

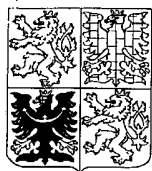
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 521

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13.08.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.08.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/911263**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.07.2000**
(Věstník č. 7/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/16851**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/09075**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 10/02

C 08 F 4/69

C 08 F 2/34

(71) Přihlašovatel:

UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS
TECHNOLOGY CORPORATION, Danbury, CT, US;

plyn částečně kondenzuje je vrácen zpět do reaktoru, kde svým odpařováním podporuje chlazení.

(72) Původce:

Wright Dale Andrew, Charleston, WV, US;
Engelmann Theodore Randolph, Boundbrook, NJ, US;
Nicholas Antonis, Belle Mead, NJ, US;
Alexandre François, Anjou, CA;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby vysokohustotního polyethylenu

(57) Anotace:

Způsob výroby vysokohustotního polyethylenu v plynné fázi zahrnující kontaktování směsi obsahující ethylen a jeden nebo více alfa olefinů s produktem reakce bis(hydrokarbylsilyl)chromátu s hydrokarbylhlinitou nebo hydrokarbylboritou sloučeninou naneseným na nosiči, v reaktoru s fluidním ložem majícím potrubí pro recyklaci plynu, za polymeračních podmínek s následujícími parametry: (i) poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu je v rozmezí 0,1:1 až 2,9:1; (ii) množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od 0,005 do 0,25 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenu; (iii) parciální tlak ethylenu se pohybuje v rozmezí od 1378,96 kPa do 2757,92 kPa; (iv) do reaktoru je přiváděn kyslík a/nebo jiný katalyzátorový jed v množství od 0,005 do 0,5 objemového dílu katalyzátorového jedu na milion objemových dílů ethylenu; (v) molární poměr alfa olefinu ku ethylenu je od 0,0001:1 do 0,1:1; (vi) do reaktoru je přiváděn vodík v množství od 0,005 do 0,5 molu vodíku na jeden mol ethylenu; (vii) polymerace je prováděna při teplotě od 80°C do 110°C; a (viii) do potrubí pro recyklaci plynu je přiváděn relativně nízkovroucí inertní uhlovodík v množství dostatečném pro zvýšení rosného bodu recyklovaného plynu, který obsahuje alfa olefiny a ostatní plyny přítomné v reaktoru, recyklovaný

CZ 2000 - 521 A3

Způsob výroby vysokohustotního polyethylenu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby vysokohustotního polyethylenu, který nachází zvláště dobré uplatnění při výrobě geofólií, trubek a tvarovaných produktů.

Dosavadní stav techniky

Vysokohustotní polyethylen (HDPE), jehož hustota se pohybuje v rozmezí od 0,940 do 0,958 gramu na centimetr kubický, nachází uplatnění při tvarování vstřikováním, rotačním tvarování, při výrobě fólií, trubic, hadic, a, což je zde předmětem zvláštního zájmu, při výrobě trubek, produktů získaných vyfukováním a při výrobě geofólií.

Aby byly výrobky z vysokohustotního polyethylenu (HDPE) určené pro výrobu trubek, geofólií a produktů získaných vyfukováním konkurenceschopné, měly by vykazovat vysokou odolnost proti pomalému šíření trhlin, aby bylo zabráněno výskytu křehkých poruch při zatížení, nebo aby byl tento jev podstatně oddálen. V současné době je jednou z nových široce používaných zkušebních metod stanovení odolnosti proti pomalému šíření trhlin, zvláště pak u trubek, test odolnosti proti porušení vrubovaných trubek zkouškou Pennsylvania (označovaný jako PENT test z anglického Pennsylvania Notch Tensile test). PENT test byl vyvinut při snaze simulovat zrychleným způsobem odolnost polymeru nebo již vyrobených trubek proti pomalému šíření trhlin. PENT test byl schválen pod označením ASTM-F 1473 a je široce používán v potrubním průmyslu jakožto nástroj pro kontrolu/zajištění kvality výroby

tlakových trubek. Dále by měl vysokohustotní polyethylen (HDPE) mít konzistentně dobrou extrudovatelnost.

V současné době existuje trvalá snaha nalézt takové typy vysokohustotního polyethylenu (HDPE), které by bylo možné snadno zpracovávat a výrobky z nich vyrobené by měly prodlouženou životnost v PENT testu.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu jsou proto takové HDPE polymery, které vykazují vysokou odolnost proti pomalému šíření trhlin po jejich zpracování na trubky, tvarované produkty, geofólie nebo jiné výrobky a které mají vysokou úroveň zpracovatelnosti. Další předměty tohoto vynálezu a výhody budou zřejmé z následujícího textu.

