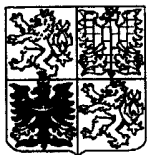


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 058

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1993 - 2274

(22) Přihlášeno: 26.10.1993

(30) Právo přednosti:

26.10.1992 EP 1992/92430026

18.06.1993 FR 1993/9307718

(40) Zveřejněno: 18.05.1994

(Věstník č. 5/1994)

(47) Uděleno: 12.02.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11.04.2001

(Věstník č. 4/2001)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 F 10/02

C 08 F 4/646

C 08 F 4/654

C 08 F 4/58

(73) Majitel patentu:

BP Chemicals Limited, London, GB;

(72) Původce vynálezu:

Berardi Alain, Marseille, FR;

Collomb Joelle, Marseille, FR;

Daire Erick, Chateauneuf Les Mart., FR;

Speakman John Gabriel, Martigues, FR;

(74) Zástupce:

Čermák Karel JUDr. advokát, Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler-Natta, katalyzátory vyrobitelné tímto způsobem a jejich použití pro polymeraci a kopolymeraci olefinů

(57) Anotace:

Předmětem řešení je způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler-Natta nanesených na granulovaném nosiči na bázi žáruvzdorného oxidu, jehož podstata spočívá v tom, že se granulovaný nosič kontaktuje s a) s organokřemičitou sloučeninou, b) dialkylhořečnatou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou, c) monochlorovanou organickou sloučeninou a d) alespoň jednou sloučeninou čtyřmocného titanu, přičemž kontaktování nosiče a organokřemičité sloučeniny se provádí jako první stupeň výroby katalyzátoru a kontaktování nosiče a dialkylhořečnaté sloučeniny a popřípadě trialkylhlinité sloučeniny se provádí po kontaktování nosiče a organokřemičité sloučeniny. Katalyzátory vyrobitelné tímto způsobem a jejich použití pro polymeraci a kopolymeraci olefinů.

CZ 288058 B6

Způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler–Natta, katalyzátory vyrobitelné tímto způsobem a jejich použití pro polymeraci a kopolymeraci olefinů

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby katalyzátorů typu Ziegler–Natta, které jsou nanášeny na granulovaný nosič. Dále se vynález týká katalyzátorů vyrobitelných tímto způsobem a jejich použití pro polymeraci a kopolymeraci olefinů, jako je ethylen, zejména postupem v plynné fázi.

10

Dosavadní stav techniky

15 Z evropské patentové přihlášky EP–A–453 088 je známý způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler–Natta, obsahujících hořčík, chlor a titan, nanášených na granulovaný nosič, kterým je žáruvzdorný oxid. Způsob výroby těchto katalyzátorů zahrnuje tři stupně, které se provádějí v prostředí kapalného uhlovodíku. V úvodním stupni a) se granulovaný nosič uvede do styku s dialkylhořečnatou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou, v druhém stupni b) se produkt z prvního stupně uvede do styku s monochlorovanou organickou sloučeninou a ve třetím
20 stupni c) se produkt, vycházející z druhého stupně, uvede do styku s alespoň jednou sloučeninou čtyřmocného titanu. Získaný katalyzátor se hodí pro výrobu polyolefinů, jako je polyethylen. Jeho nevýhodou však je, že se příliš nehodí pro výrobu polyethylenů takového typu, jako jsou zejména kopolymer ethylenů, například lineární nízkohustotní polyethylen s úzkou distribucí molekulové hmotnosti a vysokou synnou hmotností. Navíc vyrobené kopolymer nejsou
25 dostatečně homogenní.

Podstata vynálezu

30 Nyní byl vyvinut způsob výroby katalyzátoru typu Ziegler–Natta, který se hodí pro výrobu polyethylenů, zejména lineárních nízkohustotních polyethylenů s poměrně úzkou distribucí molekulové hmotnosti a vysokou synnou hmotností. Kopolymer ethylenů, vyrobené za použití katalyzátoru podle vynálezu, mají navíc zlepšenou homogenitu.

35 Předmětem vynálezu je způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler–Natta nanášených na granulovaný nosič na bázi žáruvzdorného oxidu, jehož podstata spočívá v tom, že se granulovaný nosič kontaktuje s

- a) s organokřemičitou sloučeninou,
- 40 b) dialkylhořečnatou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou,
- c) monochlorovanou organickou sloučeninou a
- d) alespoň jednou sloučeninou čtyřmocného titanu,

přičemž kontaktování nosiče a organokřemičité sloučeniny se provádí jako první stupeň výroby katalyzátoru a kontaktování nosiče a dialkylhořečnaté sloučeniny a popřípadě trialkylhlinité
45 sloučeniny se provádí po kontaktování nosiče a organokřemičité sloučeniny.

Granulovaný nosič, kterého se používá při způsobu podle vynálezu, je přednostně založen na žáruvzdorném oxidu. Tento nosič může obsahovat hydroxylové funkční skupiny. Granulovaný
50 nosič může mít specifický povrch (BET) v rozmezí od 50 do 1000 m²/g, například 100 až 600 m²/g a objem pórů v rozmezí od 0,5 do 5 ml/g, například 1 až 3 ml/g. Množství hydroxylových skupin v nosiči závisí na druhu použitého nosiče, jeho specifickém povrchu, na jeho fyzikálně–chemickém zpracování a na způsobu jeho sušení, kterému byl popřípadě předem vystaven. Granulovaný nosič, který se hodí pro přímé použití obvykle obsahuje 0,1 až 5,
55 přednostně 0,5 až 3 mmol hydroxylových skupin, vztaženo na gram nosiče. Granulovaný nosič je

přednostně bezvodý v době svého použití na výrobu katalyzátoru. K tomuto účelu se přednostně dehydratuje o sobě známými způsoby, jako například tepelným zpracováním při teplotě v rozmezí od 100 do 950, například 150 až 800 °C. Nosič se může volit ze souboru materiálů, zahrnujícího oxid hlinitý, kombinaci oxidu křemičitého a oxidu hlinitého (silika-alumina) a směsi těchto oxidů. Může se skládat z částic, jejichž hmotnostní střední průměr leží v rozmezí od 20 do 250, přednostně od 30 do 200 a zejména od 50 do 150 μm. Částice nosiče mají přednostně kulovitý nebo sferoidní tvar.

Použití oxidu křemičitého se dává přednost, zejména výhodné je použití oxidů křemičitých, které jsou na trhu k dostání od firmy Crosfield Company (Velká Británie) pod obchodním označením SD490 a ES70 nebo od firmy W R Grace Company (Německo) pod obchodním označením SG 332 a SD 3217.

