PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

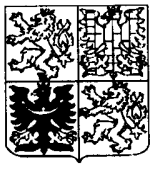
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2661-98

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 08. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.08.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/9700694**

(33) Země priority: **BE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:

C 08 F 10/02
C 08 F 10/14
C 08 F 2/18
C 08 L 23/04
C 08 L 23/20

(71) Přihlášovatel:
SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM(SOCIÉTÉ ANONYME), Bruxelles, BE;

(72) Původce:
Promel Michel, Bruxelles, BE;
Moens Bruno, Bruxelles, BE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby kompozice polymerů ethylenu, kompozice polymerů ethylenu, použití a výrobek

(57) Anotace:

Způsob výroby kompozice polymerů ethylenu v nejméně dvou polymeračních reaktorech spojených do série, podle kterého se v prvním reaktoru vyrábí 30 až 70 hmotn. % homopolymeru ethylenu /A/, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, který má index toku taveniny MI_2 v rozmezí 5 až 1000 gramů/10 minut a ve druhém reaktoru se vyrábí 30 až 70 hmotn. % kopolymeru ethylenu a hexenu /B/, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, který má index toku taveniny MI_5 v rozmezí 0,01 až 2 gramy/10 minut. Kompozice získané tímto postupem mají dobrý kompromis mezi zpracovávacími vlastnosti při použití a mechanickými vlastnosti, které je činí vhodnými k použití pro výrobu tvarovaných předmětů extrudováním a procesem extrudování-vyfukování, například fólií a trubek.

CZ 2661-98 A3

2661-98

22.10.98

Způsob výroby kompozice polymerů ethylenu, kompozice polymerů ethylenu, použití a výrobek

Oblast vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby kompozice polymerů ethylenu, která obsahuje homopolymer a kopolymer ethylenu, za použití několika polymeračních reaktorů spojených do série. Vynález se rovněž týká kompozic polymerů ethylenu, které mohou být získány tímto postupem, a jejich použití pro výrobu fólií a trubek.

Dosavadní stav techniky

Ve zveřejněné evropské patentové přihlášce EP-A-0 603 935 (SOLVAY), je popsán postup výroby kompozice polymerů ethylenu obsahující polymer ethylenu s vysokých indexem toku taveniny (MI_2 v rozmezí 5 až 1000 gramů/10 minut) a polymer ethylenu s nízkým indexem toku taveniny (MI_5 v rozmezí 0,01 až 2 gramy/10 minut) v nejméně dvou reaktorech umístěných do série, přičemž hmotnostní poměr těchto polymerů je rovný (30 až 70) : (70 až 30). Tato evropská patentová přihláška uvádí ve známost konkrétně kompozici, vyrobenou v suspenzi v hexanu, a obsahující homopolymer ethylenu s hodnotou MI_2 168 gramů/10 minut a kopolymer ethylenu a butenu s hodnotou MI_5 0,21 gramu/10 minut.

V evropském patentu EP-A-0 580 930 je popsán postup výroby kompozice polymerů ethylenu ve dvou reaktorových smyčkách v kapalné fázi, ve kterém se do prvního reaktoru zavádí ethylen a α-olefin, například hexen, tak aby byl

připraven kopolymer ethylenu a hexenu, který má index toku HLMI v rozmezí 0,01 až 5 gramů/10 minut, načež je médium z prvního reaktoru zavedeno do druhého reaktoru, do kterého je přiváděn ethylen, tak aby byl získán polymer ethylenu s hodnotou HLMI vyšší než 5 gramů/10 minut. Protože médium z prvního reaktoru obsahuje ještě nepolymerovaný hexen, je polymer vzniklý ve druhém reaktoru rovněž kopolymerem ethylenu a hexenu.

Kompozice vyrobené těmito postupy mají obecně zpracovávací vlastnosti a mechanické vlastnosti, které jsou vhodné pro výrobu různých tvarovaných předmětů.

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je vyvinout postup výroby kompozic polymerů ethylenu, které mají lepší kompromis mezi zpracovávacími vlastnostmi při použití a mechanickými vlastnostmi ve srovnání s kompozicemi vyrobenými známými postupy podle dosavadního stavu techniky.

Tímto způsobem se vynález týká postupu výroby kompozice polymerů ethylenu v nejméně dvou polymeračních reaktorech spojených do série, podle kterého:

- se v prvním reaktoru polymeruje ethylen v suspenzním médiu, které obsahuje ředidlo, vodík, katalyzátor na bázi přechodného kovu a kokatalyzátor, tak, aby vzniklo 30 až 70 hmotnostních % homopolymeru ethylenu (A), vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, přičemž má tento homopolymer index toku taveniny MI_2 v rozmezí 5 až 1000 gramů/10 minut,
- dále se z tohoto reaktoru odebírá výše uvedené médium, které obsahuje navíc homopolymer (A) a je podrobeno vyrovnání tlaku tak, aby došlo k uvolnění nejméně části

vodíku,

- v následné fázi se toto médium nejméně částečně zbavené plynu a obsahující homopolymer (A) stejně jako ethylen a 1-hexen a, případně, nejméně jeden další α-olefin zavádí do druhého rektoru, kde se provádí polymerace v suspenzi tak, aby vzniklo 30 až 70 hmotnostních % (vztaženo ba celkovou hmotnost kompozice) kopolymeru ethylenu a hexenu (B), který má index toku taveniny MI_5 v rozmezí 0,01 až 2 gramy/10 minut.