Předmětný vynález se týká způsobu výroby polymerů výše uvedených vlastností. Předmětem vynálezu je způsob výroby vysokohustotního polyethylenu v plynné fázi, který zahrnuje kontaktování směsi zahrnující ethylen a jeden nebo více alfa olefinů s produktem reakce bis(hydrokarbylsilyl)chromátu s hydrokarbylhlinitou nebo hydrokarbylboritou sloučeninou, který je nanesený na vhodném nosiči, v reaktoru s fluidním ložem opatřeným potrubím pro recyklaci plynu za polymeračních podmínek s následujícími parametry:

(i) poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu je v rozmezí od přibližně 0,1:1 do přibližně 2,9:1;

(ii) množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,005 do přibližně 0,25 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenu;

(iii) parciální tlak ethylenu se pohybuje v rozmezí od přibližně 1378,96 kilopascalů (200 psi) do přibližně 2757,92 kilopascalů (400 psi);

(iv) do reaktoru je přiváděn kyslík a/nebo jiný katalyzátorový jed v množství od přibližně 0,005 do přibližně 0,5 objemového dílu katalyzátorového jedu na milion objemových dílů ethylenu;

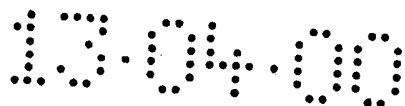
(v) molární poměr alfa olefinu ku ethylenu je v rozmezí od přibližně 0,0001:1 do přibližně 0,1:1;

(vi) do reaktoru je přiváděn vodík v množství od přibližně 0,005 do přibližně 0,5 molu vodíku na jeden mol ethylenu;

(vii) polymerace je prováděna při teplotě od přibližně 80 °C do přibližně 110 °C; a

(viii) do potrubí pro recyklaci plynu je přiváděn relativně nízkovroucí inertní uhlovodík, který zde zvyšuje teplotu rosného bodu recyklovaného plynu, který obsahuje alfa olefiny a ostatní plyny přítomné v reaktoru, recyklovaný plyn částečně kondenzuje a je vrácen zpět do reaktoru, kde svým odpařováním podporuje chlazení.

Vysokohustotní polyethylen (HDPE) je kopolymer ethylenu a jednoho nebo více alfa olefinů. Alfa olefin může obsahovat 3 až 12 atomů uhlíku, výhodně 3 až 8 atomů uhlíku. Jako příklad těchto alfa olefinů je možné uvést propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten. Výhodné je použití jednoho nebo dvou alfa olefinů. Nejvýhodnějším alfa olefinem je 1-hexen. Celkové množství alfa olefinu v kopolymeru se může pohybovat v rozmezí od přibližně 0,1 do přibližně 3 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů kopolymeru, výhodně v rozmezí od přibližně 0,5 do



přibližně 2,5 hmotnostních dílů. Index toku taveniny (I_2) polymeru podle předmětného vynálezu může nabývat hodnot v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,5 gramů za 10 minut, výhodně nabývá index toku taveniny (I_2) hodnot v rozmezí od přibližně 0,04 do přibližně 0,2 gramu za 10 minut. Tento polymer může mít rovněž index toku taveniny (I_5) od přibližně 0,06 do přibližně 2,5 gramu za 10 minut; výhodně v rozmezí od přibližně 0,2 do 1,0 gramu za 10 minut. Tento polymer může mít rovněž index toku taveniny (I_{21}), který může nabývat hodnot v rozmezí od přibližně 2 do přibližně 40 gramů za 10 minut a výhodně index toku taveniny (I_{21}) nabývá hodnot v rozmezí od přibližně 6 do přibližně 20 gramů za 10 minut.

Index toku taveniny (I_2) je stanovován podle standardu ASTM D-1238, podmínky E. Je měřen při teplotě 190 °C a zatížení 2,16 kilogramů a udáván v gramech za 10 minut. Index toku taveniny (I_5) lze stanovit podle standardu ASTM D-1238, podmínky P. Je měřen při teplotě 190 °C a zatížení 5 kilogramů a udáván v gramech za 10 minut. Index toku taveniny (I_{21}) je stanovován podle standardu ASTM D-1238, podmínky F. Je měřen při teplotě 190 °C a zatížení 21,6 kilogramů a udáván v gramech za 10 minut. Poměr indexů toku taveniny je poměr jednotlivých indexů toku taveniny.

Poměr indexů toku taveniny (I_{21}/I_5) vysokohustotního polyethylenu (HDPE) podle předmětného vynálezu může nabývat hodnot v rozmezí od přibližně 16 do přibližně 33 a výhodně nabývá hodnot v rozmezí od přibližně 20 do přibližně 29.

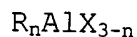
Hustota vysokohustotního polyethylenu (HDPE) podle tohoto vynálezu může nabývat hodnot v rozmezí od 0,940 do 0,958 gramu

na centimetr kubický, výhodně v rozmezí od 0,943 do 0,953 gramu na centimetr kubický.

Kopolymerace ethylenu a alfa olefinu(ů) v přítomnosti katalyzátorového systému tvořeného produktem reakce bis(hydrokarbylsilyl)chromátu s hydrokarbylhlinitou sloučeninou, který je nanesený na vhodném nosiči, byl dříve popsán v patentu Spojených států amerických číslo US 5137994. Hydrokarbylhlinitá sloučenina je někdy označována jako kokatalyzátor a jindy jako promotor nebo redukční činidlo v případech, kdy před vlastním provedením kopolymerace reaguje se zmíněným chromátem. Viz. například patenty Spojených států amerických číslo US 3324095, 3324101 a 3704287. V těchto patentech jsou popsány bis(triarylsilyl)chromáty a způsob jejich výroby. Jako příklad těchto sloučenin je možné uvést bis(trifenylsilyl)chromát; bis(tritolylsilyl)chromát; bis(trixylylsilyl)chromát; bis(trinaftylysilyl)chromát; bis(triethylfenylsilyl)chromát; bis(trimethylnaftylysilyl)chromát; bis(adamantyl)chromát.