Při způsobu podle vynálezu se granulovaný nosič uvádí do styku s organokřemičitou sloučeninou obecného vzorce



kde

R představuje alkylskupinu, která například obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku,

X představuje atom halogenu, například chloru nebo bromu, nebo alkoxy skupinu, která například obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku a

m představuje číslo 1 až 4, přednostně 1 až 3.

Může se použít silanů, jako je diethoxydimethylsilan (DEODMS), methyltrimethoxysilan, methyltriethoxysilan a tetraethoxysilan. Organokřemičitou sloučeninou může být také sloučenina, obsahující trialkylsilylové zbytky a aminové skupiny, přednostně silazan nebo disilazan, jako je hexamethyldisilazan vzorce $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (HMDS).

Nosič se přednostně uvádí do styku s organokřemičitou sloučeninou v prvním stupni přípravy katalyzátoru. Organokřemičité sloučeniny se tedy s výhodou může používat za účelem snížení obsahu hydroxylových funkčních skupin v nosiči tím, že tyto skupiny zreagují. Kontaktování se například může provádět v kapalném uhlovodíku, přičemž se používá 0,1 až 10 mol, přednostně 0,5 až 5 mol organokřemičité sloučeniny na gram granulárního nosiče, při teplotě v rozmezí od 20 do 120, přednostně 50 do 100 °C. Tento kontaktní stupeň může trvat 10 minut až 10 hodin a na jeho konci se získaný granulární nosič může jednou nebo několikrát promýt kapalným uhlovodíkem.

Jako dialkylhořečnaté sloučeniny se přednostně používá sloučeniny obecného vzorce



kde

R_1 a R_2 nezávisle představuje vždy alkylskupinu, obsahující 1 až 12, přednostně 2 až 8 atomů uhlíku.

Dialkylhořečnaté sloučeniny se popřípadě používá ve formě směsi nebo komplexu s trialkylhlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde

R_3 , R_4 a R_5 nezávisle představuje vždy alkylskupinu, obsahující 1 až 12, přednostně 2 až 8 atomů uhlíku.

5 Množství použité trialkylhlinité sloučeniny přednostně nepřekračuje hodnotu molárního poměru 1:1, vzhledem k dialkylhořečnaté sloučenině. Hodnota tohoto molárního poměru bývá zejména v rozmezí od 0,01:1 do 1:1, například od 0,1:1 do 0,5:1. Jako dialkylhořečnatých sloučenin se přednostně používá dibutylhořčíku, dihexylhořčíku, butylethylhořčíku, ethylhexylhořčíku nebo butylloktylhořčíku. Přednostní trialkylhlinitou sloučeninou je triethylhlinit. Kontaktní stupeň, při němž se uvádí nosič do styku s dialkylhořčíkem, se přednostně provádí po kontaktování nosiče s organokřemičitou sloučeninou. Tento stupeň se například může provádět způsobem popsáním v EP-A-453 088. Obvykle se používá 0,1 až 8, přednostně 0,5 až 4 mmol dialkylhořečnaté sloučeniny na gram granulárního nosiče. Získaný nosič může obsahovat 0,1 až 4, přednostně 0,5 až 2,5 mmol hořčíku na gram nosiče. Může se promýt kapalným uhlovodíkem.

15 Způsob podle vynálezu zahrnuje dále kontaktování nosiče s monochlorovanou organickou sloučeninou. Touto sloučeninou může být sekundární nebo přednostně terciární alkylmonochlorid, obsahující 3 až 19, přednostně 3 až 13 atomů uhlíku, jehož strukturu je možno vyjádřit obecným vzorcem



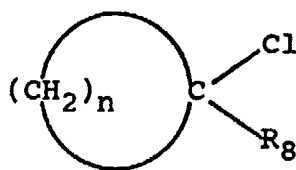
kde

25 R_6 a R_7 , které jsou stejné nebo různé, představují alkylové zbytky obsahující 1 až 6, například 1 až 4 atomy uhlíku, jako je methyl, ethyl nebo n-propyl a

R_8 představuje atom vodíku nebo přednostně alkylskupinu, obsahující 1 až 6, například 1 až 4 atomy uhlíku, která je totožná s R_6 a R_7 nebo od nich rozdílná, například methyl, ethyl nebo n-propyl.

30 Přednost se dává sekundárnímu propylchloridu, sekundárnímu butylchloridu, ale zejména terc.butylchloridu.

35 Monochlorovanou organickou sloučeninou může také být sekundární nebo přednostně terciární cykloalkylmonochlorid obecného vzorce



kde

40 R_8 představuje atom vodíku nebo, přednostně, alkylskupinu obsahující 1 až 6, například 1 až 4 atomy uhlíku, jako je methyl nebo ethyl a

n představuje číslo od 4 do 8, například od 5 do 8, zejména číslo 5.

45 Takovou sloučeninou může být cyklohexylchlorid nebo 1-methyl-1-chlorcyklohexan.

Monochlorovanou organickou sloučeninou může také být sloučenina, obsahující alespoň jeden arylový zbytek, obecného vzorce



kde

R_9 představuje arylskupinu, obsahující 6 až 16, například 6 a 10 atomů uhlíku a

- 5 R_{10} a R_{11} představují stejné nebo rozdílné zbytky, zvolené ze souboru zahrnujícího atom vodíku, alkylskupinu, obsahující 1 až 6, například 1 až 4 atomy uhlíku, jako je methyl, ethyl nebo n-propyl a arylové skupiny, obsahující 6 až 16, například 6 až 10 atomů uhlíku, které jsou totožné s R_9 nebo se od něho liší.

- 10 Jako arylové skupiny ve významu R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} přicházejí obvykle v úvahu aromatické uhlovodíkové skupiny, jako je fenyl, toluyl nebo naftyl. Přednost se dává benzylchloridu a 1-fenyl-1-chlorethanu.

- 15 Kontaktní stupeň, v němž se granulovaný nosič uvádí do styku s monochlorovanou organickou sloučeninou, se ve většině případů provádí přednostně po kontaktním stupni, v němž se nosič uvádí do styku s dialkylhořečnatou sloučeninou. Tento stupeň se například může provádět způsobem popsáním v EP-A-453 088. Obvykle se používá 0,2 až 10 mmol monochlorované organické sloučeniny na gram granulovaného nosiče.

- 20 Způsob podle vynálezu také zahrnuje kontaktování nosiče se sloučeninou čtyřmocného titanu. Sloučenina titanu je přednostně rozpustná v uhlovodíkovém kapalném prostředí, v němž se katalyzátor připravuje. Přednostně se používá sloučeniny čtyřmocného titanu obecného vzorce



25

kde

R představuje alkylskupinu, obsahující 1 až 6, například 2 až 4 atomy uhlíku, jako je methyl, ethyl, propyl, isopropyl nebo butyl,

30

X představuje atom chloru nebo atom bromu a

n představuje celé číslo nebo zlomek, jehož hodnota leží v rozmezí od 0 do 4, například od 0 do 3.

