná Lewisova báze, ve které jsou halogenid vanadu a modifikátor rozpustné,

/b/ jednu z následujících látek:

komplexní sloučeninu zirkonia obecného vzorce



ve kterém má X již shora uvedený význam,

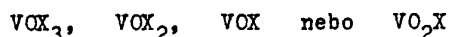
ED je elektronový donor, přičemž tímto donorem je kapalná Lewisova báze, ve které jsou prekurzory uvedeného komplexu rozpustné,

b je číslo od 1 do 3,

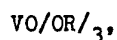
c je kladné číslo, které je stejné nebo menší než $4 + 2b$, a

d je číslo od 4 do 10,

nebo oxysloučeninu vanadu obecného vzorce:



ve kterých má X již shora uvedený význam, nebo

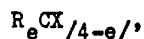


ve kterém znamená R jednovazný uhlovodíkový zbytek obsahující 2 až 10 atomů uhlíku a tyto zbytky mohou být stejné nebo rozdílné,

přičemž uvedená oxysloučenina vanadu a halogenid vanadu jsou nanášeny na nosičovém materiálu,

/c/ aluminiumuhlovodíkový kokatalyzátor, a

/d/ halogenuhlovodíkový promotor obecného vzorce:



ve kterém znamená R vodík nebo nesubstituovanou nebo halogenem substituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, přičemž tyto zbytky R mohou být stejné nebo rozdílné,

X je chlor, brom, jod nebo fluor

a každý z těchto zbytků může být stejný nebo rozdílný,

e je 0, 1 nebo 2,

s tou podmínkou, že jestliže není přítomen fluor potom e je 2.

2. Kombinovaný katalytický systém podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedeným elektronovým donorem jsou alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ketony, alifatické aminy, alifatické alkoholy, alkylethery a cykloalkylethery nebo směsi těchto látek, přičemž každý z těchto elektronových donorů obsahuje 2 až 20 atomů uhlíku.

3. Kombinovaný katalytický systém podle bodu 2, vyznačující se tím, že složkou b/ je komplexní sloučenina zirkonu.

4. Kombinovaný katalytický systém podle bodu 2, vyznačující se tím, že složkou b/ je oxysloučenina vanadu.

5. Kombinovaný katalytický systém podle bodu 2, vyznačující se tím, že složkou a/ je reakční produkt chloridu vanaditého, diethylaluminiumchloridu a tetrahydrofuranu, přičemž je tento produkt nanesen impregnováním na nosičovém materiálu, kterým je oxid křemičitý.

6. Kombinovaný katalytický systém podle bodu 3, vyznačující se tím, že složkou b/ je komplexní sloučenina zirkonu a tetrahydrofuranu

$ZrMg_2Cl_8$. /tetrahydrofuran/ 6.

7. Kombinovaný katalytický systém podle bodu 4, vyznačující se tím, že složkou b/ je $VOCl_3$.

3 výkresy