Jako příklad hydrokarbylhlinitých sloučenin, které mohou být použity jako přídavné látky, je možné uvést trihydrokarbylhlinité sloučeniny, hydrokarbylaluminiumhalogenidy, hydrokarbylaluminiumhydrokarbyloxydy a hydrokarbylaluminiumhydridy. V těchto sloučeninách může hydrokarbylová skupina obsahovat od 1 do 14 atomů uhlíku a halogenem může být chlor, fluor, brom nebo jod. Hydrokarbylovou skupinou může být alkylová skupina, aralkylová skupina, arylová skupina, alkarylová skupina, alicyklická skupina nebo bicyklická skupina. Jako příklad těchto hydrokarbylhlinitých sloučenin je možné uvést trimethylhliník, triethylhliník, tributylhliník, tridecylhliník,

tridodecylhliník, diethylaluminiumchlorid,
dibutylaluminiumchlorid, dibutylaluminiumbromid,
dibutylaluminiumjodid, dibutylaluminiumfluorid,
dihexylaluminiumchlorid, methylaluminiumchlorid,
ethylaluminiumbromid, butylaluminiumchlorid,
pentylaluminiumchlorid, diethylaluminiumhydrid,
dibutylaluminiumhydrid, dihexylaluminiumhydrid,
methylaluminiumhydrid, ethylaluminiumhydrid,
butylaluminiumhydrid a pentylaluminiumhydrid. Obecně lze tyto
sloučeniny vyjádřit obecným vzorcem



kde

R je shora definovaná uhlovodíková skupina,

X je atom halogenu, hydrokarbyloxidová skupina nebo
atom vodíku a

n je celé číslo od 1 do 3.

Hydrokarbylborité sloučeniny, které lze použít při
provádění způsobu podle tohoto vynálezu jsou sloučeniny
obecného vzorce

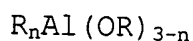


kde

R je hydrokarbylová skupina obsahující 1 až 14 atomů
uhlíku.

Jako příklad těchto sloučenin je možné uvést
trimethylboran, triethylboran, triisobutylboran a
tributylboran. Výhodným modifikačním činidlem tohoto druhu je
triethylboran.

Hydrokarbylaluminiumhydrokarbyloxidy, které se běžně označují jako "alkylaluminiumalkoxydy" jsou sloučeniny obecného vzorce



kde

n je celé číslo od 1 do 2 a

R je hydrokarbylová skupina obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, výhodně 1 až 8 atomů uhlíku.

Hydrokarbylovou skupinou může být alkylová skupina, aralkylová skupina, arylová skupina, alkarylová skupina, alicyklická skupina nebo bicyklická skupina. Jako příklad takových skupin je možné uvést methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, n-butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, n-pentylovou skupinu, isopentylovou skupinu, neopentylovou skupinu, hexylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, 2-methyl-pentylovou skupinu, heptylovou skupinu, oktylovou skupinu, 2-ethylhexylovou skupinu, cyklohexylmethylovou skupinu, nonylovou skupinu, decylovou skupinu, undecylovou skupinu, dodecylovou skupinu, tridecylovou skupinu, tetradecylovou skupinu, benzylovou skupinu, pinylovou skupinu, pinylmethylovou skupinu, fenetylovou skupinu, p-methylbenzylovou skupinu, fenyllovou skupinu, tolylovou skupinu, xylylovou skupinu, naftylovou skupinu, ethylfenylovou skupinu, methylnaftylovou skupinu, dimethylnaftylovou skupinu, norbornylovou skupinu a norbornylmethylovou skupinu. Nejvýhodnějším hydrokarbylaluminiumhydrokarbyloxidem je diethylaluminiummethoxid.



Ve všech výše uvedených příkladech jsou hydrokarbylové skupiny, halogenidové skupiny a hydridové skupiny vybrány nezávisle, tj. tyto skupiny mohou být stejné nebo se mohou lišit.

Jak bylo již dříve řečeno, produkt reakce shora uvedeného chromátu s hydrokarbylhlinitou sloučeninou nebo hydrokarbylboritou sloučeninou je nanesen na nosič. Ačkoli je výhodným nosičem oxid křemičitý, je možné použít i jiné anorganické oxidy. Jako příklad vhodného materiálu sloužícího jako nosič je možné uvést fosforečnan hlinitý, oxid hlinitý, směs oxidu křemičitého a hliníku, oxid křemičitý modifikovaný hydrokarbylhlinitou sloučeninou jako je triethylhliník, oxid křemičitý modifikovaný diethylzinkem, oxid křemičitý modifikovaný titantetrahydrokarbyloxidem jako je titantetraisopropoxid, směsné gely obsahující oxid křemičitý a oxid titaničitý, oxid titaničitý a směs oxidu křemičitého a uhličitanu vápenatého. Typickým nosičem je dehydratovaný, pevný materiál se specifickou pórovitostí, který musí být inertní k polymeraci. Tento nosič je používán ve formě suchého prachu, který má průměrnou velikost částic v rozmezí od přibližně 2 do přibližně 250 mikrometrů, výhodně v rozmezí od přibližně 30 do přibližně 180 mikrometrů; specifický povrch v rozmezí od přibližně 100 do přibližně 750 čtverečních metrů na jeden gram, výhodně v rozmezí od přibližně 240 do přibližně 550 čtverečních metrů na jeden gram; a velikost pórů v rozmezí od přibližně 8×10^{-9} metru (80 angstromů) do přibližně 3×10^{-8} metru (300 angstromů), výhodně v rozmezí od přibližně $1,2 \times 10^{-8}$ metru (120 angstromů) do přibližně $2,5 \times 10^{-8}$ metru (250 angstromů).