35

Přednost se dává použití tetrachloridu titaničitého a dibutoxytitaniumdichloridu. Pokud se však má katalyzátoru používat při výrobě lineárního nízkohustotního polyethylenu, přednostně se používá sloučeniny titanu s nízkým obsahem halogenu, například sloučeniny výše uvedeného obecného vzorce, v níž má n hodnotu vyšší než 0,5. Přednostně se používá 0,05 až 1 mol titanu

40

na mol hořčíku v nosiči.

Při jednom zvláštním provedení tohoto vynálezu se granulovaný nosič může uvádět do styku s alespoň jednou elektron-donorní sloučeninou, která přednostně neobsahuje labilní vodík. Elektron-donorní sloučeninou může být ether. Etherem může být alifatický ether, jako propylether nebo butylether; cyklický ether, jako tetrahydrofuran nebo dioxan; polyether, přednostně diether, jako dimethylethylenglykolether, nebo 2,2-dimethoxypropan. Elektron-donorní sloučeninou může také být alifatický ester, jako ethylacetát; aromatický ester, jako ethylbenzolat; aromatický vícefunkční ester, jako dibutylftalát; terciární amin, jako triethylamin; amid, jako dimethylformamid; silan, jako tetraethoxysilan, methyltriethoxysilan, methyltriethoxysilan nebo dichlordiethoxysilan; silazan, jako hexamethyldisilazan; nebo orthoester, jako triethylorthoacetát. Typickou elektron-donorní sloučeninou je tetrahydrofuran, triethylorthoacetát, dimethylformamid nebo tetraethoxysilan.

50

Kontaktování nosiče s elektron-donorní sloučeninou se přednostně provádí za použití nosiče, který již byl kontaktován s monochlorovanou organickou sloučeninou a také přednostně před

55

kontaktováním nosiče se sloučeninou titanu. Může se například používat 0,01 až 2, přednostně 0,05 až 1 mol elektron–donorní sloučeniny na mol hořčíku v granulovaném nosiči. Tento stupeň se přednostně provádí za míchání v kapalném uhlovodíku, jako je n–hexan nebo n–heptan nebo směs těchto dvou látek. Kontaktování se může provádět při teplotě v rozmezí od 0 do 120, přednostně od 20 do 100 °C a může trvat 10 minut až 10 hodin. Při provádění tohoto stupně se může elektron–donorní sloučenina přidat k míchané suspenzi granulovaného nosiče. Toto zpracování může trvat 1 až 5 hodin, přednostně 15 minut až 2 hodiny. Také se může postupovat tak, že se suspenze granulovaného nosiče vmíchá do kapalného uhlovodíku, který již obsahuje elektron–donorní sloučeninu. Elektron–donorní sloučeniny se může používat v čisté formě nebo ve formě roztoku v kapalném uhlovodíku. Také se jí může používat ve formě směsi nebo komplexu se sloučeninou titanu. Na konci tohoto kontaktního stupně se může granulovaný nosič jednou nebo několikrát promýt kapalným uhlovodíkem.

Způsob podle vynálezu může také zahrnovat jeden nebo více kontaktních stupňů, při nichž se granulovaný nosič uvádí do styku s organokovovou sloučeninou, kromě dialkylhořečnaté sloučeniny, za účelem redukce sloučeniny titanu. Redukce sloučeniny titanu může být částečná. Organokovovou sloučeninou je obvykle sloučenina kovu, který patří do skupiny II nebo III periodické tabulky prvků. Může se například používat organohlinité, organohořečnaté nebo organozinečnaté sloučeniny. Přednostně se používá triethylhliníku, triisobutylhliníku, tri–n–hexylhliníku nebo tri–n–oktylhliníku. Za použití trimethylhliníku nebo dimethylaluminiumchloridu se značně zlepší aktivita katalyzátoru.

Kontaktní stupeň mezi nosičem a organokovovou sloučeninou se přednostně provádí před kontaktováním nosiče se sloučeninou titanu. Také se s výhodou provádí po kontaktování nosiče s monochlorovanou organickou sloučeninou. Tento stupeň se může provádět v kapalném uhlovodíku, jako je n–heptan, kterého se používá v množství 0,1 až 5 mol, vztaženo na mol hořčíku obsaženého v nosiči. Obvykle se používá 0,2 mol organokovové sloučeniny na mol hořčíku obsaženého v nosiči. Pokud se používá elektron–donorní sloučeniny, doporučuje se používat jí v takovém množství, aby molární poměr mezi organokovovou sloučeninou a elektron–donorní sloučeninou ležel v rozmezí od 1 do 5, přednostně v okolí hodnoty 2. Tento stupeň se přednostně provádí při teplotě od 20 do 120, s výhodou od 20 do 100 °C a může trvat 10 minut až 10 hodin. Získaný nosič se může jednou nebo víckrát promýt kapalným uhlovodíkem.

Pokud byl nosič kontaktován s elektron–donorní sloučeninou a s organokovovou sloučeninou, umožňuje získaný katalyzátor vyrábět polymer se zlepšenou morfologií. Polymer potom může mít sytnou hmotnost v rozmezí od 0,42 do 0,50 g/cm³.

Podle tohoto vynálezu se může nosič nebo výsledný katalyzátor sušit, například při teplotě od 20 do 200, přednostně od 50 do 150 °C. Sušení se může provádět tak, že se do nosiče nebo výsledného katalyzátoru uvádí proud suchého dusíku. Nosič se přednostně suší před kontaktováním s elektron–donorní sloučeninou. Také se může sušit po kontaktování s organokovovou sloučeninou.

V konkrétním provedení je tedy předmětem vynálezu způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler–Natta, jehož podstata spočívá v tom, že se

- a) granulovaný nosič uvede do styku s organokřemičitou sloučeninou,
- b) nosič vycházející ze stupně a) se uvede do styku s dialkylhořečnatou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou,
- c) nosič vycházející ze stupně b) se uvede do styku s monochlorovanou organickou sloučeninou a
- d) nosič vycházející ze stupně c) se uvede do styku se sloučeninou čtyřmocného titanu.