Pro účely předmětného vynálezu se homopolymerem ethylenu (A) rozumí polymer ethylenu tvořený v podstatě monomerními jednotkami odvozenými od ethylenu a případně zbavený monomerních jednotek odvozených od jiných olefinů. Kopolymerem ethylenu a hexenu (B) se rozumí kopolymer obsahující monomerní jednotky odvozené od ethylenu a monomerní jednotky odvozené od 1-hexenu, a případně nejméně jeden další α-olefin. Další α-olefin může být vybrán z nenasycených olefinických monomerů, které obsahují 3 až 8 atomů uhlíku (vyjma 1-hexenu), například se může jednat o propylen, 1-buten, 1-penten, 3-methyl-1-buten, 3- a 4-methyl-1-penten a 1-okten. S výhodou používané α-olefiny jsou propylen, 1-buten a 1-okten, zvláště výhodný je 1-buten. Kopolymer (B) podle vynálezu obsahuje obecně nejméně 90 %, zvláště pak nejméně 94 hmotnostních % monomerních jednotek odvozených od ethylenu. S výhodou obsahuje tento kopolymer nejméně 96 hmotnostních % monomerních jednotek odvozených od ethylenu. Obsah monomerních jednotek odvozených od 1-hexenu v kopolymeru (B), nazývaný dále obsah hexenu, je obecně nejméně 0,4 hmotnostní %, zvláště pak nejméně 0,6 hmotnostních %, přičemž zvláště výhodné jsou hodnoty nejméně 1 hmotnostní %. Obsah hexenu v kopolymeru (B) je obvykle

nejvýše 10 hmotnostních % , s výhodou nejvýše 6 hmotnostních %. Zvláště výhodný je obsah hexenu, který nepřekračuje 4 hmotnostní %. K účelům tohoto vynálezu je obsah hexenu v kopolymeru (B) měřen pomocí NMR^{13}C-metody popsané v publikaci : *J. C. Randall, JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), str. 201-317 (1989)*, to znamená, že obsah jednotek odvozených od hexenu je vypočítán z měření integrálů charakteristických čar hexenu (23,4; 34,9 a 38,1 ppm) vztažených k integrálu charakteristické čáry jednotek odvozených od ethylenu (30 ppm). Zvláště výhodný je kopolymer (B) tvořený v podstatě monomerními jednotkami odvozenými od ethylenu a 1-hexenu.

Pro účely tohoto vynálezu se indexem toku taveniny MI_2, případně MI_5 rozumí indexy toku taveniny měřené podle normy ASTM D 1238 (1986), při teplotě 190 °C, při zatížení 2,16 kilogramu, případně 5 kilogramů. Kromě toho se indexem toku HLMI rozumí index toku měřený podle normy ASTM D 1238 (1986), při teplotě 190 °C, při zatížení 21,6 kg.

Homopolymer (A) podle vynálezu má s výhodou hodnotu MI_2 nejméně 50, zvláště pak nejméně 90 gramů/10 minut. Hodnoty MI_2 homopolymeru (A) nepřekračují s výhodou 700 gramů/10 minut. Homopolymer (A) má s výhodou hodnotu HLMI nejméně 100 gramů/10 minut.

Homopolymer (A) má s výhodou vnitřní viskozitu η_A (měřenou v tetrahydronaftalenu při teplotě 160 °C) nejméně 0,50 dl/g, zvláště pak nejméně 0,58 dl/g. Vnitřní viskozita homopolymeru je maximálně obecně 1,50 dl/g, s výhodou je tato hodnota maximálně 1,00 dl/g. Zvláště výhodný je homopolymer, jehož hodnota η_A je maximálně 0,86 dl/g.

Index toku taveniny MI_5 kopolymeru (B) podle vynálezu je s výhodou nejméně 0,015 gramů/10 minut. Tento index toku taveniny je maximálně s výhodou 0,1 gramu/10 minut. Kopolymer (B) má s výhodou hodnotu HLMI nejméně 0,1 gramu/10 minut a dále je tato hodnota maximálně 20 gramů/10 minut.

Kopolymer (B) má obecně vnitřní viskozitu η_B (měřenou v tetrahydronaftalenu při teplotě 160 °C) nejméně 2,20 dl/g. Vnitřní viskozita η_B tohoto kopolymeru je maximálně obecně 6,30 dl/g, s výhodou je tato hodnota maximálně 5,90 dl/g. Zvláště výhodný je kopolymer (B) jehož vnitřní viskozita je maximálně 4,00 dl/g.

Polymerací v suspenzi se rozumí polymerace v ředidle, které je za používaných podmínek polymerace v kapalném stavu (teplota, tlak), přičemž tyto podmínky polymerace nebo ředidlo jsou takové, že nejméně 50 hmotnostních % (s výhodou nejméně 70 %) vzniklého polymeru je v tomto ředidle nerozpuštěno.

Ředidlo použité v postupu polymerace podle vynálezu je obvykle uhlovodíkové ředidlo, inertní vzhledem ke katalyzátoru, kokatalyzátoru a vzniklému polymeru, například je tímto ředidlem lineární nebo rozvětvený alkan nebo cykloalkan, který obsahuje 3 až 8 atomů uhlíku. Nejlepší výsledky byly získány za použití izobutanu. Výhoda použití izobutanu spočívá zvláště v jeho snadné recyklaci. Ve skutečnosti dovoluje použití izobutanu recyklovat ředidlo získané na konci postupu podle vynálezu do prvního reaktoru bez nutnosti přistoupit k tlakovým čištěním za účelem eliminace zbytkového hexenu. Protože jsou teploty varu izobutanu a hexenu velmi vzdálené, může být jejich separace

22.10.98

provedena destilací.

Množství ethylenu zavedené do prvního a druhého polymeračního reaktoru je obecně řízeno tak, aby byla získána koncentrace ethylenu v ředidle v rozmezí 5 až 50 gramů ethylenu na kilogram ředidla.

Množství vodíku zavedené do prvního reaktoru je obecně řízeno tak, aby byl získán molární poměr vodíku a ethylenu v ředidle v rozmezí 0,05 až 1. V prvním reaktoru je tento molární poměr s výhodou nejméně 0,1. Zvláště výhodný je molární poměr vodík/ethylen, který nepřekračuje 0,6.