Katalyzátor je možné připravit vzájemnou reakcí bis(triarylsilyl)chromátu s hydrokarbylhlinitou nebo

hydrokarbylboritou sloučeninou a dehydratovaným nosným materiálem. Bis(triarylsilyl)chromát reaguje s hydroxylovými skupinami přítomnými na povrchu nosiče. Touto reakcí je většina chromátu chemicky naadsorbována na povrch nosiče a zbylý chromát, který není chemicky naadsorbován, je na povrch nosiče naadsorbován fyzikálně. Obvykle je chemicky naadsorbováno od přibližně 50 do přibližně 100 % chromátu. Je ovšem třeba uvést, že i po chemické adsorpci zůstává v chromátu jedna nebo více reaktivních skupin, které dále reagují s hydrokarbylhlinitou nebo hydrokarbylboritou sloučeninou.

Obecně se používá takové množství nosiče, aby bylo dosaženo poměru od přibližně 0,01 do přibližně 0,3 milimolu chromu na gram nosiče, výhodně je tento poměr od přibližně 0,03 do přibližně 0,1 milimolu chromu na gram nosiče.

Polymerace probíhá za řízených podmínek v plynné fázi fluidním způsobem a je výhodně prováděna nepřetržitě. Typický reaktor s fluidním ložem byl popsán v patentu Spojených států amerických číslo US 4482687.

Při postupu podle tohoto vynálezu je třeba dodržet následující nejdůležitější parametry:

(i) poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu je v rozmezí od přibližně 0,1:1 do přibližně 2,9:1, výhodně v rozmezí od přibližně 1:1 do přibližně 2:1. Nejvýhodnější poměr je přibližně 1,5:1.

(ii) množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,005 do přibližně 0,25 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenu, výhodně v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 hmotnostních dílů.

(iii) parciální tlak ethylenu se pohybuje v rozmezí od přibližně 1378,96 kilopascalů (200 psi) do přibližně 2757,92 kilopascalů (400 psi), výhodně v rozmezí od přibližně 1447,91 kilopascalů (210 psi) do přibližně 2068,44 kilopascalů (300 psi). Nejvýhodnější rozmezí parciálního tlaku ethylenu je od přibližně 1551,33 kilopascalů (225 psi) do přibližně 1896,07 kilopascalů (275 psi).

(iv) do reaktoru je možné přivádět kyslík v množství od přibližně 0,005 do přibližně 0,5 objemového dílu na milion objemových dílů ethylenové náplně, výhodně je kyslík přidáván v rozmezí od přibližně 0,005 do přibližně 0,25 objemového dílu na milion objemových dílů ethylenové náplně. Nejvýhodnější množství je v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 ppm (objemových dílů na milion objemových dílů) ethylenové náplně. Tento postup lze označit jako tzv. "zpětné přidávání kyslíku" a jeho podstata spočívá v tom, že se do reaktoru přivádí proud kyslíku naředěného v dusíku, přičemž přívod tohoto proudu je řízen podle rychlosti přidávání ethylenu do reaktoru, aby bylo dosaženo požadované úrovně v ppm zpětně přidaného kyslíku. Alternativně nebo v kombinaci s tímto postupem je možné použít pro dosažení stejného účinku jiné katalyzátorové jedy. Tyto katalyzátorové jedy je možné přidávat z vnějších zdrojů právě jako kyslík nebo mohou být přítomny jako nečistoty v přidávaném ethylenu nebo jiných plynech nebo kapalinách přidávaných do reaktoru. Jako příklady vhodných a výhodných katalyzátorových jedů je možné uvést vedle kyslíku látky jako aceton a ostatní sloučeniny obsahující kyslík, methanol a ostatní sloučeniny obsahující hydroxylovou skupinu a vodu. V tomto ohledu je možné použít i různé sloučeniny obsahující dusík, fosfor, síru, arsen nebo halogen, avšak s jejich přítomností ve formě znečištění přiváděného ethylenu nebo

ostatních plynů nebo kapalin přiváděných do reaktoru se lze setkat méně často. Jedním z účinků katalyzátorového jedu je snížení relativní molekulové hmotnosti polymeru. Tato skutečnost se odráží ve zvýšení hodnot indexů toku taveniny. V každém případě je kyslík výhodným katalyzátorovým jedem.

(v) molární poměr alfa olefinu k ethylenu je od přibližně 0,0001:1 do přibližně 0,1:1, výhodně v rozmezí od přibližně 0,005:1 do přibližně 0,03:1. Nejvýhodnější molární poměr je v rozmezí od přibližně 0,0075:1 do přibližně 0,01:1.

(vi) do reaktoru je možné přivádět vodík v molárním poměru od přibližně 0,005 do přibližně 0,5 molu vodíku na jeden mol ethylenu, výhodně v molárním poměru od přibližně 0,01:1 do přibližně 0,1:1. Nejvýhodnější molární poměr je přibližně 0,05:1.