V jiném konkrétním provedení je předmětem vynálezu způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler-Natta, jehož podstata spočívá v tom, že se

- a) granulovaný nosič uvede do styku s organokřemičitou sloučeninou,
- 5 b) nosič vycházející ze stupně a) se uvede do styku s dialkylhořečnatou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou,
- c) nosič vycházející ze stupně b) se uvede do styku s monochlorovanou organickou sloučeninou,
- d) nosič vycházející ze stupně c) se uvede do styku s elektron-donorní sloučeninou,
- 10 e) nosič vycházející ze stupně d) se uvede do styku s organokovovou sloučeninou a
- f) nosič vycházející ze stupně e) se uvede do styku se sloučeninou čtyřmocného titanu.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu obvykle obsahují 0,1 až 1 mmol titanu na gram granulovaného nosiče. Titan může být ve valenčním stavu nižším než 4.

- 15 Katalyzátoru podle vynálezu se může používat na polymeraci nebo kopolymeraci olefinů, obsahujících například 2 až 10 atomů uhlíku, jako je ethylen, propylen, 1-buten, 1-hexen nebo 4-methyl-1-penten, která se provádí za průmyslových podmínek. Katalyzátor je dobře přizpůsoben pro výrobu polymerů nebo kopolymerů ethylenu, které mají přednostně relativní
- 20 hustotu 0,880 až 0,970 a zejména pak pro výrobu lineárních nízkohustotních polyethylenů s relativní hustotou od 0,910 do 0,930. Katalyzátoru se může používat ve formě předpolymeru, který například obsahuje 1 až 200 g, přednostně 10 až 100 g polymeru na mmol titanu.

- 25 Kopolymery a polymery lze za použití katalyzátorů podle vynálezu vyrábět suspenzním postupem v kapalném uhlovodíku, ale přednostně se vyrábějí postupem v plynné fázi v reaktoru s fluidním a/nebo míchaným ložem. Katalyzátoru se obvykle používá za přítomnosti kokatalyzátoru, kterým může být organokovová sloučenina kovu ze skupiny I až III periodické tabulky prvků. Typickým kokatalyzátorem je trimethylhlinitý nebo triethylhlinitý.

- 30 Kopolymery a polymery, které se takto získají, mají nízký obsah titanu, zejména obsah nižší než 10 ppm, díky dobré aktivitě katalyzátoru. Jejich index toku taveniny, měřený při 190 °C a zatížení 2,16 kg (MI 2,16) leží v rozmezí od 0,01 do 200 g/10 minut. Mají poměrně úzkou distribuci molekulových hmotností, například v rozmezí od 2,5 do 4,5 a ve většině případů od 3 do 4. Kopolymery ethylenu s komonomerem, jako jsou lineární nízkohustotní polyethyleny,
- 35 jsou obvykle homogenní, tj. distribuce komonomeru v polymeru je statistická.

- Částice polymeru mají dobrou morfologii. Přednostně mají kulovitý nebo sferoidní tvar a jejich hmotností střední průměr leží v rozmezí od 300 do 1200 μm . Díky dobré morfologii tvoří částice prášek, který má vysokou sypnou hmotnost, která například leží v rozmezí od 0,37 do 0,50 g/cm^3 .
- 40 Tento prášek má obvykle jen nízký obsah velejmených částic.

Hmotnostní střední průměr (D_m) a číselný střední průměr (D_n) částic nosiče se stanovuje způsoby popsanými v EP-A-336 545.

- 45 Distribuce molekulové hmotnosti kopolymeru nebo polymeru se vypočítá jako poměr hmotnostní střední molekulové hmotnosti (M_w) k číselné střední molekulové hmotnosti (M_n) z křivky molekulových hmotností sestrojené pomocí gelové permeační chromatografie za použití zařízení Waters 150 C® (High Temperature Size Exclusion Chromatograph), které pracuje za následujících podmínek:

- 50 rozpouštědlo: 2,4-trichlorbenzen
 průtok rozpouštědla: 1 ml/min
 teplota tří kolon Shodex® AT 80M/S: 150 °C
 koncentrace vzorku: 0,1 % hmotnostního
 vstřikovací objem: 500 μl
- 55

5 Detekce se provádí pomocí refraktometru, který je integrální součástí chromatografu, přičemž kalibrace refraktometru se provádí pomocí vysokohustotního polyethylenu prodáváného firmou BP Chemicals S.N.C. pod obchodním označením Rigidex 6070 EA[®], jehož hmotnostní střední molekulová hmotnost M_w je 65 000, poměr M_w/M_n má hodnotu 4 a index toku taveniny MI 2,16 má hodnotu 6 a dále pomocí vysokohustotního polyethylenu s hodnotou $M_w = 210\ 000$ a hodnotou poměru M_w/M_n 17,5.

10 Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a vynález v žádném ohledu neomezuje.

Příklady provedení vynálezu

15 Příklad 1

Výroba katalyzátoru (D)

20 Jako granulovaného nosiče se použije práškovitého oxidu křemičitého „SG332“[®], což je výrobek firmy Grace (Německo) o specifickém povrchu (BET) 325 m²/g a objemu pórů 1,84 ml/g. Tento prášek je tvořen částicemi o hmotnostním středním průměru 77 μm. Práškový oxid křemičitý se podrobí pětihodinovému sušení při 500 °C a potom se s ním provedou pod atmosférou inertního plynu (dusíku) následující operace.

25 Do jednolitrového reaktoru z nerezové oceli, který je vybaven míchacím zařízením, které pracuje s frekvencí otáčení 250 min⁻¹, se předloží 600 ml n-hexanu, 60 g sušeného oxidu křemičitého a ke vzniklé směsi se pomalu, v průběhu 1 hodiny, přidá 180 mmol hexamethyldisilazanu (HMDS) při teplotě 23 °C. Získaná směs se jednu hodinu míchá při 23 °C a vzniklý pevný produkt (A) se třikrát promyje 600 ml n-hexanu o teplotě 23 °C.

30 Potom se ke vzniklému produktu v průběhu 30 minut pomalu přidává při teplotě 23 °C 90 mmol dibutylhořčíku. Vzniklá směs se jednu hodinu míchá při 23 °C a získaný pevný produkt (B) se třikrát promyje 600 ml n-hexanu při 23 °C. Po takovém promývání obsahuje tento produkt 1,5 mmol hořčíku na gram oxidu křemičitého.

35 Reaktor obsahující pevný produkt B v suspenzi 600 ml n-hexanu se potom zahřeje na 50 °C. K suspenzi se potom za míchání v průběhu jedné hodiny přidá 180 mmol terc.butylchloridu a po skončení tohoto období se směs ještě jednu hodinu míchá při 50 °C. Potom se směs ochladí na teplotu okolí (23 °C) a pevný produkt C, který se takto získá, se třikrát promyje 600 ml n-hexanu při 23 °C. Po takovém promytí obsahuje produkt 1,5 mmol hořčíku a 3,0 mmol chloru, vztaženo na gram oxidu křemičitého. Tento produkt v zásadě nemá redukční vlastnosti vzhledem k tetrachloridu titaničitému.