Médium odebírané z prvního reaktoru a obsahující navíc homopolymer (A) je podrobeno vyrovnání tlaku tak, aby byl nejméně částečně odstraněn (odplyněn) vodík. Vyrovnání tlaku je s výhodou prováděno při teplotě nižší nebo rovné teplotě polymerace v prvním reaktoru. Teplota, při které je vyrovnání tlaku prováděno je obvykle vyšší než 20 °C, s výhodou nejméně 40 °C. Tlak, při kterém se provádí vyrovnání tlaku, je nižší než tlak v prvním reaktoru. Tento tlak je s výhodou nižší než 1,5 MPa. Tento tlak je obvykle nejméně 0,1 MPa. Množství vodíku, které je přítomné v tomto médiu po nejméně částečném odplynění, je obecně nižší než 1 hmotnostní % vzhledem k množství vodíku přítomnému na počátku v médiu odebíraném z prvního polymeračního reaktoru, přičemž je toto množství s výhodou nižší než 0,5 %. Množství vodíku přítomné v částečně odplyněném prostředí, které se zavádí do druhého polymeračního reaktoru je tedy malé, téměř nulové. Do druhého reaktoru se s výhodou rovněž přivádí vodík. Množství vodíku přiváděné do druhého reaktoru je obecně řízeno tak, aby byl v ředidle získán molární poměr mezi vodíkem a ethylenem v rozmezí 0,001 až 0,1. Tento

molární poměr je ve druhém reaktoru s výhodou nejméně 0,004. Tento poměr nepřekračuje s výhodou hodnotu 0,05. V postupu podle vynálezu je poměr mezi koncentrací vodíku v ředidle v prvním reaktoru a koncentrací vodíku v ředidle ve druhém polymeračním reaktoru obvykle nejméně 20, s výhodou nejméně 30. Zvláště výhodný je poměr koncentrací nejméně 40. Tento poměr nepřekračuje obvykle 300, s výhodou nepřekračuje 200.

Množství 1-hexenu přiváděné do druhého polymeračního reaktoru je takové, aby molární poměr hexen/ethylen v ředidle v tomto reaktoru byl nejméně 0,05, s výhodou nejméně 0,1. Množství hexenu přiváděné do druhého reaktoru je takové, aby molární poměr hexen/ethylen byl maximálně 3, s výhodou aby byl tento poměr maximálně 2,8. V postupu podle vynálezu není do prvního reaktoru přiváděn hexen. Je podstatné, že první reaktor je striktně zbaven 1-hexenu. Tímto způsobem musí mít ředidlo přiváděné do prvního reaktoru, které může být recyklované, velmi malý obsah hexenu. Ředidlo přiváděné do prvního reaktoru obsahuje s výhodou méně než 1000 ppm hexenu. Podle zvláště výhodného způsobu je ředidlo přiváděné do prvního polymeračního reaktoru úplně zbavené hexenu.

Katalyzátor použitý v postupu podle vynálezu obsahuje nejméně jeden přechodný kov. Přechodným kovem se rozumí kov ze skupin 4, 5 nebo 6 Periodické tabulky prvků *(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, 1994-95)*. Přechodný kov je s výhodou titan a/nebo zirkonium. Zvláště výhodný je titan. V postupu podle vynálezu se s výhodou používá katalyzátor obsahující kromě přechodného kovu hořčík. Dobré výsledky byly dosaženy s katalyzátory obsahujícími:
- 10 až 30 %, s výhodou 15 až 20 hmotnostních % přechodného

kovu;
- 0,5 až 20 %, s výhodou 1 až 10 hmotnostních % hořčíku;
- 20 až 60 %, s výhodou 30 až 50 hmotnostních % halogenu, například chloru;
- 0,1 až 10 %, s výhodou 0,5 až 5 hmotnostních % hliníku;
přičemž zbytek je obecně tvořen prvky, které pocházejí z produktů použitých pro výrobu katalyzátoru, například uhlíkem, vodíkem, a kyslíkem. Tyto katalyzátory jsou s výhodou získány společným srážením nejméně jedné sloučeniny přechodného kovu a jedné sloučeniny hořčíku prostřednictvím organohlinité halogenované sloučeniny. Takové katalyzátory jsou z dosavadního stavu techniky známé, byly zvláště popsány v patentech Spojených států amerických č. 3 901 863, č. 4 292 200 a č. 4 617 360 (SOLVAY).
V postupu podle tohoto vynálezu se katalyzátor s výhodou přivádí pouze do prvního polymeračního reaktoru, to znamená že se čerstvý katalyzátor nepřivádí do druhého polymeračního reaktoru. Množství katalyzátoru zavedené do prvního reaktoru je obecně řízené tak, aby bylo získáno nejméně 0,5 miligramu přechodného kovu na litr ředidla. Množství katalyzátoru nepřekračuje obvykle 100 miligramů přechodného kovu na litr ředidla.

Kokatalyzátor používaný v postupu podle vynálezu je s výhodou organohlinitá sloučenina. S výhodou se používají nehalogenované organohlinité sloučeniny obecného vzorce AlR_3, kde R představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku. Zvláště výhodnou látkou je triethylaluminium a triizobutylaluminium. Kokatalyzátor je přiváděn do prvního polymeračního reaktoru. Je možné rovněž zavádět čerstvý kokatalyzátor do druhého reaktoru. Množství kokatalyzátoru zaváděné do prvního reaktoru je obecně nejméně $0,1 \times 10^{-3}$ molu na litr ředidla. Toto množství obvykle nepřekračuje

5×10^{-3} molu na litr ředidla. Množství čerstvého kokatalyzátoru případně zaváděného do druhého reaktoru nepřekračuje obvykle 5×10^{-3} molu na litr ředidla.

Teplota polymerace se obvykle pohybuje v rozmezí od 20 °C až 130 °C. Tato teplota je s výhodou nejméně 60 °C. Podle výhodného způsobu nepřekračuje 115 °C. Celkový tlak při kterém je realizován postup podle vynálezu je obecně 0,1 MPa až 10 MPa. V prvním polymeračním reaktoru je celkový tlak s výhodou nejméně 2,5 MPa. Podle výhodného způsobu nepřekračuje tento tlak 5 MPa. Ve druhém polymeračním reaktoru je celkový tlak s výhodou nejméně 1,3 MPa. Podle výhodného způsobu tento tlak nepřekračuje 4,3 MPa.