(vii) polymeraci je možné provádět v rozmezí teplot od přibližně 80 °C do přibližně 110 °C, výhodně je polymerace prováděna v rozmezí teplot od přibližně 85 °C do přibližně 100 °C. Nejvýhodnější teplotní rozmezí je od přibližně 90 °C do přibližně 95 °C.

(viii) do reaktoru je možné přivádět relativně nízkovroucí inertní uhlovodík, který dále prochází potrubím pro recyklaci plynu, kde po přivedení před chladič dochází k jeho odpaření. Uvedený uhlovodík se přivádí v množství dostačujícím pro zvýšení teploty rosného bodu recyklovaného plynu. Po částečné kondenzaci recyklovaného plynu v chladiči recyklovaného plynu je plyn i kondenzát vracen zpět do reaktoru, kde svým odpařováním podporuje chlazení. Uvedený inertní uhlovodík je možné také přivádět do potrubí pro recyklaci plynu za chladičem. Tento způsob kondenzace je detailně diskutován níže.

Tlak, tj. celkový tlak v reaktoru, může nabývat hodnot v rozmezí od přibližně 1723,7 kilopascalů (250 psi) do přibližně 3550,82 kilopascalů (515 psi) a výhodně nabývá hodnot v rozmezí od přibližně 2068,44 kilopascalů (300 psi) do přibližně 2861,34 kilopascalů (415 psi). Parciální tlak ethylenu je nastaven ve výše uvedeném rozmezí. Rovnováha celkového tlaku je udržována pomocí alfa olefinu(ů) a/nebo inertním plynem jako je dusík.

Objemová výkonnost je udávána v kilogramech za hodinu na jeden litr a je označována také jako STY (z anglického Space/Time/Yield). Objemová výkonnost (STY) způsobu podle předmětného vynálezu nabývá hodnot od přibližně 0,08 kg/hod/l do přibližně 0,32 kg/hod/l (od přibližně 5 do přibližně 20 lb/hod/ft³), výhodně v rozmezí od přibližně 0,12 kg/hod/l do přibližně 0,24 kg/hod/l (od přibližně 7,5 do přibližně 15 lb/hod/ft³).

Typický reaktor s fluidním ložem je popsán v následujícím textu a jeho popis lze rovněž nalézt v patentu Spojených států amerických číslo US 4482687.

Fluidní lože je obvykle tvořeno polymerem granulované formě, který je shodný s tím, který má být vyráběn v reaktoru. Takže fluidní lože během probíhající polymerace obsahuje částičky vytvořeného polymeru, rostoucí částice polymeru a částičky katalyzátoru fluidizované polymeračním procesem a modifikačními plynnými složkami přiváděnými takovou rychlostí nebo takovou průtokovou rychlostí, která způsobí oddělení částic a jejich fluidní chování. Fluidní plyn je tvořen počátečním nástřikem, přidávaným nástřikem a recyklovaným

plynem, tj. alfa olefiny a/nebo inertním nosným plynem a ostatními reakčními plyny. Jak již bylo řečeno, je do reaktoru přidáván také nízkovroucí uhlovodík. Pokud je přidáván před chladičem recyklovaného plynu, dochází k jeho odpaření a stává se součástí recyklovaného plynu. Tento uhlovodík obecně vře v rozmezí teplot od přibližně $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do přibližně $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (jedná se o normální teploty varu při atmosférickém tlaku). Jako příklady těchto uhlovodíků je možné uvést isobutan, isopentan, hexan a heptan, z nichž jsou výhodné isopentan a hexan. Isopentan je přiváděn do potrubí pro recyklaci plynu v množství přibližně 2,5 až přibližně 25 objemových dílů na 100 objemových dílů recyklovaného plynu. Hexan je přiváděn v množství přibližně 1 až přibližně 10 objemových dílů na 100 objemových dílů recyklovaného plynu.

Nezbytnými částmi reakčního systému jsou reakční nádoba, lože, deska pro rozdělování plynu, přívodní a odvodní potrubí, potrubí pro recyklaci plynu, kompresor, chladič recyklovaného plynu a systém pro odstraňování produktu. V reakční nádobě je zóna pro snižování rychlosti, která se nachází nad ložem a reakční zóna, která je přímo v loži. Obě tyto zóny se nacházejí nad deskou pro rozdělování plynu. Inertní uhlovodík vstupuje do potrubí pro recyklaci plynu, zvyšuje teplotu rosného bodu recyklovaného plynu, pokud je před chladičem recyklovaného plynu dochází k jeho částečné kondenzaci v chladiči a následně vstupuje do reaktoru, kde se spolu s ostatními zkondenzovanými plyny odpařuje a tím ochlazuje exotermickou polymerační reakci. Tento způsob chlazení je charakteristický pro způsob popsany například v patentech Spojených států amerických číslo US 4543399 a US 4588790. Množství zkondenzovaného recyklovaného plynu na výstupu chladiče recyklovaného plynu je přibližně 2,5 až

přibližně 25 hmotnostních procent vztažených na hmotnost recyklovaného plynu a výhodně je přibližně 5 až přibližně 20 hmotnostních procent, nejvýhodněji přibližně 7,5 až přibližně 15 hmotnostních procent.