45 Potom se reaktor zahřeje na 50 °C a v průběhu 30 minut se do něj přidá 15 mmol tetrachloridu titaničitého. Získaná směs se jednu hodinu míchá při 50 °C a potom se ochladí na teplotu okolí (23 °C). Pevný produkt (D), který se takto získá, obsahuje v jednom gramu oxidu křemičitého 1,5 mmol hořčíku, 4,5 mmol chloru a 0,54 mmol titanu ve valenčním stavu 4.

50 Příklad 2

Polymerace ethylenu v reaktoru s mechanicky míchaným ložem

55 Reaktor z nerezové oceli o objemu 2,6 litru se udržuje pod atmosférou dusíku (0,1 MPa) a připojí se k němu míchací zařízení, které se v suchém prášku otáčí s frekvencí 350 min⁻¹. Potom se do

reaktoru předloží jako nasadový prášek 200 g práškovitého polyethylenu, který je zcela bezvodý a pochází z předchozí reakce a přidá se 10 mmol triethylhliníku a 1,0 g katalyzátoru D. Reaktor se zahřeje na 80 °C a potom se do něj zavede vodík až do celkového tlaku 0,25 MPa. Dále se přivede ethylen až do celkového tlaku 0,75 MPa a tento tlak se udržuje dalším dávkováním ethylenu po dobu 2,5 hodiny. Po skončení tohoto období se z reaktoru vyjme 600 g polyethylenu s indexem toku taveniny MI 2,16 o hodnotě 3,93 g/10 min a distribucí molekulové hmotnosti 4,2.

Příklad 3

Výroba katalyzátoru (H)

Jako granulovaného nosiče se použije práškovitého oxidu křemičitého „SG332“[®], což je výrobek firmy Grace (Německo) o specifickém povrchu (BET) 325 m²/g a objemu pórů 1,84 ml/g. Tento prášek je tvořen částicemi o hmotnostním středním průměru 77 μm. Práškový oxid křemičitý se podrobí pětihodinovému sušení při 500 °C a potom se s ním provedou pod inertní dusíkovou atmosférou následující operace.

Do jedolitrového reaktoru z nerezové oceli, který je vybaven míchacím zařízením, které pracuje s frekvencí otáčení 250 min⁻¹, se předloží 600 ml n-hexanu, 60 g sušeného oxidu křemičitého a ke vzniklé směsi se pomalu, v průběhu 30 minut, přidá 90 mmol dibutylhořčíku při teplotě 23 °C. Vzniklý pevný produkt (E) obsahuje 1,5 mmol hořčíku v gramu oxidu křemičitého.

Ke vzniklému produktu se v průběhu 25 minut pomalu přidá 72 mmol HMDS při teplotě 23 °C. Vzniklá směs se jednu hodinu míchá při 23 °C a tak se získá pevný produkt (F).

Reaktor obsahující pevný produkt F v suspenzi 600 ml n-hexanu se potom zahřeje na 50 °C. K suspenzi se potom za míchání v průběhu 30 minut přidá 90 mmol terc.butylchloridu a po skončení tohoto období se směs ještě jednu hodinu míchá při 50 °C. Potom se směs ochladí na teplotu okolí (23 °C) a pevný produkt G, který se takto získá, obsahuje 1,4 mmol hořčíku a 1,4 mmol chloru, vztaženo na gram oxidu křemičitého.

Potom se reaktor zahřeje na 50 °C a v průběhu 30 minut se do něj přidá 15 mmol tetrachloridu titaničitého. Získaná směs se jednu hodinu míchá při 50 °C a potom se ochladí na teplotu okolí (23 °C). Pevný produkt (H), který se takto získá, obsahuje v jednom gramu oxidu křemičitého 1,3 mmol hořčíku, 2,5 mmol chloru a 0,55 mmol titanu.

Příklad 4

Polymerace ethylenu v reaktoru s mechanicky míchaným ložem

Do všech podrobností se opakuje polymerační postup popsáný v příkladu 2, s tím rozdílem, že se do reaktoru zavede 1,0 g katalyzátoru H místo 1,2 g katalyzátoru D. Na konci polymeračního období (2 hodiny 28 minut) se z reaktoru vyjme 600 g polyethylenu s indexem toku taveniny MI 2,16 o hodnotě 3,37 g/10 min a distribucí molekulové hmotnosti 4,1.

Příklad 5

Výroba katalyzátoru (K)

Při výrobě katalyzátoru K se způsobem popsáným v příkladu 3 nejprve vyrobí pevná látka E.

5 Reaktor obsahující pevný produkt E v suspenzi 600 ml n-hexanu se zahřeje na 50 °C. K suspenzi se potom za míchání v průběhu 60 minut přidá 180 mmol terc.butylchloridu a po skončení tohoto období se směs ještě jednu hodinu míchá při 50 °C. Potom se směs ochladí na teplotu okolí (23 °C) a pevný produkt I, který se takto získá, obsahuje 1,4 mmol hořčíku a 2,8 mmol chloru, vztaheno na gram oxidu křemičitého a v podstatě nevykazuje redukční účinek na tetrachlorid titaničitý.

10 Potom se v průběhu 25 minut pomalu přidá 72 mmol hexamethyldisilazanu (HMDS) při teplotě 23 °C. Získaná směs se jednu hodinu míchá při 23 °C a vzniklý pevný produkt (J), se třikrát promyje 600 ml n-hexanu o teplotě 23 °C. V tomto stavu produkt obsahuje 1,4 mmol hořčíku a 2,6 mmol chloru v jednom gramu oxidu křemičitého.

15 Potom se reaktor zahřeje na 50 °C a v průběhu 60 minut se do něj pomalu přidá 30 mmol tetrachloridu titaničitého. Získaná směs se jednu hodinu míchá při 50 °C a potom se ochladí na teplotu okolí (23 °C). Pevný produkt (K), který se takto získá, obsahuje v jednom gramu oxidu křemičitého 1,3 mmol hořčíku, 2,9 mmol chloru a 0,53 mmol titanu ve valenčním stavu 4.

20 Příklad 6

Polymerace ethylenu v reaktoru s mechanicky míchaným ložem

25 Do všech podrobností se opakuje polymerační postup popsáný v příkladu 2, s tím rozdílem, že se do reaktoru zavede 1,0 g katalyzátoru K místo 1,0 g katalyzátoru D. Na konci polymeračního období (2 hodiny 27 minut) se z reaktoru vyjme 600 g polyethylenu s indexem toku taveniny MI 2,16 o hodnotě 5,70 g/10 min a distribucí molekulové hmotnosti 3,9.