Doba trvání polymerace v prvním a druhém reaktoru je obvykle nejméně 20 minut, s výhodou nejméně 30 minut. Doba trvání polymerace obvykle nepřekračuje 5 hodin, s výhodou 3 hodiny.

Pro realizaci postupu podle vynálezu je možné použít zařízení obsahující více než dva polymerační reaktory spojené do série. S výhodou se tento počet omezuje na dva polymerační reaktory spojené do série, oddělené zařízením, které dovoluje provádět vyrovnání tlaku.

V postupu podle vynálezu se na výstupu z druhého polymeračního reaktoru odebírá suspenze obsahující kompozici, která obsahuje 30 až 70 hmotnostních % homopolymeru (A) a 30 až 70 hmotnostních % kopolymeru (B). Kompozice polymerů ethylenu může být separována ze suspenze jakýmkoli známým způsobem. Obvykle je suspenze podrobena vyrovnání tlaku (konečné vyrovnání) tak, aby bylo z kompozice eliminováno ředidlo, ethylen, hexen a případně

i vodík. Podle jedné varianty postupu podle vynálezu, což zvláště platí pro případ, kdy ředidlem je izobutan, jsou plyny vycházející z prvního vyrovnání tlaku (střední vyrovnání mezi dvěma polymeračními reaktory) a z konečného vyrovnání tlaku smíchány, stlačeny a odvedeny na destilační jednotku. Destilační jednotka se s výhodou skládá z jedné nebo dvou destilačních kolon spojených do série. Z hlavy kolony se odebírá ethylen a vodík, z dolního konce kolony se odebírá směs izobutanu a hexenu a ze středního patra se odebírá izobutan zbavený hexenu. Směs izobutan-hexen je poté recyklována do druhého polymeračního reaktoru, zatímco izobutan zbavený hexenu je recyklován do prvního reaktoru.

Postup podle tohoto vynálezu dovoluje získat kompozici polymerů ethylenu, která má velmi dobrý kompromis mezi mechanickými vlastnostmi a zpracovávacími vlastnostmi při použití, s dobrým výtěžkem a malým obsahem oligomerů.

Do rozsahu předmětného vynálezu náleží tedy rovněž kompozice polymerů ethylenu, která obsahuje 30 až 70 hmotnostních % (ve vztahu k celkové hmotnosti kompozice) homopolymeru ethylenu (A) s indexem toku taveniny MI_2 v rozmezí 5 až 1000 gramů/10 minut a 30 až 70 hmotnostních % (vzhledem k celkové hmotnosti kompozice) kopolymeru ethylenu a hexenu (B) s indexem toku taveniny MI_5 v rozmezí 0,01 až 2 gramy/10 minut, která může být získána tímto postupem podle vynálezu.

Podstatnou charakteristikou kompozice podle vynálezu je fakt, že je tvořena vnitřní a homogenní směsí homopolymeru (A) a kopolymeru (B), přičemž kopolymer (B) je vyroben v přítomnosti homopolymeru (A). Kompozice je tvořena částicemi, které obsahují současně homopolymer (A)

22.10.96

a kopolymer (B).

Množství homopolymeru (A) v kompozici polymerů ethylenu podle vynálezu je s výhodou nejméně 40 %, zvláště pak nejméně 42 hmotnostních % vzhledem k celkové hmotnosti kompozice. Množství homopolymeru (A) nepřekračuje s výhodou 60 hmotnostních %. Dobré výsledky byly získány v případě, kdy množství homopolymeru (A) nepřekračovalo 58 hmotnostních % vzhledem k celkové hmotnosti kompozice.

Množství kopolymeru (B) je s výhodou nejméně 40 % hmotnostních, zvláště pak nejméně 42 hmotnostních % vzhledem k celkové hmotnosti kompozice. Množství kopolymeru (B) nepřekračuje s výhodou 60 hmotnostních %. Dobré výsledky byly získány v případě, kdy množství kopolymeru (B) nepřekračovalo 58 hmotnostních % vzhledem k celkové hmotnosti kompozice.

Kompozice podle vynálezu obsahuje obecně nejméně 95 % hmotnostních, s výhodou nejméně 99 hmotnostních %, vztaženo na celkový podíl homopolymeru (A) a kopolymeru (B). Zvláště výhodná je kompozice tvořená výhradně homopolymerem (A) a kopolymerem (B).

Kompozice podle vynálezu má obecně index toku taveniny MI_5 nejméně 0,07 gramu/10 minut, s výhodou nejméně 0,1 gramu/10 minut. Hodnota MI_5 kompozice nepřekračuje obvykle 10 gramů/10 minut, s výhodou nepřekračuje 7 gramů/10 minut. Zvláště výhodné jsou kompozice, u kterých hodnota MI_5 nepřekračuje 1 gram/10 minut. Kompozice podle vynálezu má s výhodou hodnotu HLMI nejméně 2 gramy/10 minut a kromě toho nepřekračující 100 gramů/10 minut.

22.10.98

Podstatnou charakteristikou kompozice podle vynálezu je fakt, že má širokou nebo bimodální distribuci molekulové hmoty. Tato charakteristika je ilustrována poměrem indexů toku taveniny měřených při různém zatížení a přesněji poměrem $HLMI/MI_5$. Kompozice mají obvykle poměr $HLMI/MI_5$ vyšší než 10, s výhodou vyšší než 15. Poměr $HLMI/MI_5$ nepřekračuje obvykle hodnotu 150. Podle výhodného provedení nepřekračuje poměr $HLMI/MI_5$ 50. V kompozicích podle vynálezu je poměr mezi vnitřní viskozitou kopolymeru (B) (η_B) a vnitřní viskozitou homopolymeru (A) (η_A) obecně nejméně 1,5, s výhodou nejméně 2. Poměr η_B/η_A nepřekračuje obvykle hodnotu 12, s výhodou je tato hodnota maximálně 10. Zvláště výhodný je poměr, který je maximálně 7.

Kromě toho má kompozice podle vynálezu obvykle dynamickou viskozitu μ_2 měřenou při teplotě 190 °C při rychlostním gradientu 100 s^{-1} v rozmezí 10 až 30000 dPa.s. V rámci tohoto vynálezu je dynamická viskozita μ_2 stanovena extrudováním polymeru při teplotě 190 °C průvlakem o délce 15 milimetrů a průměru 1 milimetr, při konstantní rychlosti odpovídající rychlostnímu gradientu 100 s^{-1}, a měřením síly přenesené pístem v průběhu jeho pohybu. Dynamická viskozita μ_2 se poté vypočte ze vztahu $\mu_2 = 233 \times Fp$, kde Fp představuje průměrnou sílu vynaloženou pístem během doby měření 30 sekund, vyjádřenou v daN. Válec a píst rheometru používané pro toto měření odpovídají kritériím rheometru použitého pro měření indexu toku taveniny podle normy ASTM D 1238 (1986).

Kompozice podle vynálezu mají obecně standardní hustotu MVS měřenou podle normy ASTM D 792 (na vzorku připraveném podle normy ASTM D 1928 Postup C), nejméně 930 kg/m^3. Tyto kompozice mají s výhodou hodnotu MVS vyšší

než 935 kg/m^3. Dobré výsledky byly dosaženy s kompozicemi, které měly hodnotu MVS nejméně 940 kg/m^3. Nejčastěji je hodnota MVS maximálně 965 kg/m^3, s výhodou je tato hodnota maximálně 960 kg/m^3. Zvláště výhodné jsou kompozice, které mají hodnotu MVS nižší než 955 kg/m^3. Hodnota MVS homopolymeru (A) obsaženého v kompozicích podle vynálezu je obecně nejméně 960 kg/m^3, s výhodou nejméně 965 kg/m^3. Zvláště výhodný je homopolymer (A), který má hodnotu MVS nejméně 970 kg/m^3. Hodnota MVS kopolymeru (B) je obecně v rozmezí od 910 do 940 kg/m^3. Tato hodnota MVS kopolymeru (B) je s výhodou nejméně 915 kg/m^3. Hodnota MVS kopolymeru (B) je ve výhodném provedení maximálně 938 kg/m^3, zvláště pak maximálně 935 kg/m^3.

Kompozice podle vynálezu jsou vhodné pro použití v klasických postupech tvarování předmětů, zvláště pak v postupech extrudování a extrudování-vyfukování.

Kompozice podle vynálezu jsou vhodné pro výrobu fólií. Vzhledem k výše uvedenému se předmětný vynález rovněž týká použití kompozice podle vynálezu pro výrobu fólií, zvláště metodou extrudování-vyfukování, stejně jako fólií vyrobených za použití kompozice podle vynálezu. Kompozice podle vynálezu dovolují získat filmy, které mají současně pěkný povrchový vzhled (absence povrchového zdrsnění běžně označovaného jako "Shark Skin") a dobrou odolnost k dotržení a perforaci.

Kompozice podle vynálezu jsou zvláště vhodné pro výrobu trubek extrudováním, zvláště trubek pro transport tekutin za tlaku, například vody a plynu. Vzhledem k tomu do rozsahu předmětu vynálezu rovněž náleží použití kompozice podle vynálezu pro výrobu trubek. Výroba trubek vytlačováním

22.10.96

kompozice podle vynálezu se s výhodou provádí na vytlačovací lince, která obsahuje extrudér, kalibrovací přístroj a tažné zařízení. Vytlačování se obecně provádí na extrudéru typu monovisu a při teplotě 150 až 230 °C. Kalibrace trubek může být realizována vytvořením deprese zvnějšku trubky a/nebo vytvořením přetlaku uvnitř trubky.

Trubky vyrobené prostřednictvím kompozic podle vynálezu jsou charakterizovány:

- dobrou odolností k pomalému šíření trhlin (ESCR), která se vyznačuje časem potřebným k porušení obecně vyšším než 2000 hodin, který je měřen při teplotě 80 °C na vrubované trubce o průměru 110 milimetrů a tloušťce 10 milimetrů, při namáhání 4,6 MPa, metodou popsanou v normě ISO F/DIS 13479 (1996),
- dobrou odolností k rychlému šíření trhlin (RCP), která se vyznačuje zastavením šíření trhlin při vnitřním tlaku obecně nejméně 1,2 MPa (12 barů), které se měří při teplotě 0 °C na trubce o průměru 110 milimetrů a tloušťce 10 milimetrů metodou S4 popsanou v normě ISO F/DIS 13477 (1996), a
- dobrou odolností ke stlačení (τ), která se vyznačuje časem potřebným k porušení obecně vyšším než 200 hodin (měřen při teplotě 20 °C na trubce o průměru 50 milimetrů a tloušťce 3 milimetry při obvodovém namáhání 12,4 MPa podle normy ISO 1167).

Trubky vyrobené z kompozic podle vynálezu se vyznačují zvláště lepším kompromisem mezi odolností k šíření trhlin (pomalé a rychlé šíření trhlin) a odolností ke stlačení vzhledem ke známým kompozicím používaným dříve. Z tohoto důvodu se vynález týká rovněž trubek, zvláště pak trubek pro transport tekutin za tlaku, získaných vytlačováním kompozice

22.10.98

podle vynálezu.

Je zřejmé, že pokud jsou kompozice podle vynálezu použity pro tvarování předmětů v tavenině, mohou být smíchány s aditivy obvykle používanými pro polyolefiny, například stabilizátory (antioxidační činidla a/nebo anti-UV činidla), antistatickými činidly a zpracovávacími činidly ("processing aid") stejně jako pigmenty. Vzhledem k výše uvedenému se vynález týká rovněž směsi obsahující kompozici podle vynálezu a nejméně jedno výše popsané aditivum. Zvláště výhodné jsou směsi obsahující nejméně 95 %, s výhodou nejméně 97 hmotnostních % kompozice podle vynálezu a nejméně jedno z výše popsaných aditiv.

Příklady provedení vynálezu

Postup výroby kompozice polymerů ethylenu, takto získaná kompozice polymerů ethylenu a její použití a vlastnosti budou blíže vysvětleny a popsány v následujících příkladech, přičemž tyto příklady jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu.

Význam symbolů použitých v těchto příkladech, jednotky vyjadřující uvedené veličiny a metody měření těchto veličin jsou vysvětleny v následujícím seznamu.

Q = obsah komonomeru v kopolymeru (B), vyjádřený v hmotnostních %. V případě hexenu byl tento obsah měřen výše uvedeným způsobem. V případě butenu byl obsah butenu rovněž měřen pomocí NMR-metody popsané výše, ale za použití charakteristických paprsků pro buten (11,18 a 39,6 ppm).

QT = obsah komonomeru v kompozici, vyjádřený

22.10.98

v hmotnostních %. Tento obsah je měřen výše uvedeným způsobem pro stanovení obsahu komonomeru v kopolymeru (B).

Elmendorf = odolnost k dotržení Elmendorf měřená podle normy ASTM D 1922-67. L značí měření v podélném směru filmu, T značí měření v příčném směru fólie.

DDT = rázová houževnatost padajícím šípem měřená podle normy ISO 7765-1 (Dart Drop Test). Hodnoty jsou vyjádřeny v gramech na tloušťku filmu v μm.

Ostatní symboly byly vysvětleny v popisu vynálezu.

Hodnoty označené * byly vypočteny z hodnot naměřených pro polymer vyrobený v reaktoru 1 a pro kompozici pocházející z reaktoru 2.

P ř í k l a d y 1, 2, 4 a 7

(a) Postup výroby katalyzátoru

Podle tohoto postupu byla při teplotě 150 °C po dobu 4 hodin prováděna reakce diethylmagnezia s tetrabutylátem titanu v takovém množství, aby molární poměr titanu k hořčíku byl roven 2. Poté byl takto získaný reakční produkt chlorován a vysrážen uvedením do kontaktu s roztokem ethylaluminiumdichloridu po dobu 90 minut při teplotě 45 °C. Takto získaný katalyzátor, ve formě suspenze, obsahoval (v hmotnostních %):
Ti : 17 Cl : 41 Al : 2 Mg : 5.

(b) Postup výroby kompozice

23.10.98

Podle tohoto postupu byla vyrobena kompozice polymerů ethylenu v suspenzi v izobutanu ve dvou reaktorových okruzích spojených do série, oddělených zařízením, které dovoluje kontinuálně provádět vyrovnání tlaku.

Do prvního reaktorového okruhu byl kontinuálně zaváděn izobutan, ethylen, vodík, triethylaluminium a katalyzátor popsaný v odstavci (a) a v tomto prostředí byla realizována polymerace ethylenu za účelem výroby homopolymeru (A). Z tohoto reaktoru bylo kontinuálně odebíráno výše uvedené médium obsahující navíc homopolymer (A), které bylo podrobeno vyrovnání tlaku (60 °C, 0,7 MPa) tak, aby byla odstraněna nejméně část vodíku. Toto médium nejméně zčásti zbavené vzniklého vodíku bylo poté kontinuálně zaváděno do druhého polymeračního reaktoru současně s ethylenem, hexenem, izobutanem a vodíkem a v tomto reaktoru byla provedena polymerace ethylenu a hexenu za účelem výroby kopolymeru (B). Z druhého reaktoru byla kontinuálně odebírána suspenze obsahující kompozici polymerů ethylenu a tato suspenze byla podrobena konečnému vyrovnání tlaku tak, aby byl odstraněn izobutan a přítomné reaktanty (ethylen, hexen a vodík), a aby byla získána kompozice ve formě prášku, který byl následně podroben sušení za účelem odstranění zbytků izobutanu. Další podmínky polymerace jsou specifikovány v tabulce 1.

Vlastnosti vyrobených kompozic jsou uvedeny v dále uvedené tabulce 2.

(c) Použití kompozice pro výrobu fólií

Kompozice z různých příkladů byly použity pro výrobu fólií pomocí procesu extrudování-vyfukování pomocí průvlaku

22.10.98

o průměru 100 milimetrů, se stupněm nafukování (poměr mezi průměrem bubliny a průměrem vytlačovacího průvlaku) rovným 4, a výškou hrdla, která se rovná 6-ti násobku průměru vytlačovacího průvlaku. Mechanické vlastnosti vyrobených filmů jsou uvedeny v dále uvedené tabulce 2.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d 3 R

Podle tohoto postupu byla vyrobena kompozice polymerů ethylenu v zařízení a za použití katalyzátoru a kokatalyzátoru uvedených v příkladu 1, ale za použití hexanu jako ředidla a butenu jako komonomeru ve druhém reaktoru. Ostatní podmínky jsou upřesněny v dále uvedené tabulce 1.

Vlastnosti vyrobené kompozice jsou uvedeny v dále uvedené tabulce 2.

Fólie byly vyrobeny z této kompozice, která nevyhovuje vynálezu, za stejných podmínek jako v příkladech 1, 2, 4 a 7. Mechanické vlastnosti získaných filmů jsou rovněž uvedeny v tabulce 2.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d y 5 R a 6 R

Podle těchto příkladů byla vyrobena kompozice polymerů ethylenu v zařízení a za použití katalyzátoru a kokatalyzátoru popsaných v příkladu 1, ale za použití hexenu jako komonomeru v obou polymeračních reaktorech. Ostatní podmínky jsou upřesněny v tabulce 1. Vlastnosti vyrobených kompozic jsou uvedeny v dále uvedené tabulce 2.

22.10.98

Fólie byly vyrobeny z těchto kompozic, které nevyhovují vynálezu, za stejných podmínek jako v příkladech 1, 2, 4 a 7. Mechanické vlastnosti získaných filmů jsou rovněž uvedeny v tabulce 2.

TABULKA 1

PŘÍKLAD	1	2	3R	4	5R	6R	7
REAKTOR 1							
ředidlo	izobutan	izobutan	hexan	izobutan	izobutan	izobutan	izobutan
C2 (g/kg)	9	9	14	10	9	8,8	10
komonomer	-	-	-	-	1-hexen	1-hexen	-
komon./C2 (mol/mol)	0	0	0	0	0,37	0,37	0
H2/C2 (mol/mol)	0,449	0,447	0,437	0,398	0,370	0,428	0,451
T (°C)	85	85	85	85	85	85	85
doba zdržení (hod)	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
REAKTOR 2							
ředidlo	izobutan	izobutan	hexan	izobutan	izobutan	izobutan	izobutan
C2 (g/kg)	32	33	13	35	35	38	38
komonomer	1-hexen	1-hexen	1-buten	1-hexen	1-hexen	1-hexen	1-hexen
komon./C2 (mol/mol)	1,52	1,41	0,82	2,72	1,76	1,27	1,64
H2/C2 (mol/mol)	0,010	0,011	0,009	0,016	0,017	0,021	0,009
T (°C)	85	85	85	85	85	83	85
doba zdržení (hod)	1,23	1,23	1,23	1,27	1,27	1,23	1,23

TABULKA 2

PŘÍKLAD	1	2	3R	4	5R	6R	7
polymer vyrobený v reaktoru 1	homopolymer	homopolymer	homopolymer	homopolymer	kopo C2-C6	kopo C2-C6	homopolymer
hmotnost (%)	45	45	45	55	55	45	45
MI_2 (g/10 min)	99,8	97,6	101,5	116	121	133	102
η_A (dl/g)	0,84	0,84	0,84	0,81	0,81	0,79	0,84
MVS (kg/m^3)	968	969	969	968	962	961	967
polymer vyrobený v reaktoru 2	kopo C2-C6	kopo C2-C6	kopo C2-C4	kopo C2-C6	kopo C2-C6	kopo C2-C6	kopo C2-C6
hmotnost (%)	55	55	55	45	45	55	55
MI_5 * (g/10 min)	0,04	0,05	0,05	0,015	0,015	0,04	0,04
MVS * (kg/m^3)	937,5	935	936,8	926,8	935,7	939,7	936,5
Q * (hmotnostní %)	2,84	2,62	2,33	5,07	3,28	2,37	3,05
kompozice vyrobená v reaktoru 2							
QT (hmotnostní %)	1,56	1,44	1,28	2,28	1,86	1,62	1,68
MI_5 (g/10 min)	0,31	0,35	0,37	0,23	0,22	0,28	0,30
HLMI (g/10 min)	5,7	6,1	7,4	6,6	6,7	5,7	5,7
MVS (kg/m^3)	951	950	951	949	950	949	950
μ_2 (dPa.s)	27200	27500	25200	22600	22300	26200	26600
Vlastnosti filmů							
tloušťka filmu (μm)	29	30	31	32	32	35	28
DDT (g/μm)	8,4	7,6	6,7	10,8	9,5	8,5	10,0
Elmendorf L (g)	26	26	23			42	26
Elmendorf T (g)	355	305	312			379	288

22.10.98

Z tabulky 2 vyplývá, že kompozice obsahující homopolymer a kopolymer ethylen/hexen získané postupem podle vynálezu mají lepší mechanické vlastnosti (odolnost k dotržení a rázovou houževnatost padajícím šípem, neboli hodnotu DDT) ve srovnání s kompozicí obsahující buten místo hexenu (viz příklady 1 a 2 ve srovnání s příkladem 3R) a ve srovnání s kompozicemi obsahujícími dva kopolymery s hexenem jako komonomerem (příklad 4 ve srovnání s příkladem 5R a příklad 7 ve srovnání s příkladem 6R).

P ř í k l a d y 8 a 9 R

Tyto příklady byly provedeny v zařízení a s katalyzátorem a kokatalyzátorem, které byly popsány v příkladu 1. Podmínky polymerace v těchto dvou reaktorech jsou shrnuty v tabulce 3.

22.10.98

Tabulka 3

PŘÍKLAD	8	9R
ředidlo	izobutan	hexan
REAKTOR 1		
C2 (g/kg)	14,9	10,7
H2/C2	0,46	0,38
T(°C)	85	85
doba zdržení (h)	2,3	3,1
REAKTOR 2		
C2 (g/kg)	21,9	14,9
komonomer	hexen	buten
komonomer/C2	1,61	0,89
H2/C2	0,0048	0,0033
T (°C)	75	75
doba zdržení (h)	1,3	1,93

Vlastnosti vyrobených kompozic jsou shrnuty v dále uvedené tabulce 4.

Dále bylo 997 dílů vyrobené kompozice smícháno s 2 díly antioxidačního činidla a 1 dílem ochranného činidla proti UV záření a směs byla granulována vytlačováním v extrudéru při teplotě 230 °C.

Poté byly vyrobeny trubky vytlačováním těchto granulí na extrudéru typu monovisu při teplotě 200 °C. Zjištěné vlastnosti těchto trubek jsou shrnuty v dále uvedené tabulce

22.10.98

4. Z výsledků vyplývá, že kompozice obsahující kopolymer ethylen-hexen (viz příklad 8) vykazuje lepší kompromis mezi odolností k šíření trhlin (odolnost k pomalému a odolnost k rychlému šíření trhlin) a odolností ke stlačení ve srovnání s kompozicí obsahující kopolymer ethylen-buten (viz příklad 9R).

22.10.98

Tabulka 4

PŘÍKLAD	8	9R
Polymer vyrobený v reaktoru 1	homo	homo
hmotnost (%)	50,2	50,8
MI_2 (g/10 min)	575	468
η_A (dl/g)	0,59	0,62
MVS (kg/m^3)	973	972
Polymer vyrobený v reaktoru 2	kopo C2-C6	kopo C2-C4
hmotnost (%)	49,8	49,2
MI_5* (g/10 min)	0,03	0,025
MVS* (kg/m^3)	927,1	925,8
Q* (hmotnostní %)	3	2,5
Kompozice vyrobená v reaktoru 2		
QT (hmotnostní %)	1,5	1,24
MI_5 (g/10 min)	0,31	0,31
MVS (kg/m^3)	949,6	948,7
μ_2 (dPa.s)	22100	20500
ESCR (h)	> 7224	7344
RCP (10^5 Pa) při 0°C při 15°C	>12 >12	>12 >12
τ (h)	1780	235

22.10.98

P ř í k l a d 10

Tento příklad byl proveden ve stejném zařízení jako v příkladu 1, s katalyzátorem obsahujícím v hmotnostních % : Ti : 5, Zr : 18, Cl : 45, Al : 5, Mg : 6, a s triizobutylaluminiem jako kokatalyzátorem. Podmínky polymerace v těchto dvou reaktorech jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

PŘÍKLAD	10
ředidlo	Izobutan
REAKTOR 1	
C2 (g/kg)	25,2
H2/C2	0,47
T (°C)	85
doba zdržení (h)	3,29
REKTOR 2	
C2 (g/kg)	29,8
komonomer	Hexen
komonomer/C2	1,32
H2/C2	0,0048
T (°C)	75
doba zdržení (h)	1,86

22.10.98

Vlastnosti vyrobených kompozic jsou shrnuty v dále uvedené tabulce 6.

Dále bylo 997 dílů vyrobené kompozice smícháno s 2 díly antioxidačního činidla a 1 dílem ochranného činidla proti UV záření a směs byla granulována vytlačováním v extrudéru při teplotě 230 °C.

Poté byly vyrobeny trubky vytlačováním těchto granulí v extrudéru typu monovisu při teplotě 200 °C. Zjištěné vlastnosti těchto trubek jsou uvedeny v dále uvedené tabulce 6.

22.10.98

Tabulka 6

PŘÍKLAD	10
Polymer vyrobený v reaktoru 1	Homo
Hmotnost (%)	53,4
MI_2 (g/10 min)	400
MVS (kg/m^3)	971,8
Polymer vyrobený v reaktoru 2	Kopo C_2-C_6
Hmotnost (%)	46,6
MI_5* (g/10 min)	0,04
MVS* (kg/m^3)	923,5
Q* (hmotnostní %)	3
Kompozice vyrobená v reaktoru 2	
QT (hmotnostní %)	1,4
MI_5 (g/10 min)	0,54
MVS (kg/m^3)	948,7
μ_2 (dPa.s)	19000
ESCR (h)	>3600

PV 6611-98
22.10.98

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby kompozice polymerů ethylenu v nejméně dvou polymeračních reaktorech spojených do série, **vyznačující se tím, že**

- se v prvním reaktoru polymeruje ethylen v suspenzi v médiu, které obsahuje ředidlo, vodík, katalyzátor na bázi přechodného kovu a kokatalyzátor tak, aby bylo vyrobeno 30 až 70 hmotnostních % homopolymeru ethylenu (A) vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, který má index toku taveniny MI_2 v rozmezí 5 až 1000 gramů/10 minut,
- z tohoto reaktoru se odebírá výše uvedené médium obsahující navíc homopolymer (A) a poté se toto médium podrobí vyrovnání tlaku tak, aby došlo nejméně k částečnému odstranění vodíku,
- poté se zavádí toto médium nejméně částečně odplyněné a obsahující homopolymer (A) do druhého reaktoru současně s ethylenem a 1-hexenem, a případně nejméně jedním dalším α-olefinem, a v tomto reaktoru se provádí polymerace v suspenzi tak, aby vzniklo 30 až 70 hmotnostních % kopolymeru ethylenu a hexenu (B), vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, který má index toku taveniny MI_5 v rozmezí 0,01 až 2 gram/10 minut.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** obsah hexenu v kopolymeru (B) je nejméně 0,4 % a nejvýše 10 hmotnostních %.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** kopolymer (B) se skládá v podstatě z monomerních jednotek odvozených od ethylenu a 1-hexenu.

22.10.98

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím, že** homopolymer (A) má hodnotu MI_2 nejméně 50 a nejvýše 700 gramů/10 minut, a tím, že kopolymer (B) má hodnotu MI_5 nejméně 0,015 a nejvýše 0,1 gramu/10 minut.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím, že** ředidlem je izobutan.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím, že** množství vodíku zavedené do prvního reaktoru je řízené tak, aby byl získán molární poměr mezi vodíkem a ethylenem v ředidle v rozmezí 0,05 až 1.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím, že** poměr mezi koncentrací vodíku v prvním reaktoru a koncentrací vodíku ve druhém polymeračním reaktoru je nejméně 20.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím, že** množství 1-hexenu zavedené do druhého polymeračního reaktoru je takové, že molární poměr hexen/ethylen v ředidle v tomto reaktoru je 0,05 až 3.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím, že** katalyzátor obsahuje 10 až 30 hmotnostních % přechodného kovu, 0,5 až 20 hmotnostních % hořčíku, 20 až 60 hmotnostních % halogenu a 0,1 až 10 hmotnostních % hliníku.

10. Kompozice polymerů ethylenu, **vyznačující se tím, že** obsahuje 30 až 70 hmotnostních % homopolymeru ethylenu (A), vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, který má index toku taveniny MI_2 v rozmezí 5 až 1000 gramů/10 minut, a 30

22.10.96

až 70 hmotnostních % kopolymeru ethylenu a hexenu (B), vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, který má index toku taveniny MI_5 v rozmezí 0,01 až 2 gramy/10 minut, a která se získá postupem podle některého z nároků 1 až 8.

11. Kompozice podle nároku **10, vyznačující se tím,** že má hodnotu MI_5 nejméně 0,07 a nejvýše 10 gramů/10 minut, a poměr $HLMI/MI_5$ vyšší než 10.

12. Použití kompozice podle nároku **10** nebo **11** pro výrobu fólií nebo trubek.

13. Trubky získané extrudováním kompozice podle nároku **10** nebo **11**.

Zastupuje :
Dr. Miloš Všetečka