Bylo zjištěno, že cyklohexanem extrahovatelný podíl činí od přibližně 3 do přibližně 7 hmotnostních procent vztažených na hmotnost vysokohustotního polyethylenu (HDPE), výhodně přibližně 4 až přibližně 6 hmotnostních procent. Dále bylo zjištěno, že doba selhání v PENT testu činila alespoň 50 hodin, výhodně více než 60 hodin.

Přívodní proud plynného ethylenu, ostatních alfa olefinů, vodíku a kyslíku je, stejně jako kapalně alfa olefiny a katalyzátor, přiváděn výhodně do potrubí pro recyklaci plynu. Katalyzátor může být přidáván jako pevná látka nebo ve formě suspenze v minerálním oleji, případně je možné přivádět katalyzátor přímo do fluidního lože. Složení produktu je možné měnit změnou molárních poměrů alfa olefinů, které jsou přiváděny do fluidního lože. Produkt ve formě granulí nebo prachových částic je nepřetržitě odebírán z reaktoru tak, jak se polymerací zvyšuje hladina lože. Výkonnost je řízena rychlostí přivádění katalyzátoru. Průměrnou relativní molekulovou hmotnost je možné regulovat pomocí teploty v reaktoru a/nebo zpětným přidáváním kyslíku.

Doba zdržení směsi reakčních činidel, která zahrnuje plynné a kapalně reagující látky, katalyzátor a polymer, v reaktoru s fluidním ložem může být od přibližně 1 do přibližně 4 hodin a výhodně od přibližně 1,25 do přibližně 3 hodin.

Vysokohustotní polyethylen (HDPE) připravený podle předmětného vynálezu je možné extrudovat do tvaru trubek nebo jiných výrobků pomocí standardního extruderu upraveného podle

konkrétně požadovaného výrobku. Extrudery a postupy extrudování jsou popsány v patentech Spojených států amerických číslo US 4814135, US 4857600, US 5076988 a US 5153382. Typický extruder s jedním šnekem je možné popsat jako stroj, který má na počátku šneku násypku a na konci šneku vytlačovací štěrbinu. Násypka ústí do bubnu, který obsahuje šnek. Na druhém konci v prostoru mezi koncem šneku a vytlačovací štěrbinou je soustava sít a protlačovací deska. Předpokládá se, že šneková část extruderu je rozdělena až do tří sekcí - plnicí sekci, stlačovací sekci a měrnou sekci a do několika ohřívacích zón počínaje zadní ohřívací zónou a konče přední ohřívací zónou. Tyto zóny a sekce procházejí podél celé délky šneku. Pokud má stroj více než jeden buben, jsou bubny spolu pospojovány do série. Poměr délky každého bubnu k jeho průměru leží v rozmezí od přibližně 16:1 do přibližně 30:1. Extrudování může probíhat při teplotách od přibližně 160 do přibližně 270 °C a je výhodně prováděno v teplotním intervalu od přibližně 180 do přibližně 240 °C.

Zvláště výhodné je použití vysokohustotního polyethylenu vyrobeného způsobem podle předmětného vynálezu pro výrobu trubek, geofólií, tvarovaných produktů a pro výrobu jiných výrobků. Podle výsledků PENT testu vykazují výrobky vysokou odolnost proti pomalému šíření trhlin, tj. výrobky přečkají za podmínek PENT testu více než 50 hodin. Vysokohustotní polyethylen podle tohoto vynálezu vykazuje rovněž konzistentně dobrou extrudovatelnost.

Do vysokohustotního polyethylenu (HDPE) podle předmětného vynálezu lze přidávat běžná aditiva, jejichž příklady jsou antioxidanty, látky absorbující ultrafialové záření, antistatická činidla, pigmenty, barviva, nukleační činidla,

plnidla, kluzné prostředky, retardéry hoření, činidla zvyšující plasticitu, pomocné látky pro další zpracování, lubrikanty, stabilizátory, inhibitory kouře, činidla pro regulování viskozity, zesíťovací činidla, katalyzátory a zesilovače, prostředky pro zlepšení konfekční lepivosti a antiblokátory. Kromě plnidel mohou být přísady přítomné ve formě směsi v množství od přibližně 0,05 do přibližně 5 hmotnostních dílů na každých 100 hmotnostních dílů polymerní směsi. Plnidla je možné přidávat v množství až 20 a více hmotnostních dílů na každých 100 hmotnostních dílů směsi.

Obecně výrobky podle tohoto vynálezu obsahují primární antioxidant, sekundární antioxidant a v mnoha případech i pomocné látky pro další zpracování. Příkladem primárního antioxidantu je výrobek IRGANOX® 1010 a příkladem sekundárního antioxidantu je výrobek IRGAFOS® 168. Příklady pomocných látek pro další zpracování jsou stearan vápenatý, stearan zinečnatý a fluoroelastomery. Výhodný systém přídavných látek zahrnuje antioxidanty IRGANOX® 1010 a IRGAFOS® 168. Vyjádřeno v ppm vztažených na hmotnost, je výhodné množství jak primárního, tak sekundárního antioxidantu přibližně 500 až přibližně 2000 ppm a přibližně 200 až přibližně 800 ppm pomocné látky pro další zpracování. Uvedené jednotky ppm jsou vztažené na milión hmotnostních dílů ethylenu.