30 Příklad 7

Výroba katalyzátoru (L)

35 Při výrobě katalyzátoru L se způsobem popsáným v příkladu 3 nejprve vyrobí pevná látka I. Reaktor obsahující pevný produkt I se potom zahřeje na 50 °C a pomalu se k němu přidá 30 mmol tetrachloridu titaničitého. Získaná směs se jednu hodinu míchá při 50 °C a potom se ochladí na teplotu okolí (23 °C). Ke vzniklé směsi se potom přidá 72 mmol HMDS. Pevný produkt (L), který se takto získá, obsahuje v jednom gramu oxidu křemičitého 1,5 mmol hořčíku, 3,1 mmol chloru a 0,52 mmol titanu ve valenčním stavu 4.

40 Příklad 8

Polymerace ethylenu v reaktoru s mechanicky míchaným ložem

45 Do všech podrobností se opakuje polymerační postup popsáný v příkladu 2, s tím rozdílem, že se do reaktoru zavede 1,0 g katalyzátoru L místo 1,2 g katalyzátoru D. Na konci polymeračního období (2 hodiny 33 minut) se z reaktoru vyjme 600 g polyethylenu s indexem toku taveniny MI 2,16 o hodnotě 4,54 g/10 min a distribucí molekulové hmotnosti 4,2.

Příklad 9 (srovnávací)

Výroba katalyzátoru (O)

- 5 Jako granulovaného nosiče se použije práškovitého oxidu křemičitého „SG332“[®], což je výrobek firmy Grace (Německo) o specifickém povrchu (BET) 325 m²/g a objemu pórů 1,84 ml/g. Tento prášek je tvořen částicemi o hmotnostním středním průměru 77 μm. Práškovitý oxid křemičitý se podrobí pětihodinovému sušení při 500 °C a potom se s ním provedou pod atmosférou inertního plynu (dusíku) následující operace.

- 10 Do jednolitrového reaktoru z nerezové oceli, který je vybaven míchacím zařízením, které pracuje s frekvencí otáčení 250 min⁻¹, se předloží 600 ml n-hexanu, 60 g sušeného oxidu křemičitého a ke vzniklé směsi se pomalu, v průběhu 1 hodiny, přidá 190 mmol dibutylhořčíku při teplotě 23 °C. Získaný pevný produkt (M) se třikrát promyje 600 ml n-hexanu při 23 °C a po takovém promývání obsahuje 1,7 mmol hořčíku na gram oxidu křemičitého.

- 15 Reaktor obsahující pevný produkt M v suspenzi 600 ml n-hexanu se potom zahřeje na 50 °C. K suspenzi se potom za míchání v průběhu jedné hodiny pomalu přidá 204 mmol terc.butyl chloridu a po skončení tohoto období se směs ještě jednu hodinu míchá při 50 °C. Potom se směs ochladí na teplotu okolí (23 °C) a pevný produkt N, který se takto získá, se třikrát promyje 600 ml n-hexanu při 23 °C. Po takovém promytí obsahuje produkt 1,7 mmol hořčíku a 2,7 mmol chloru, vztaženo na gram oxidu křemičitého. Tento produkt v zásadě nemá redukční vlastnosti vzhledem k tetrachloridu titaničitému.

- 20 Potom se reaktor zahřeje na 50 °C a v průběhu 105 minut se do něj pomalu přidá 50,1 mmol tetrachloridu titaničitého. Získaná směs se jednu hodinu míchá při 50 °C a potom se ochladí na teplotu okolí (23 °C). Pevný produkt (O), který se takto získá, se promyje třikrát 600 ml n-hexanu při teplotě 23 °C. Po takovém promytí tento produkt obsahuje v jednom gramu oxidu křemičitého 1,7 mmol hořčíku, 4,8 mmol chloru a pouze 0,54 mmol titanu, který se nalézá pouze ve valenčním stavu 4.

Příklad 10 (srovnávací)

- 35 Polymerace ethylenu v reaktoru s mechanicky míchaným ložem

- Do všech podrobností se opakuje polymerační postup popsáný v příkladu 2, s tím rozdílem, že se do reaktoru zavede 1,0 g katalyzátoru O místo 1,2 g katalyzátoru D. Na konci polymeračního období (3 hodiny 20 minut) se z reaktoru vyjme 600 g polyethylenu s indexem toku taveniny 40 MI 2,16 o hodnotě 2,75 g/10 min a distribucí molekulové hmotnosti 5,0.

Příklad 11

- 45 a) Výroba katalyzátoru

- Pracuje se v reaktoru s fluidním ložem, který je v podstatě tvořen vertikálním válcem o výšce 175 cm a průměru 5 cm, pod nímž je uspořádána uvolňovací komora. Reaktor je vybaven fluidizačním patrem z porézního materiálu, které je uspořádáno v dolní části válce. Reaktor rovněž obsahuje elektrické odporové topení a přívod fluidizačního plynu.

- Do reaktoru, který se udržuje při teplotě 60 °C a do kterého se uvádí fluidizační plyn, který se skládá z dusíku, obsahujícího méně než 2 ppm vodní páry, postupující směrem vzhůru rychlostí 12 cm/s, se předloží 60 g mikrosferoidního oxidu křemičitého (výrobek prodáváný pod obchodním označením ES 70[®] firmou Joseph Crosfield and Sons (Velká Británie). Tento oxid 55

křemičitý se skládá ze sferoidních částic s hmotnostním střední průměrem 45 μm . Oxid křemičitý byl 8 hodin sušen při 900 °C. Pod atmosférou dusíku se provedou následující operace.

5 Do jednolitrového reaktoru z nerezové oceli, který je vybaven míchacím zařízením, které pracuje s frekvencí otáčení 250 min^{-1} , se při teplotě 23 °C předloží 600 ml n-hexanu, 60 g předsušeného oxidu křemičitého ve formě kulovitých částic a 48 mmol HMDS. Získaná směs se čtyři hodiny míchá při 80 °C a vzniklý pevný produkt (A) se třikrát promyje 600 ml n-hexanu o teplotě 50 °C.

10 Potom se ke vzniklému pevnému produktu A v suspenzi 600 ml n-hexanu v průběhu 30 minut pomalu přidává při teplotě 50 °C 48 mmol dibutylhořčíku. Vzniklá směs se jednu hodinu míchá při 50 °C. Získaný pevný produkt (B) obsahuje 0,8 mmol hořčíku na gram oxidu křemičitého. Reaktor obsahující pevný produkt B v suspenzi 600 ml n-hexanu se potom zahřeje na 50 °C. K suspenzi se potom za míchání v průběhu 30 minut přidá 96 mmol terc.butylchloridu a po skončení tohoto období se směs ještě jednu hodinu míchá při 50 °C. Pevný produkt C, který se takto získá, se třikrát promyje 600 ml n-hexanu při 50 °C. Po takovém promytí obsahuje produkt 0,8 mmol hořčíku a 1,6 mmol chloru, vztaženo na gram oxidu křemičitého. Tento produkt v zásadě nemá redukční vlastnosti vzhledem k tetrachloridu titaničitému.

20 Potom se reaktor zahřeje na 50 °C a v průběhu 15 minut k pevnému produktu C, suspendovanému v 600 ml n-hexanu přidá 4,8 mmol triethylorthoacetátu. Získaná směs se 30 minut míchá při 50 °C. Potom se reaktor zahřeje na 50 °C a přidá se do něj 19,2 mmol trimethylhliníku v průběhu 30 minut. Vzniklá směs se dále 30 minut míchá při 50 °C. Do reaktoru se dále při 50 °C v průběhu 30 minut uvede 9,6 mmol diisopropoxytitaniumdichloridu. Vzniklá směs se dále jednu hodinu míchá při 50 °C a potom se ochladí na teplotu okolí (asi 20 °C). Pevný katalyzátor, který se takto, získá obsahuje v jednom gramu oxidu křemičitého 0,8 mmol hořčíku, 1,6 mmol chloru a 0,16 mmol titanu.

b) Kopolymerace ethylenu v suspenzi

30 Do 2,6-litrového reaktoru z nerezové oceli, udržovaného za tlaku 0,1 MPa dusíku a vybaveného míchadlem pracujícím s frekvencí otáčení 700 min^{-1} se uvede 1 litr zcela bezvodého n-hexanu, 6 mmol trimethylhliníku, takové množství katalyzátoru, vyrobeného podle výše uvedeného odstavce, který odpovídá množství titanu 0,1 mmol a 80 ml 4-methyl-1-pentenu. Reaktor se zahřeje na 80 °C a uvede se do něj nejprve vodík do celkového tlaku 0,16 MPa a potom ethylen do celkového tlaku 0,40 MPa. Celkový tlak 0,40 MPa se potom udržuje dalším dávkováním ethylenu. Po 40 minutách kopolymerace se z reaktoru vyjme 150 g kopolymeru, který má následující vlastnosti:

- index toku taveniny MI 2,16: 0,86 g/10 minut
- tokový parametr n [který je definován vztahem $n = \log(\text{MI } 21,6 / \text{MI } 2,16) / \log(21,6 / 2,16)$, kde MI 21,6 představuje index toku taveniny polymeru měřený při 190 °C pod zatížením 21,6 kg]: 1,49
- relativní hustota: 0,933
- obsah 4-methyl-1-pentenu: 4,7 %
- distribuce molekulových hmotností: 3,9.

45

Příklad 12

a) Výroba katalyzátoru

50

Práškovitý mikrosferoidní oxid křemičitý (výrobek, který je na trhu pod obchodním označením ES 70[®], výrobce: Joseph Crosfield and Sons, Velká Británie) se 12 hodin tepelně zpracovává při 870 °C v reaktoru s fluidním ložem, jímž se nechá procházet proud suchého dusíku. Po tepelném zpracování se vysušený prášek oxidu křemičitého ochladí na teplotu přibližně 20 °C a udržuje se pod atmosférou dusíku.

55

Do 240-litrového reaktoru z nerezové oceli, který je vybaven míchacím zařízením, které pracuje s frekvencí otáčení 166 min^{-1} , se při teplotě okolí uvede 20 kg předsušeného oxidu křemičitého a n-hexan v takovém množství, aby se získalo 110 litrů suspenze. Potom se při teplotě 50°C přidá 16 mol HMDS. Takto získaná suspenze se 4 hodiny míchá při 80°C . Suspenze obsahuje pevnou látku D, která se potom pětkrát promyje 130 litry n-hexanu o teplotě 50°C .

Dále se do reaktoru v průběhu 2 hodin a při teplotě 50°C uvede 30 mol dibutylhořčíku. Suspenze se jednu hodinu míchá při 50°C . V suspenzi je obsažen pevný produkt E, který obsahuje 1,5 mmol hořčíku v jednom gramu oxidu křemičitého.

Reaktor, který obsahuje pevný produkt E v suspenzi v n-hexanu, se potom zahřeje na 50°C a uvede se do něj 60 mol terc.butylchloridu v průběhu dvou hodin. Po skončení přidavku se vzniklá suspenze ještě jednu hodinu míchá při 50°C . Pevný produkt F, který je v ní obsažen, se třikrát promyje 130 litry n-hexanu při 50°C .

Potom se reaktor zahřeje na 50°C a rychle se do něj uvede 6,0 mol triethylorthoacetátu. Získaná suspenze se jednu hodinu míchá při 50°C a potom se do reaktoru při stejné teplotě uvede 12 mol trimethylhliníku. Vzniklá suspenze se dvě hodiny míchá při 80°C a potom se reaktor ochladí na 50°C . K obsahu reaktoru se v průběhu jedné hodiny přidá 3,0 mol tetra-n-butoxidu titaničitého a 3,0 mol tetrachloridu titaničitého. Získaná suspenze se ještě dvě hodiny míchá při 80°C a potom se ochladí na teplotu přibližně 20°C . Katalyzátor, který je v této suspenzi obsažen se pětkrát promyje 130 litry n-hexanu o teplotě 20°C . Získaný katalyzátor obsahuje v jednom gramu oxidu křemičitého 1,5 mmol hořčíku, 3 mmol chloru a 0,30 mmol titanu.

b) Kopolymerace ethylenu a 1-butenu v diskontinuálním reaktoru s fluidním ložem

Polymerace se provádí v reaktoru, který obsahuje fluidní lože o průměru 15 cm. Reaktor je vybaven kompresorem pro recirkulaci fluidizačního plynu. Pro vytvoření startovního fluidizačního lože se použije 100 gramu polymeru ve formě prášku, který pochází z předchozí reakce a který má relativní hustotu 0,916, tokový index MI 2,16 o hodnotě 1,63 g/10 minut a sypnou hmotnost $0,39 \text{ g/cm}^3$. Po vytvoření fluidního lože se reaktor tři hodiny proplachuje suchým dusíkem při teplotě 95°C . Potom se reaktor naplní směsí ethylenu, 1-butenu a vodíku. Parciální tlaky jednotlivých složek v této směsi jsou:

ethylen	0,54 MPa
vodík	0,15 MPa
1-buten	0,21 MPa.

Fluidizační rychlost plynné směsi se udržuje na 25 cm/s a teplota fluidizačního plynu se udržuje na 80°C .

Potom se do reaktoru uvede 35 mmol trimethylhliníku a výše uvedený katalyzátor v množství, které odpovídá 0,33 mmol titanu. Celkový tlak plynné směsi se udržuje na konstantní hodnotě dodávkou ethylenu do reaktoru. Na konci kopolymerace se reaktor ochladí, odplyní a nakonec propláchne dusíkem. Získá se práškový kopolymer s následujícími vlastnostmi:

- relativní hustota: 0,919
- tokový index MI 2,16: 1 g/10 minut
- sypná hmotnost: $0,41 \text{ g/cm}^3$.

Příklad 13

a) Výroba předpolymeru

Do kovového reaktoru o objemu 1 m^3 , který je vybaven duplikátorovým pláštěm a míchadlem pracujícím při frekvenci otáčení 140 min^{-1} , se postupně zavede 450 litrů n-hexanu, 15 g antistatického přípravku ASA-3 (výrobek firmy Shell, Holandsko) s obsahem 0,55 % hmotnostního chromu a vápníku, katalyzátor vyrobený podle příkladu 12 a) v množství odpovídajícím 2,0 mol titanu a dále 8,0 mol tri-n-oktyl hliníku. Takto vyrobená suspenze katalyzátoru se zahřeje na 70°C a uvádí se do ní ethylen ustálenou rychlostí 15 kg/h po dobu pěti hodin a dvaceti minut. Na konci předpolymerační reakce se získaná suspenze předpolymeru ochladí na 60°C . Z reaktoru se vyjme 80 kg předpolymeru s výbornou sypkostí za sucha, jehož hmotnostní střední průměr částic je $90 \mu\text{m}$ a sypná hmotnost je $0,45 \text{ g/ml}$.

b) Kopolymerace ethylenu a 1-hexenu v plynné fázi

100 kg dokonale bezvodého polyethylenového prášku (práškovitý násada pocházející z předchozí reakce) se pod atmosférou dusíku uvede do reaktoru, obsahujícího fluidizované lože o průměru 45 cm. Do reaktoru se potom vhání plynná směs o teplotě 80°C , která se skládá z vodíku, ethylenu, 1-hexenu a dusíku. Rychlost vhánění plynné směsi je 44 cm/s . Parciální tlaky jednotlivých složek plynné směsi jsou:

	vodík	0,07 MPa
	ethylen	0,325 MPa
20	1-hexen	0,058 MPa
	dusík	0,85 MPa.

Do tohoto reaktoru se potom uvádí předpolymer, získaný výše uvedeným způsobem, rychlostí 120 g za hodinu a triethylaluminium rychlostí 24 mmol/h . Po stabilizaci polymeračních podmínek se z reaktoru odvádí rychlostí 16 kg/h práškovitý kopolymer, který má následující vlastnosti:

	sypaná hmotnost:	$0,40 \text{ g/cm}^3$
	tokový index MI 2,16:	$0,9 \text{ g/10 minut}$
	tokový parametr n:	1,5
30	relativní hustota:	0,918
	hmotnostní střední průměr:	$600 \mu\text{m}$
	obsah jemných částic	
	s průměrem nižším než $125 \mu\text{m}$:	0,4 % hmotnostního
	obsah titanu:	9 ppm
35	distribuce molekulových hmotností:	3,9.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler-Natta nanesených na granulovaném nosiči na bázi žíravzdorného oxidu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se granulovaný nosič kontaktuje s
 - 45 a) s organokřemičitou sloučeninou,
 - b) dialkylhořečnatnou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou,
 - c) monochlorovanou organickou sloučeninou a
 - d) alespoň jednou sloučeninou čtyřmocného titanu,
- 50 přičemž kontaktování nosiče a organokřemičité sloučeniny se provádí jako první stupeň výroby katalyzátoru a kontaktování nosiče a dialkylhořečnatné sloučeniny a popřípadě trialkylhlinité sloučeniny se provádí po kontaktování nosiče a organokřemičité sloučeniny.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že organokřemičitou sloučeninou je diethoxydimethylsilan, methyltrimethoxysilan, methyltriethoxysilan, tetraethoxysilan nebo hexamethyldisilazan.
- 5 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje kontaktní stupeň, v němž se granulovaný nosič uvádí do styku s elektron–donorní sloučeninou.
4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že elektron–donorní sloučenina je zvolena ze souboru zahrnujícího tetrahydrofuran, dimethylformamid, triethylorthoacetát a
10 tetraethoxysilan.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje kontaktování granulovaného nosiče s organokovovou sloučeninou.
- 15 6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že organokovovou sloučeninou je trimethylaluminium nebo dimethylaluminiumchlorid.
7. Způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler–Natta na granulovaném nosiči na bázi žáruvzdorného oxidu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se
- 20 a) granulovaný nosič uvede do styku s organokřemičitou sloučeninou,
b) nosič vycházející ze stupně a) se uvede do styku s dialkylhořečnatou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou,
c) nosič vycházející ze stupně b) se uvede do styku s monochlorovanou organickou sloučeninou
a
25 d) nosič vycházející ze stupně c) se uvede do styku se sloučeninou čtyřmocného titanu.
8. Způsob výroby katalyzátorů typu Ziegler–Natta na granulovaném nosiči na bázi žáruvzdorném oxidu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se
- 30 a) granulovaný nosič uvede do styku s organokřemičitou sloučeninou,
b) nosič vycházející ze stupně a) se uvede do styku s dialkylhořečnatou sloučeninou a popřípadě trialkylhlinitou sloučeninou,
c) nosič vycházející ze stupně b) se uvede do styku s monochlorovanou organickou sloučeninou,
d) nosič vycházející ze stupně c) se uvede do styku s elektron–donorní sloučeninou,
e) nosič vycházející ze stupně d) se uvede do styku s organokovovou sloučeninou a
35 f) nosič vycházející ze stupně e) se uvede do styku se sloučeninou čtyřmocného titanu.
9. Katalyzátory vyrobitelné způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8.
10. Použití katalyzátorů podle nároku 9 pro polymeraci a kopolymeraci olefinů.
- 40 11. Použití katalyzátorů podle nároku 9, v kombinaci s trimethylhlíníkem, jako kokatalyzátorem, pro polymeraci a kopolymeraci olefinů.
12. Použití podle nároku 10 nebo 11, při němž se získá polymer se sypanou hmotností v rozmezí
45 od 0,37 do 0,50 g/cm³.

50

Konec dokumentu