Výše uvedené patenty jsou zde obsaženy jako odkazy.

Vynález je dále ilustrován následujícími příklady:

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 5

Polymerace byla prováděna ve shora popsaném standardním reaktoru s fluidním ložem, s katalyzátorem tvořeným oxidem křemičitým, který sloužil jako nosič, na němž byl nanesen produkt reakce trifenylsilylchromátu s diethylaluminiummethoxidem, přičemž poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu byl 1,5:1. Příprava katalyzátoru byla rovněž popsána výše. Katalyzátor byl přidáván do reaktoru v množství od 0,02 do 0,04 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenového produktu. Nástřík v potrubí pro recyklaci obsahoval ethylen, 1-hexen, hexan, vodík a (v příkladech 3 až 5) kyslík. Tato směs tvořila recyklovaný plyn. Celkový tlak v reaktoru byl přibližně 2240,08 kilopascalů (325 psi). Rovnováha tlaku byla udržována dusíkem. Množství přidávaného hexanu se pohybovalo od 4 do 6 objemových dílů vztažených na 100 objemových dílů recyklovaného plynu. Výsledky získané při různých hodnotách proměnných veličin jsou spolu s hodnotami těchto proměnných uvedeny v následující tabulce.

Příklad		1	2	3	4	5
T	°C	93,4	92	92,2	93,3	94,6
C ₂ PP	kPa	1185,91	1620,28	1709,91	1620,28	1675,44
	(psi)	(172)	(235)	(248)	(235)	(243)
H ₂ /C ₂	molární	0,05	0,05	0,05	0,05	0,050
C ₆ /C ₂	molární	0,007	0,0085	0,0086	0,008	0,008
O ₂ /C ₂	ppm	0	0	0,04	0,021	0,037
Doba						
zdržení	hodina	2,5	2,5	2,5	2,5	3
MI (I ₅)	g/10 min	0,42	0,4	0,38	0,39	0,4
FI (I ₂₁)	g/10 min	10,8	10,1	10,1	10,2	9,95
MFR	---	25,5	25	26,4	25,9	25
(I ₂₁ /I ₅)						
CHÉ	hmot. %	5	4,8	5,4	5,53	4,75
Hustota	g/cm ³	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945
PENT	hodina	30 až 40	80 až 90	75 až 90	70 až 80	≥80
Extrudo-						
vatel-	---	mezní	dobrá	dobrá	dobrá	dobrá
nost						

Vysvětlivky symbolů použitých v tabulce:

T = teplota ve °C.

C₂PP = parciální tlak ethylenu v kilopascalech (psi).

H₂/C₂ = molární poměr vodíku ku ethylenu.

C₆/C₂ = molární poměr 1-hexenu ku ethylenu.

O₂/C₂ = počet objemových dílů kyslíku na milión objemových dílů ethylenové náplně reaktoru.

V příkladu 2 byl použit jiný katalyzátorový jed,

který byl přítomen v ethylenovém nástřiku
v množství alespoň 0,005 objemových ppm.

Doba zdržení = doba zdržení udávaná v hodinách.

MI(I₅) = index toku taveniny měřený při zátěži
5 kilogramů, vyjádřený v gramech za 10 minut.

FI(I₂₁) = index toku taveniny měřený při zátěži
21,6 kilogramů, vyjádřený v gramech za 10 minut.

MFR(I₂₁/I₅) = FI(I₂₁)/MI(I₅) = poměr indexů toku
taveniny.

CHE = cyklohexanem extrahovatelný podíl v hmotnostních
% vztažených na hmotnost HDPE produktu.

Hustota = hustota vyjádřená v g/cm³

PENT = stanovení bylo prováděno výše uvedeným
způsobem.

Extrudovatelnost byla stanovena subjektivně na základě
zkušeností obsluhy extruderu.



Jiří Křiž VŠTEJKA
advent
120 00 PRAHA 2, I. A. 002

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby vysokohustotního polyethylenu v plynné fázi **vyznačující se tím**, že zahrnuje kontaktování směsi obsahující ethylen a jeden nebo více alfa olefinů s produktem reakce bis(hydrokarbylsilyl)chromátu s hydrokarbylhlinitou nebo hydrokarbylboritou sloučeninou naneseným na nosiči, v reaktoru s fluidním ložem majícím potrubí pro recyklaci plynu, za polymeračních podmínek s následujícími parametry:

(i) poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu je v rozmezí od přibližně 0,1:1 do přibližně 2,9:1;

(ii) množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,005 do přibližně 0,25 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenu;

(iii) parciální tlak ethylenu se pohybuje v rozmezí od přibližně 1378,96 kilopascalů (200 psi) do přibližně 2757,92 kilopascalů (400 psi);

(iv) do reaktoru je přiváděn kyslík a/nebo jiný katalyzátorový jed v množství od přibližně 0,005 do přibližně 0,5 objemového dílu katalyzátorového jedu na milion objemových dílů ethylenu;

(v) molární poměr alfa olefinu ku ethylenu je od přibližně 0,0001:1 do přibližně 0,1:1;

(vi) do reaktoru je přiváděn vodík v množství od přibližně 0,005 do přibližně 0,5 molu vodíku na jeden mol ethylenu;

(vii) polymerace je prováděna při teplotě od přibližně 80 °C do přibližně 110 °C; a

(viii) do potrubí pro recyklaci plynu je přiváděn relativně nízkovroucí inertní uhlovodík v množství dostatečném pro zvýšení teploty rosného bodu recyklovaného plynu, který obsahuje alfa olefiny a ostatní plyny přítomné v reaktoru, recyklovaný plyn částečně kondenzuje a je vrácen zpět do reaktoru, kde svým odpařováním podporuje chlazení.

2. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím, že**

(i) poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu je v rozmezí od přibližně 1:1 do přibližně 2:1;

(ii) množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenu;

(iii) parciální tlak ethylenu se pohybuje v rozmezí od přibližně 1447,91 kilopascalů (210 psi) do přibližně 2068,44 kilopascalů (300 psi);

(iv) do reaktoru je přiváděn kyslík v množství od přibližně 0,005 do přibližně 0,5 objemového dílu na milion objemových dílů ethylenu;

(v) molární poměr alfa olefinu ku ethylenu je od přibližně 0,005:1 do přibližně 0,03:1;

(vi) do reaktoru je přiváděn vodík v množství od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 molu vodíku na jeden mol ethylenu; a

(vii) polymerace je prováděna při teplotě od přibližně 85 °C do přibližně 100 °C.

3. Způsob podle nároku 2 **vyznačující se tím, že**

(i) poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu je přibližně 1,5;

(ii) množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenu;

(iii) parciální tlak ethylenu se pohybuje v rozmezí od přibližně 1551,33 kilopascalů (225 psi) do přibližně 1896,07 kilopascalů (275 psi);

(iv) do reaktoru je přiváděn kyslík v množství od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 objemového dílu na milion objemových dílů ethylenu;

(v) alfa olefinem je 1-hexen a molární poměr 1-hexenu ku ethylenu je od přibližně 0,0075:1 do přibližně 0,01:1;

(vi) do reaktoru je přiváděn vodík v poměru přibližně 0,05 molu vodíku na jeden mol ethylenu; a

(vii) polymerace je prováděna při teplotě od přibližně 90 °C do přibližně 95 °C.

4. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že množství zkondenzovaného uhlovodíku podle parametru (viii) činí od přibližně 2,5 do přibližně 25 hmotnostních % vztažených na hmotnost plynů procházejících potrubím pro recyklaci plynu.
5. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že množství cyklohexanem extrahovatelného podílu činí od přibližně 3 do přibližně 7 hmotnostních % vztažených na hmotnost vysokohustotního polyethylenu; objemová výkonnost (STY) je od přibližně 0,08 do přibližně 0,32 kilogramů vysokohustotního polyethylenu za hodinu na litr reaktoru (od přibližně 5 do přibližně 20 liber za hodinu a krychlovou stopu reaktoru); a doba selhání v PENT testu je alespoň 50 hodin.

6. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že vysokohustotní polyethylen vyrobený podle tohoto způsobu má následující vlastnosti:
- (a) hustota = 0,940 až 0,958 gramů na centimetr kubický;
 - (b) index toku taveniny (I_{21}) = přibližně 2 až přibližně 40 gramů za 10 minut;
 - (c) index toku taveniny (I_5) = přibližně 0,06 až přibližně 2,5 gramů za 10 minut;
 - (d) poměr indexů toku taveniny (I_{21}/I_5) = přibližně 16 až přibližně 33.
7. Způsob výroby vysokohustotního polyethylenu v plynné fázi **vyznačující se tím**, že zahrnuje kontaktování směsi obsahující ethylen a 1-hexen s produktem reakce trifenylsilylchromátu s diethylaluminiummethoxidem naneseným na nosiči z oxidu křemičitého, v reaktoru s fluidním ložem majícím potrubí pro recyklaci plynu, za polymeračních podmínek s následujícími parametry:
- (i) poměr počtu atomů hliníku ku počtu atomů chromu je přibližně 1,5;
 - (ii) množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 hmotnostních dílů vztažených na 100 hmotnostních dílů vysokohustotního polyethylenu;
 - (iii) parciální tlak ethylenu se pohybuje v rozmezí od přibližně 1551,33 kilopascalů (225 psi) do přibližně 1896,07 kilopascalů (275 psi);
 - (iv) do reaktoru je přiváděn kyslík v množství od přibližně 0,01 do přibližně 0,1 objemového dílu na milion objemových dílů ethylenu;

(v) molární poměr 1-hexenu ku ethylenu je od přibližně 0,0075:1 do přibližně 0,01:1;

(vi) do reaktoru je přiváděn vodík v molárním poměru přibližně 0,05 molu vodíku na jeden mol ethylenu;

(vii) polymerace je prováděna při teplotě od přibližně 90 °C do přibližně 95 °C; a

(viii) do potrubí pro recyklaci plynu je přiváděn relativně nízkovroucí inertní uhlovodík v množství dostatečném pro zvýšení rosného bodu recyklovaného plynu, který obsahuje alfa olefiny a ostatní plyny přítomné v reaktoru, recyklovaný plyn částečně kondenzuje a je vrácen zpět do reaktoru, kde svým odpařováním podporuje chlazení, přičemž množství zkondenzovaného inertního uhlovodíku je od přibližně 2,5 do přibližně 25 hmotnostních % vztažených na hmotnost plynů procházejících potrubím pro recyklaci plynu.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka