



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

**232723**

(11)

(B2)

- [22] Přihlášeno 29 06 81  
[21] (PV 3251-82)  
  
[32] [31] [33] Právo přednosti od 30 06 80  
(163959) Spojené státy americké  
  
[40] Zveřejněno 15 02 84  
[45] Vydáno 15 01 87

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 210/16  
C 08 F 4/64

(72)

Autor vynálezu

LEE KIU HEE, SOUTH CHARLESTON, WEST VIRGINIA,  
CIELOSZYK GARY STANLEY, SOMERVILLE, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

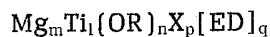
UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK, NEW YORK (Sp. st. a.)

## (54) Způsob katalytické výroby kopolymeru ethylenu

1

2

Způsob katalytické výroby kopolymeru ethylenu za použití katalyzátoru, obsahujícího titan, v reaktoru za tlaku nejvýše 6,87 MPa v plynné fázi postupem ve fluidním loži, přičemž kopolymer vzniká v granulární formě a má hustotu v rozmezí od 910 do 940 kg/m<sup>3</sup>, při kterém se ethylen kopolymeruje spolu s alespoň jedním C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> α-olefinem při teplotě asi 30 až 105 °C tak, že se monomerní násada uvádí do styku v přítomnosti 0 až 2,0 molů vodíku na mol ethylenu v reakční zóně pro reakce v plynné fázi s částicemi katalytického systému sestávajícího z prekursoru obecného vzorce



kde

ED představuje elektrondonorní sloučeninu,

m představuje číslo od 0,5 do 56, včetně mezních hodnot.

Vynález se týká způsobu katalytické kopolymerace ethylenu za použití vysoce aktivních katalyzátorů obsahujících hořčík a titan, nanesených na oxidu křemičitém, v plynné fázi, za vzniku polymerů vhodných pro výrobu fólií.

V evropské patentové přihlášce č. 79-100 958-2 podané 03. 03. 1979 a publikované 18. 10. 1979 pod publikačním číslem 4647 (EPA Publikace 4647) odpovídající patentové přihlášce USA č. 12 720 podané 16. 02. 1979 (G. S. Goeke a další) je popsána katalytická kopolymerace ethylenu s C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> α-olefiny, jako komonomery, za vzniku pryskyřice vhodné pro výrobu fólií, postupem v plynné fázi za použití určitých vysoce aktivních katalyzátorů. Tyto katalyzátory se připravují z určitých organohlinitých sloučenin z určitých prekursorů. Prekursory se připravují z určitých sloučenin titanu, sloučenin hořčíku a elektrondonorních sloučenin. Katalyzátory jsou napuštěny v porézních inertních nosičích ve formě částic. Přednostním takovým nosičem je oxid křemičitý.

Za použití těchto katalyzátorů obsahujících titan, hořčík a elektrondonorní sloučeninu napuštěných v obchodně dostupném oxidu křemičitém ve formě částic, vznikají však způsobem popsaným v EPA publikaci 4647 kopolymery ethylenu, které i když splňují většinu požadavků kladených na pryskyřice pro výrobu fólií, mají přece jen určité nedostatky pokud se týče vzhledu fólií, v důsledku přítomnosti gelů nebo jiných vizuálních nedokonalostí.

Kopolymery vyrobené způsobem podle EPA publikace 4647 mají tedy tendenci vykazovat hodnotu vzhledového hodnocení fólie (film appearance rating, dále FAR), uspokojující potřeby mnohých konečných aplikací fólie, zhotovené z těchto polymerů ethylenu, nicméně však některé aplikace vyžadují použití fólií, které mají hodnoty FAR ještě vyšší. Posledně uvedené aplikace zahrnují použití fólií pro balení a/nebo pro použití v potíštěném stavu.

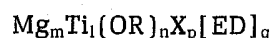
Před vyvinutím předkládaného vynálezu již bylo podniknuto několik neúspěšných pokusů zlepšit hodnoty FAR kopolymerů ve formě fólií, vyrobených za použití vysoce aktivních katalyzátorů postupem podle EPA publikace č. 4647, spočívajících v použití různých typů inertních porézních nosičů pro tyto katalyzátory. Podobně i pokusy zlepšit vlastnosti katalyzátorů a vlastnosti pomocí nich vyrobených polymerů, jako jsou sypaná hmotnost, velikost částic, sypanost pryskyřice a produktivita katalyzátoru, byly jen málo úspěšné.

Nyní se s překvapením zjistilo, že lze kopolymery ethylenu ve formě fólií, které mají výborné mechanické a optické vlastnosti, vyrobit při vysoké produktivitě vhodné pro průmyslovou výrobu kopolymerací ethylenu s jedním nebo více C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> α-olefiny v plynné fázi v přítomnosti vysoce aktivního katalyzátoru obsahujícího komplex hořčíku a ti-

tanu, popsaného dále, připraveného za specifických podmínek aktivace pomocí organohlinité sloučeniny a napuštěného do porézního oxidu křemičitého ve formě částic s poměrně malou velikostí.

Úkolem předloženého vynálezu je tedy vyvinout způsob výroby kopolymerů ethylenu o hustotě od asi 910 do asi 940 kg/m<sup>3</sup>, distribuci molekulových hmotností asi 2,5 až 6,0 a sypané hmotnosti asi 372,8 až 567,3 kg/m<sup>3</sup> ve formě částic pryskyřice o malé průměrné velikosti, ale při nízkém obsahu prachovitých podílů, přičemž pryskyřice by měla mít dobré tokové vlastnosti a v podobě fólie vynikající hodnoty FAR a mechanické vlastnosti, postupem v plynné fázi za nízkého tlaku s poměrně vysokou produktivitou.

Předmětem vynálezu je způsob katalytické výroby kopolymeru ethylenu za použití katalyzátoru obsahujícího titan v reaktoru za tlaku nejvýše 6,87 MPa v plynné fázi postupem ve fluidním loži, přičemž kopolymer vzniká v granulární formě a má hustotu v rozmezí od 910 do 940 kg/m<sup>3</sup>, při kterém se ethylen kopolymeruje spolu s alespoň jedním C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> α-olefinem při teplotě asi 30 až 105 °C tak, že se monomerní ná sada uvádí do styku v přítomnosti 0 až 2,0 molů vodíku na mol ethylenu v reakční zóně pro reakce v plynné fázi s částicemi katalytického systému sestávajícího z prekursoru obecného vzorce



kde

ED představuje elektrondonorní sloučeninu,

m představuje číslo od 0,5 do 56, včetně mezních hodnot,

n představuje číslo 0, 1 nebo 2,

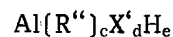
p představuje číslo od 2 do 116, včetně mezních hodnot,

q představuje číslo od 2 do 85, včetně mezních hodnot,

R představuje C<sub>1</sub> až C<sub>14</sub> alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce COR', kde R' představuje C<sub>1</sub> až C<sub>14</sub> alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek a

X představuje chlor, brom nebo jod nebo jejich směs,

který je napuštěn do pórovitého nosiče a je nejprve částečně aktivovaný vně reaktoru > 0 až < 10 moly aktivační sloučeniny na mol titanu obsaženého v prekursoru, a pak úplně aktivovaný v reaktoru ≥ 10 až ≤ 400 moly aktivační sloučeniny, na mol titanu obsaženého v prekursoru, přičemž aktivační sloučeninou je sloučenina obecného vzorce



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce OR''' a každý ze symbolů

R a R<sup>''</sup>, které jsou stejné nebo různé, představuje C<sub>1</sub> a ž C<sub>14</sub> nasycený uhlovodíkový zbytek,

d představuje číslo 0 až 1,5,

e představuje číslo 1 nebo 0, přičemž platí, že součet

c + d + e má hodnotu 3 a

elektronodonorní sloučeninou je kapalná organická sloučenina, ve které je prekursor rozpustný, zvolená ze skupiny zahrnující alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony, vyznačující se tím, že se jako nosiče použije oxidu křemičitého s distribucí velikosti částic v rozmezí od 2 do 80 μm a se střední velikostí částic 20 až 50 μm.

Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí postupem ve fluidním loži. Jako komonomeru se s výhodou používá 1-buten.

Za použití katalyzátorů podle vynálezu lze vyrobit kopolymery obsahující, jako hlavní molární podíl ethylen ( $\geq 90\%$ ) a jako vedlejší molární podíl ( $\leq 10\%$ ) jeden nebo více C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> α-olefinů, které by neměly obsahovat žádná rozvětvení na žádném ze svých atomů uhlíku, který je bližší k hlavnímu řetězci kopolymery, než čtvrtý atom uhlíku. Jako tyto α-olefiny lze uvést propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-hepten a 1-okten. Přednostními α-olefiny jsou propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten.

Kopolymery mají distribuci molekulových hmotností asi 2,5 až 6,0 a výhodně asi 2,7 až 4,1. Poměr rychlostí toku taveniny je jiný způsob charakterizace distribuce molekulových hmotností polymeru. Hodnota poměru rychlostí toku taveniny (MFR) 20 až 40 (včetně mezních hodnot) odpovídá hodnotě Mw/Mn v rozmezí od asi 2,5 do 6,0 a hodnota MFR od 22 do 32 (včetně mezních hodnot) odpovídá poměru Mw/Mn asi 2,7 až 4,1.

Kopolymery mají hustotu asi 910 až 940, přednostně 916 až 935 kg/m<sup>3</sup>, včetně mezních hodnot. Hustota kopolymery lze při daném indexu toku taveniny regulovat především množstvím C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> komonomeru, který se má kopolymerovat s ethylenem. V nepřítomnosti komonomeru by ethylen homopolymeroval s katalyzátorem podle předloženého vynálezu za vzniku homopolymerů hustotou asi  $\geq 960$  kg/m<sup>3</sup>. Přidávání vzrůstajících množství komonomerů k polymerům má za následek postupné snižování hustoty kopolymery. Za stejných reakčních podmínek se množství každého z různých C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> komonomerů potřebných pro dosažení stejného výsledku mění od monomeru k monomeru.

Pro dosažení stejných výsledků, tj. stejné hustoty při určitém indexu toku taveniny je zapotřebí vzrůstajících molárních množství komonomerů v řadě C<sub>3</sub> > C<sub>4</sub> > C<sub>5</sub> > C<sub>6</sub> > C<sub>7</sub> > C<sub>8</sub>.

Kopolymery vyrobené způsobem podle

předloženého vynálezu mají index toku taveniny při normálním zatížení (MI) v rozmezí od  $\geq 0,0$  do asi 100, přednostně v rozmezí od asi 0,5 do 80 a index toku taveniny při větším zatížení (HLMI) od asi 11 do asi 2000. Index toku taveniny polymerů vyrobených způsobem podle vynálezu je závislý na kombinaci reakční teploty při polymeraci, hustotě kopolymery a poměru vodík/monomer v reakčním systému. Index toku taveniny se zvyšuje se zvyšováním polymerační teploty nebo/a se snižováním hustoty polymeru nebo/a se zvyšováním poměru vodík/monomer. Kromě vodíku lze též pro další zvýšení indexu toku taveniny kopolymery použít jiných přenášeců řetězce, jako dialkylzinečnatých sloučenin.

Kopolymery vyrobené způsobem podle vynálezu obsahují  $\leq 1$  a obvykle  $\geq 0,1$  až  $\leq 0,3$  dvojných vazeb C=C na 1000 atomů uhlíku a mají obsah složek extrahovatelných n-hexanem (při 50 °C) nižší než asi 3 % a přednostně nižší než asi 2 % hmotnostní.

Ve srovnání s homogenními kopolymery podle patentu USA č. 3 645 992 jsou kopolymery podle tohoto vynálezu heterogenní. Mají teplotu tání asi  $\geq 121$  °C.

Kopolymery podle vynálezu mají zbytkový obsah katalyzátoru, vyjádřený v ppm kového titanu, řádově  $>0$  až  $\leq 10$  ppm, při úrovni produktivity  $\geq 100\,000$ , řádově  $>0$  až  $\leq 5$  ppm při úrovni produktivity  $\geq 200\,000$  a řádově  $>0$  až  $\leq 2$  ppm při úrovni produktivity  $\geq 500\,000$ . Kopolymery se způsobem podle vynálezu snadno vyrábějí s produktivitou až do asi 500 000.

Kopolymery vyrobené způsobem podle vynálezu jsou granulární látky, které mají střední velikost částic řádově asi 0,254 až asi 1,016 mm a přednostně asi 0,508 až asi 0,762 milimetrů. Velikost částic je důležitá pro snadnou fluidizaci polymerních částic v reaktoru s fluidním ložem, jak je uvedeno dále. Kopolymery vyrobené způsobem podle vynálezu mají sypanou hmotnost od asi 372,8 do asi 567,4 kg/m<sup>3</sup>.

Kopolymery vyrobené způsobem podle vynálezu se hodí nejen pro výrobu fólií, nýbrž i pro jiné tvarovací aplikace.

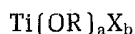
Pro výrobu fólií se přednostně používá těch kopolymery podle vynálezu, které mají hustotu asi 916 až 935, přednostně 917 až 928 kg/m<sup>3</sup>, včetně mezních hodnot, distribuci molekulových hmotností  $2,7 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 4,1$ , přednostně  $2,8 \leq \overline{Mw}/\overline{Mn} \leq 3,1$  a standardní index toku taveniny (MFI)  $0,5 < \text{MFI} \leq 5,0$ , přednostně asi  $0,7 \leq \text{MFI} \leq 4,0$ . Fólie mají tloušťku od  $>0$  do  $\leq 0,25$  mm, přednostně do  $\leq 0,12$  mm a nejvýhodněji  $\leq 0,025$  mm.

Kopolymery vyrobené podle vynálezu vhodné pro vstřikování na pružné předměty, jako například na předměty používané v domácnostech mají přednostně hustotu od 920 do 940, s výhodou od 925 do 930 kg/m<sup>3</sup>, včetně mezních hodnot, rozmezí distribuce moleku-

lové hmotnosti  $2,7 \leq \overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 3,6$ , s výhodou  $2,8 \leq \overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 3,1$  a hodnotu standardního indexu toku taveniny (MFI)  $2 \leq \text{MFI} \leq 100$ , s výhodou asi  $8 \leq \text{MFI} \leq 80$ .

Sloučeniny používané pro přípravu vysoce aktivního katalyzátoru, kterého se používá podle vynálezu, zahrnují alespoň jednu sloučeninu titanu, alespoň jednu sloučeninu hořčíku, alespoň jednu elektrondonorní sloučeninu, alespoň jednu aktivační sloučeninu a alespoň jeden oxid křemičitý definovaný dále.

Sloučenina titanu má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

R představuje  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{14}$  alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce  $\text{COR}'$ , kde  $\text{R}'$  představuje  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{14}$  alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek,

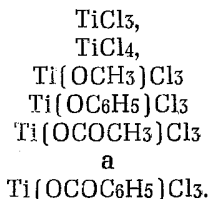
X představuje chlor, brom, jod nebo jejich směs,

a představuje číslo 0, 1 nebo 2,

b představuje číslo 1 až 4 včetně, přičemž součet

a + b má hodnotu 3 nebo 4.

Sloučenin titanu lze používat pro přípravu prekursoru jednotlivě nebo ve směsích a zahrnují sloučeniny vzorců



Sloučenina hořčíku má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

X představuje chlor, brom, jod nebo jejich směs.

Rovněž sloučenin hořčíku lze při přípravě prekursoru používat jednotlivě nebo v kombinacích a zahrnují sloučeniny vzorců  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$  a  $\text{MgI}_2$ . Z hořečnatých sloučenin se obzvláštní přednost dává bezvodému chloridu hořečnatému.

Při přípravě katalyzátorů používaných při způsobu podle vynálezu se používá na 1 mol sloučeniny titanu asi 0,5 až 56, přednostně asi 1,5 až 5 molů sloučeniny hořčíku.

Sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se účelně používá ve formě, která usnadňuje jejich rozpouštění v elektrondonorní sloučenině, jak je uvedeno dále.

Elektrondonorní sloučeninou je organická sloučenina, která je kapalná při  $25^\circ\text{C}$  a ve které je sloučenina titanu a sloučenina hořčíku rozpustná.

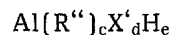
Elektrondonorní sloučeniny jsou známy buď pod tímto jménem nebo pod jménem Lewisovy báze.

Pod pojmem elektrondonorní sloučeniny se rozumějí takové sloučeniny, jako alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony. Z těchto elektrondonorních sloučenin se dává přednost alkylesterům  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_4$  nasycených alifatických karboxylových kyselin, alkylesterům  $\text{C}_7$  až  $\text{C}_8$  aromatických karboxylových kyselin,  $\text{C}_2$  až  $\text{C}_3$  a přednostně  $\text{C}_3$  až  $\text{C}_4$  alifatickým etherům,  $\text{C}_3$  až  $\text{C}_4$  cyklickým etherům a přednostně  $\text{C}_4$  cyklickým mono- nebo dietherům,  $\text{C}_3$  až  $\text{C}_6$  a s výhodou  $\text{C}_3$  až  $\text{C}_4$  alifatickým ketonům. Nejvýhodnějšími z těchto elektrondonorních sloučenin jsou methylformiát, ethylacetát, butylacetát, ethylether, hexylether, tetrahydrofuran, dioxan, aceton a methylisobutylketon.

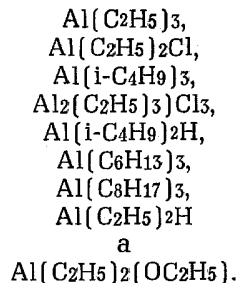
Elektrondonorních sloučenin lze použít jednotlivě nebo ve směsích.

Na mol titanu se používá asi 2 až 85 a přednostně asi 3 až 10 molů elektrondonorní sloučeniny.

Aktivačních sloučenin obecného vzorce



kde jednotlivé symboly mají shora uvedený význam, lze používat jednotlivě nebo v kombinacích a jako jejich příklady lze uvést látky vzorce



Při aktivaci katalyzátorů používaných podle vynálezu se používá asi 10 až 400 a přednostně asi 15 až 60 molů aktivační sloučeniny na 1 mol sloučeniny titanu.

Nosič na bázi oxidu křemičitého, kterého se podle vynálezu používá, by měl mít k distribuci velikosti částic v rozmezí od  $2\ \mu\text{m}$  do nejvýše asi  $80\ \mu\text{m}$ , přičemž jeho střední velikost částic by měla být od 20 do  $50\ \mu\text{m}$ . S výhodou má oxid křemičitý, používaný jako nosič distribuci velikosti částic od  $5\ \mu\text{m}$  do nejvýše  $65\ \mu\text{m}$  a střední velikost částic od 25 do  $45\ \mu\text{m}$ . S klesající velikostí částic nosiče stoupá produktivita nosičového katalytického systému, stejně tak jako hodnota FAR fólie vyrobené z pryskyřice, vyrobené za použití tohoto systému. Zároveň stoupá sypná hmotnost a klesá střední velikost částic vyrobené pryskyřice. Když však velikost částic nosiče klesne pod  $5\ \mu\text{m}$ , mohou vznikat nad-

měrná množství velmi jemných částic pryskyřice ( $< 50 \mu\text{m}$ ), která mohou způsobovat provozní obtíže v reaktoru s fluidním ložem. Tyto obtíže spočívají v ukládání těchto jemných částic na stěnách reaktoru, ucpávání tlakových kohoutů těmito částicemi a jejich strhávání a recyklování do reaktoru. Z toho důvodu by nemělo mít více než 5 % hmotnostních oxidu křemičitého velikost částic pod  $5 \mu\text{m}$ . Rovněž se dává přednost tomu, když nemá více než 15 % hmotnostních oxidu křemičitého velikost částic pod  $10 \mu\text{m}$ . Podobně z hlediska snahy dosáhnout postupem podle vynálezu co největších výhod, se dává přednost tomu, když nejvýše 10 % hmotnostních oxidu křemičitého má velikost částic nad  $65 \mu\text{m}$ .

Nejvýhodnější je, když má oxid křemičitý používaný jako nosič při způsobu podle vynálezu střední průměr pórů větší než  $10 \text{ nm}$  a s výhodou větší než  $15 \text{ nm}$ . Měrný povrch tohoto oxidu křemičitého je s výhodou  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  nebo vyšší, nebo ještě výhodněji  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  nebo vyšší. Střední objem pórů takového oxidu křemičitého je přednostně od  $1,4$  do  $1,8 \text{ ml/g}$ .

Nosič má být suchý, tj. nemá obsahovat absorbovanou vodu. Sušení nosiče se provádí zahříváním na teplotu alespoň  $600^\circ\text{C}$ . Alternativně se může nosič sušit při teplotě alespoň  $200^\circ\text{C}$  a pak se na něj může působit 1 až 8 % hmotnostními jedné nebo více alkylhlinitých sloučenin, popsanych výše. Tato modifikace nosiče alkylhlinitými sloučeninami poskytuje katalytický systém se zvýšenou aktivitou a za použití takového katalytického systému mají rovněž částice výsledného ethylenového polymeru lepší morfologii.

Katalyzátor používaný při způsobu podle vynálezu se, jak bylo uvedeno shora, připravuje tak, že se nejprve ze sloučenin titanu, sloučeniny hořčíku a elektrondonorní sloučeniny dále uvedeným způsobem připraví prekursor, pak se nosič napustí tímto prekursorem a pak se na prekursor napuštěný v nosiči působí aktivační sloučeninou, jak je popsáno dále.

Prekursor se připraví rozpuštěním sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku v elektrondonorní sloučenině při teplotě od asi  $20^\circ\text{C}$  do teploty varu elektrondonorní sloučeniny. Sloučenina titanu se může přidávat k elektrondonorní sloučenině před nebo po přidání sloučeniny hořčíku nebo současně s jejím přidáváním. Rozpuštění sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se může napomáhat mícháním a v některých případech zahříváním těchto dvou sloučenin v elektrondonorní sloučenině k varu pod zpětným chladičem. Po rozpuštění sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se může prekursor izolovat krystalizací nebo srážením  $\text{Cs}$  až  $\text{C}_8$  alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, jako hexanem, isopentanem nebo benzenem. Vykrytalovaný nebo srážený prekursor se může izolovat ve

formě jemných, volně pohyblivých částic o střední velikosti asi  $10$  až  $100 \mu\text{m}$ .

Prekursorem se pak napustí nosič v hmotnostním poměru odpovídajícím asi  $0,033$  až  $1$  a přednostně  $0,1$  až  $0,33$  dílu prekursoru na  $1$  díl nosiče.

Rozpuštění vysušeného (aktivovaného) nosiče prekursorem se může provádět tak, že se prekursor rozpustí v elektrondonorní sloučenině a pak se vzniklý roztok smísí s nosičem. Když je nosič napuštěn prekursorem, odpaří se rozpouštědlo sušením při teplotě nejvýše  $60^\circ\text{C}$ .

Nosič se může napouštět prekursorem též tak, že se přidá k roztoku surovin používaných pro přípravu prekursoru v elektrondonorní sloučenině. V tomto případě se prekursor neizoluje z roztoku. Přebytek elektrondonorní sloučeniny se pak odstraní sušením nebo promýváním a sušením při teplotě nejvýše  $60^\circ\text{C}$ .

Aby ho bylo možno použít při způsobu podle vynálezu, je nutno prekursor plně aktivovat, tj. musí se zpracovat působením dostatečného množství aktivační sloučeniny, aby byly atomy titanu obsažené v prekursoru převezeny do aktivního stavu.

Při přípravě užitečného katalyzátoru je potřeba provádět aktivaci tak, aby alespoň poslední stupeň aktivace probíhal v nepřítomnosti rozpouštědla, aby nebylo nutno plně aktivní katalyzátor sušit za účelem odstranění rozpouštědla.

Prekursor se nejprve částečně aktivuje mimo polymerační reaktor takovým množstvím aktivační sloučeniny, aby se získal částečně aktivovaný prekursor, ve kterém je molární poměr aktivátoru k titanu asi až do  $10:1$  a přednostně asi  $4$  až  $8:1$ . Tato částečná aktivace se přednostně provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla. Výsledný produkt se pak vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo, při teplotě  $20$  až  $80$ , přednostně  $50$  až  $70^\circ\text{C}$ . Výsledný produkt má charakter volně pohyblivé látky ve formě částic a lze ho snadno uvádět do polymeračního reaktoru. Částečně aktivovaný napuštěný prekursor se může uvádět do polymeračního reaktoru, ve kterém se dokončí aktivace přidáním aktivátorem, kterým může být stejná nebo jiná sloučenina.

Přidavná aktivační sloučenina a částečně aktivovaný napuštěný prekursor se do reaktoru přednostně uvádějí oddělenými potrubími. Přidavná aktivační sloučenina se může do reaktoru vstříkovat ve formě roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako isopentanu, hexanu nebo minerálním oleji. Tento roztok obvykle obsahuje asi  $2$  až  $30$  % hmotnostních aktivační sloučeniny. Přidavná aktivační sloučenina se do reaktoru přidává v takovém množství, aby se v reaktoru dosáhlo spolu s množstvím aktivační sloučeniny a sloučeniny titanu uvedenými ve formě částečně aktivovaného napuštěného prekursoru celkového molárního poměru  $\text{Al/Ti} \geq 10$  až  $400$ .

a přednostně asi 15 až 60. Přidavné množství aktivační sloučeniny zavedené do reaktoru zreaguje s částečně aktivovaným napuštěným prekursorem a dokončí aktivaci sloučeniny titanu přímo v reaktoru.

Při kontinuálním postupu v plynné fázi, jako je postup prováděný ve fluidním loži, popsaný dále, se do reaktoru v průběhu polymerace kontinuálně uvádějí jednotlivé oddělené dávky částečně aktivovaného prekursoru napuštěného v nosiči za současného uvádění oddělených dávek přidavné aktivační sloučeniny potřebné pro dokončení aktivace částečně aktivovaného prekursoru a tak se nahrazují aktivní místa katalyzátoru, která byla v průběhu reakce spotřebována.

Polymerace se provádí tak, že se proud monomerů uvádí v plynné fázi, například postupem ve fluidním loži popsaném dále, v podstatě v nepřítomnosti katalytických jedů, jako vlhkosti, kyslíku, kysličníku uhelnatého, kysličníku uhlíčitého a acetyleny, do styku s katalyticky účinným množstvím úplně aktivovaného prekursoru (katalyzátoru) impreg-

novaného na nosiči, za tlaku a teploty, které jsou dostatečně pro iniciaci polymerace.

Aby se dosáhlo požadovaného rozmezí hustoty kopolymerů je nutné kopolymerovat s ethylenem dostatečné množství komonomeru s uhlíkatým řetězcem o počtu 3 nebo více atomů uhlíku, aby byl obsah C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> komonomerů v kopolymeru >0 až 10 % mol. Množství komonomeru potřebné pro dosažení tohoto výsledku závisí na konkrétně použitém komonomeru nebo komonomerech.

Následující tabulka uvádí několik různých komonomerů, kterých lze použít pro kopolymeraci s ethylenem za účelem vyrobení polymerů, které mají hustotu v požadovaném rozmezí (asi 910 až 940 kg/m<sup>3</sup>) při jakémkoli daném indexu toku taveniny. V tabulce je uvedeno jednak množství komonomeru potřebné v kopolymeru pro dosažení těchto vlastností a jednak potřebná relativní molární koncentrace komonomeru vzhledem k ethyleny v recyklovaném plynném proudu monomerů za podmínek reakční rovnováhy v reaktoru.

| Komonomer | mol. % potřebná<br>v kopolymeru | mol. % potřebná v<br>plynném proudu |
|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|
| propylen  | >0 až 10                        | >0 až 0,9                           |
| 1-buten   | >0 až 7,0                       | >0 až 0,7                           |
| 1-penten  | >0 až 6,0                       | >0 až 0,45                          |
| 1-hexen   | >0 až 5,0                       | >0 až 0,4                           |
| 1-okten   | >0 až 4,5                       | >0 až 0,35                          |

Katalytického systému a způsobu podle vynálezu lze rovněž použít pro přípravu specifických kopolymerů ethyleny ze tří nebo více monomerů, které jsou popsány v americké patentové přihlášce č. 049 555 podané 18. 06. 1979 (W. A. Fraser a další: Polymery s vysokou tržnou pevností). Tyto polymery jsou dále označovány jako HTS (high tear strength) kopolymery.

HTS kopolymery jsou interpolymery nebo kopolymery monomerů C<sub>2</sub>, C<sub>a</sub> a C<sub>b</sub>, kde C<sub>2</sub> představuje ethylen, C<sub>a</sub> je monomer zvolený ze skupiny zahrnující propylén, 1-buten a jejich směsi a C<sub>b</sub> je monomer zvolený ze skupiny zahrnující C<sub>5</sub> až C<sub>8</sub>  $\alpha$ -monoolefiny, které neobsahují žádné rozvětvení blíže než na čtvrtém atomu uhlíku a jejich směsi. Jako C<sub>5</sub> až C<sub>8</sub> monomery lze uvést 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-hepten a 1-okten. Tyto polymery jsou heterogenní.

Předpokládá se, že v HTS kopolymerech jsou C<sub>2</sub>, C<sub>a</sub> a C<sub>b</sub> monomerní jednotky uspořádány nahodile (nepravidelně) podél polymerních řetězců, takže molekuly nemají stejný poměr ethylen/komonomer. Molární poměr C<sub>a</sub>/C<sub>2</sub> monomerních jednotek ve hmotě HTS kopolymeru je 0,006 až 0,09. Molární poměr C<sub>a</sub>/C<sub>2</sub> monomerních jednotek ve hmotě HTS kopolymeru je asi 0,003 až 0,07. Kromě toho se monomerů C<sub>a</sub> a C<sub>b</sub> používá při výrobě HTS kopolymerů v takových množstvích, aby se v kopolymerech dosáhlo hodnoty fak-

toru rozvětvení řetězců asi 0,1 až 0,9, přednostně asi 0,2 až 0,8, přičemž faktor rozvětvení řetězců je definován jako poměr

Počet uhlíkových větví o délce C<sub>3</sub> až C<sub>6</sub> v HTS kopolymeru

celkový počet uhlíkových větví (o délce C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>) v HTS kopolymeru

HTS kopolymery mají hustotu asi 910 až 940 kg/m<sup>3</sup>, s výhodou asi 915 až 930 kg/m<sup>3</sup>; poměr rychlostí toku taveniny od  $\geq 22$  do  $\leq 36$ , s výhodou od  $\geq 25$  do  $\leq 32$ ; index toku taveniny asi 0,5 až 5,0, s výhodou asi 0,8 až 4,0 dg/min (g/10 min).

Rozmezí poměru rychlostí toku taveniny (MFR)  $\geq 22$  až  $\leq 36$  odpovídá rozmezí hodnoty Mw/Mn asi 2,7 až 4,3 a rozmezí MFR  $\geq 25$  až  $\leq 32$  odpovídá rozmezí Mw/Mn asi 2,8 až 3,8.

V lisovaných fóliích mají HTS kopolymery hustotu asi 920 kg/m<sup>3</sup> a vnitřní (Elmendorfovu) pevnost v dotržení asi 3,94 až 31,50 g/ $\mu$ m. Ve vyfukovaných fóliích mají HTS kopolymery Elmendorfovu pevnost v dotržení asi 2,36 až 23,62 g/ $\mu$ m.

HTS kopolymery mají obsah nenasycených skupin  $\leq 1$  a obvykle  $\geq 0,1$  až  $\leq 0,6$  dvojných vazeb C = C na 1000 atomů uhlíku a obsah látek extrahovatelných n-hexanem při 50 °C

menší než asi 5,5, přednostně menší než asi 4,0 % hmotnostní.

Pokud není uvedeno jinak, mají HTS kopolymery jinak stejné vlastnosti jako kopolymery popisované výše.

Reakční systém s fluidním ložem, kterého lze použít při provádění způsobu podle vynálezu je ilustrován na obrázku. Reaktor 1 se skládá z reakční zóny 2 a ze zóny 3 snižující rychlost.

Reakční zóna 2 obsahuje lože rostoucích částic polymeru, vytvořené částice polymeru a menší množství částic katalyzátoru fluidizovaných kontinuálním tokem polymerizovatelných a modifikačních plynných složek tvořených doplňovaným plynem a plynem recyklovaným do reakční zóny. Aby se fluidní lože udrželo ve fluidizovaném stavu, musí mít hmotnostní průtok plynu ložem vyšší hodnotu, než je hodnota minimálního průtoku vyžadovaná pro fluidizaci. Přednostně je vhodný hmotnostní průtok plynu ložem asi 1,5 až asi 10× vyšší, s výhodou 3 až 6× vyšší než minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro fluidizaci (Gmf). Označení Gmf pro minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro dosažení fluidizace navrhli C. Y. Wen a Y. H. Yu, „Mechanics of Fluidization“, Chemical Engineering Progress Symposium Series, svazek 62, str. 100 až 111 (1966).

Je důležité, aby lože vždy obsahovalo částice, které by zabráňovaly vzniku „horkých míst“ a které by zachycovaly a distribuovaly částice katalyzátoru v reakční zóně. Při zahájení provozu se do reakční zóny obvykle předloží jako základ polymerní částice před tím, než se začne uvádět proud plynu. Tyto částice mohou být identické s vznikajícím polymerem nebo mohou být odlišné. Když jsou odlišné, odtahují se s částicemi vzniklého polymeru jako přední produkt. Nakonec fluidizované lože částic požadovaného polymeru vytlačí startovací lože.

Částečně aktivovaný prekursor (katalyzátor) napuštěný v nosiči z oxidu křemičitého používaný ve fluidním loži se přednostně skladuje v pohotovostním zásobníku 4 pod atmosférou vůči uskladněné látce inertního plynu, jako dusíku nebo argonu.

Fluidizace se dosahuje vysokou rychlostí plynného recyklu uváděného do lože a skrz lože, která je typicky řádově asi 50× vyšší než rychlost doplňovaného plynu. Fluidní lože obvykle vypadá jako hustá hmota popohyblivých částic proudících ve volném víru vzniklém průchodem plynu ložem. Tlaková ztráta v loži je rovná nebo poněkud vyšší než hmotnost lože dělená průřezem lože, je tedy závislá na geometrii reaktoru.

Doplňovaný plyn se uvádí do lože stejnou rychlostí, jako je rychlost odtahování částic polymerního produktu. Složení doplňovaného plynu se určuje pomocí analyzátoru 5 umístěného nad ložem. Analyzátor plynu určuje složení plynu, který se recykluje a podle

toho se příslušným způsobem nastavuje složení doplňovaného plynu, aby se v reakční zóně udrželo složení plynné směsi v podstatě v ustáleném stavu.

Aby se zaručila úplná fluidizace, vrací se recyklovaný plyn a popřípadě též část doplňovaného plynu prostřednictvím potrubí 6 pro plynový recykl do reaktoru v místě 7 pod ložem. Nad tímto místem je upravena deska 8 rozdělující plyn, která napomáhá fluidizaci lože.

Část plynného proudu, která nezreaguje v loži tvoří recyklovaný plyn, který se odvádí z polymerační zóny přednostně tak, že se vede přes zónu 3, umístěnou nad ložem, ve které dochází ke snížení rychlosti a k vypaďnutí stržených částic zpět do lože.

Recyklovaný plyn se pak stlačuje v kompresoru 9 a vede tepelným výměníkem 10, kde se před vrácením do lože zbavuje reakčního tepla. Tím, že se konstantně odvádí reakční teplo, nedochází v horní části lože k žádnému patrnému teplotnímu gradientu. Teplotní gradient existuje ve spodních 152 až 304 mm lože, mezi teplotou vstupujícího plynu a teplotou zbytku lože.

Rozdělovací deska 8 hraje při provozu reaktoru důležitou úlohu. Fluidní lože obsahuje jak rostoucí a vziklé částice polymeru, tak částice katalyzátoru. Poněvadž polymerní částice jsou horké a mohou být aktivní, musí se zabránit jejich usazování, poněvadž kdyby došlo k vytvoření jakékoli klidné hmoty, mohl by aktivní katalyzátor obsažený v těchto částicích způsobit pokračování reakce a vlivem vzniklého tepla by se částice roztařily. Je proto důležité, aby se ložem nechal procházet rozptýlený recyklovaný plyn rychlostí dostačující k fluidizaci částic ve spodku lože. Spodek je tvořen rozdělovací deskou 8, a touto deskou může být síť, deska se šterbinami, perforovaná deska s kloboučky (analogickými jako u pater destilační kolony) apod. Všechny části desky mohou být stacionární, nebo může být deska pohyblivého typu, jako je deska popsána v patentu USA č. 3 298 792. Ať už je konstrukční uspořádání desky jakékoli, musí deska rozptylovat recyklovaný plyn mezi částicemi u dna lože a udržovat částice lože ve fluidizovaném stavu. Úkolem desky je rovněž podpírat klidné lože částic pryskyřice, když není reaktor v provozu. Pohyblivých částí desky se může použít k vytlačení polymerních částic zachycených na desce nebo v ní.

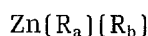
Jako přenášeče řetězce se při polymeraci podle vynálezu může použít vodík. Molární poměr vodík/ethylen, kterého se může použít, leží v rozmezí od asi 0 do asi 2,0 molů vodíku na mol monomeru v plynném proudu.

V plynném proudu může být též přítomen jakýkoli plyn, který je inertní vůči katalyzátorům a reakčním složkám. Aktivační sloučenina se přednostně přidává do reakčního systému ve směru toku za výměníkem tepla 10. Aktivační sloučenina se tedy může zavá-



dět do systému plynového recyklu ze zásobníku 11 potrubím 12.

Jako činidel pro regulaci molekulové hmotnosti, tj. jako přenášeců řetězce se může spolu s katalyzátory podle vynálezu kromě vodíku používat též sloučenin obecného vzorce



kde

$\text{R}_a$  a  $\text{R}_b$  jsou stejné nebo různé  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{14}$  alifatické nebo aromatické uhlovodíkové zbytky.

Tím se dosáhne dalšího zvýšení hodnot indexu toku taveniny vyrobených kopolymerů. Do plynného proudu uváděného do reaktoru se může přidávat asi 0 až 100 a přednostně asi 20 až 30 molů sloučeniny zinku (počítáno jako Zn) na mol sloučeniny titanu (počítáno jako Ti). Sloučenina zinku se může do reaktoru uvádět přednostně ve formě zředěného roztoku (o koncentraci 2 až 30 % hmotnostních) v uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v absorbované formě v pevném ředidle, jako je oxid křemičitý, a to v množství od asi 10 do 50 % hmotnostních. Tyto látky bývají pyroforické. Sloučenina zinku se může uvádět samostatně nebo spolu s přidavným množstvím aktivní sloučeniny, které se má do reaktoru uvést, z nezakresleného dávkovacího zařízení, které by mohlo být umístěno vedle zásobníku 11.

Reaktor s fluidním ložem musí pracovat při teplotě nižší, než je teplota spékání polymerních částic. Aby se zabránilo spékání částic je nutné, aby byla pracovní teplota pod teplotou spékání. Při výrobě kopolymerů ethylenu způsobem podle vynálezu se přednostně pracuje při teplotě asi 30 až asi 105 °C, nejvýhodněji při teplotě 70 až 95 °C. Teplot od asi 70 do 95 °C se používá pro výrobu produktů s hustotou asi 910 až 920 kg/m<sup>3</sup> a teplot asi 80 až 100 °C se používá pro výrobu produktů o hustotě asi >920 až 940 kg/m<sup>3</sup>.

Reaktor s fluidním ložem pracuje za tlaku až do asi 6,87 MPa, přednostně za tlaku přibližně od 1,03 až 2,74 MPa, přičemž když se pracuje za vyšších tlaků v tomto rozmezí usnadňuje se přenos tepla, poněvadž zvýšení tlaku má za následek zvýšení jednotkové objemové tepelné kapacity plynu.

Částečně nebo úplně aktivovaný prekursor nanesený na oxidu křemičitém se injektuje do lože rychlostí, která je stejná, jako rychlost, kterou se spotřebovává, přívodem 13 umístěným nad rozdělovací deskou 8. Přednostně se katalyzátor injektuje v takovém místě lože, kde dochází k dobrému míchání polymerních částic. Důležitým rysem vynálezu je, že se katalyzátor injektuje v místě nad rozdělovací deskou. Poněvadž jsou katalyzátory používané podle vynálezu vysoce aktivní, mohlo by mít injektování do prostoru pod rozdělovací deskou za následek zahájení polymerace v tomto místě, což by mohlo nakonec vést až k ucpání rozdělovací

desky. Injektování katalyzátoru do vířivého lože naopak napomáhá rozdělení katalyzátoru v loži a zabraňuje tvorbě míst s vysokou koncentrací katalyzátoru, která by mohla vést ke vzniku horkých míst. Injektování katalyzátoru do reaktoru nad ložem by mohlo vést k nadměrnému strhávání katalyzátoru do potrubí pro recykl, kde by mohlo docházet k polymeraci, a to by mohlo mít za následek ucpání potrubí a výměníku tepla.

Pro zavádění částečně redukováného prekursoru a aktivní sloučeniny nebo přenosového činidla, které není v plynném skupenství, do lože, se používá plyn, který je inertní vůči katalyzátoru, jako dusíku nebo argonu.

Produktivita lože se reguluje rychlostí injektování katalyzátoru. Produktivita lože se může jednoduše zvýšit zvýšením rychlosti injektování katalyzátoru a snížit snížením rychlosti injektování katalyzátoru.

Poněvadž jakákoli změna v rychlosti injektování katalyzátoru má za následek změnu v rychlosti vývoje reakčního tepla, upravuje se teplota recyklovaného plynu vstupujícího do reaktoru nahoru nebo dolů, aby se přizpůsobila změnám rychlosti vývoje tepla. Tím se zajistí udržování v podstatě konstantní teploty v loži. Jak fluidizované lože, tak systém chlazení recyklovaného plynu musí být samozřejmě vybaveny příslušnými přístroji, pro detekci změn teploty v loži a chladicím systémem, aby mohla obsluha provést vhodnou úpravu teploty recyklovaného plynu.

Za určité kombinace provozních podmínek se fluidizované lože udržuje v podstatě ve stejné výšce tím, že se část lože odtahuje jako produkt stejnou rychlostí, jako je rychlost tvorby částic polymerního produktu. Vzhledem k tomu, že rychlost vývoje tepla je přímo úměrná tvorbě produktu, je pro rychlost tvorby částic polymeru při konstantní rychlosti plynu určující měření vzrůstu teploty plynu podél reaktoru (tj. teplotního rozdílu mezi teplotou vstupujícího plynu a teplotou odcházejícího plynu).

Částice polymerního produktu se odebírají přednostně kontinuálně vedením 14 nebo v blízkosti rozdělovací desky 8. Částice se odebírají ve formě suspenze s částí plynného proudu, který se odvětrává před usazením částic, aby se zabránilo další polymeraci a spékání, když částice dosáhnou zóny, kde se shromažďují. Suspenzního plynu lze rovněž použít k převádění produktu z jednoho reaktoru do druhého.

Částice polymerního produktu se účelně a přednostně odebírají pomocí dvou postupně pracujících časově nastavených ventilů 15 a 16, mezi kterými je upravena oddělovací zóna 17. Když je ventil 16, uzavřen, je ventil 15 otevřen, takže propouští směs plynu a produktu do zóny 17. Pak se ventil 16 otevře, aby se produkt převedl do vnější izolační zóny. Ventil 16 se pak uzavře a je uzavřen až do okamžiku následujícího odebírání pro-



duktu. Odvětraný plyn obsahující nezreagované monomery se může odvádět ze zóny 17 potrubím 18, znovu stlačovat v kompresoru 19 a vracet přímo nebo přes čistící zařízení 20 potrubím 21 do potrubí 6 plynového recyklu v místě ve směru toku před kompresorem 9 pro recyklovaný proud.

Konečně je reaktor s fluidním ložem vybaven vhodným odvětrávacím systémem, který umožňuje odvětrání lože při zahajování a při končení provozu. Reaktor nevyžaduje použití žádných míchacích zařízení nebo/a zařízení k oškrabávání stěn. Potrubí 6 pro recyklovaný plyn a prvky umístěné v tomto potrubí (kompresor 9, výměník tepla 10) by měly mít hladký povrch a neměly by obsahovat žádné nepotřebné překážky, které by bránily toku recyklovaného plynu.

Vysoce účinný nosičový katalytický systém používaný podle vynálezu poskytuje ve fluidním loži produkt se střední velikostí částic přibližně 0,254 až 1,016 mm, přednostně přibližně mezi 0,508 až 0,762 mm, přičemž zbytky nosičového katalyzátoru v polymeru jsou neobvykle malé. Polymerní částice se při postupu ve fluidním loži uvádějí poměrně snadno do vznosu.

Zaváděný proud plynného monomeru, popřípadě s inertními plynnými ředidly se do reaktoru uvádí takovou rychlostí, aby se dosáhlo výtěžku vztaheného na prostor a čas asi 32,4 až asi 162,2 kg/h/m<sup>3</sup> objemu lože.

Pod pojmem „surová pryskyřice nebo polymer“ se zde rozumí polymer v granulované formě, jak se získá z polymeračního reaktoru.

Katalyzátorů podle vynálezu lze rovněž použít při reakci v plynné fázi v zařízení popsaném v americké patentové přihlášce čís. 964 989 o názvu „Exotermická polymerace ve vertikálním reakčním systému s fluidním ložem obsahujícím chladicí zařízení a zařízení k provádění této polymerace“, která byla podána 30. listopadu 1978 (autoři Gary L. Brown a další). Tato přihláška odpovídá evropské patentové přihlášce č. 79 101 169.5 podané 17. dubna 1979 a zveřejněné 31. října 1979 jako publikace č. 4966. Tyto přihlášky popisují použití reaktoru s fluidním ložem s úplně přímými stěnami, ve kterém je upraven výměník tepla.

Následující příklady slouží k bližší ilustraci vynálezu, v žádném směru však rozsah vynálezu neomezuje.

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech se stanovují těmito zkušebními metodami:

#### Hustota

vyrobí se zkušební destička a ta se 1 hodinu temperuje na 100 °C, aby se přiblížila stavu rovnovážné krystalinity. Měření hustoty se pak provádí v koloně s gradientem hustoty. Výsledky jsou uvedeny v kg/m<sup>3</sup>.

#### Index toku taveniny (MI)

ASTM D-1238-Condition E. Měření se provádí při 190 °C údaje v g za 10 minut (dg/min.).

#### Rychlost toku

(index toku taveniny při větším zatížení) (HLMI)

ASTM D-1238-Condition F. Měření se provádí za použití 10 násobného zatížení než při měření indexu toku taveniny.

#### Poměr rychlostí toku =

$$\frac{\text{rychlost toku}}{\text{index toku taveniny}}$$

#### Produktivita

Vzorek pryskyřičného produktu se zpopelní a stanoví se hmotnostní % popele, poněvadž popel je v podstatě tvořen katalyzátorem. Produktivita je tedy udána v kg polymeru vyrobeného na kg celkem spotřebovaného katalyzátoru. Množství titanu, hořčíku a chloru v popeli se určí elementární analýzou.

#### Sypná hmotnost

ASTM D-1895 Method B. Pryskyřice se nasype pomocí nálevky s průměrem stonku 9,5 mm do 400 ml odměrného válce až po rysku 400 ml. Během plnění válce se válcem netřepe. Hmotnostní rozdíl se zjistí vážením.

#### Distribuce molekulových hmotností ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )

Stanovuje se gelovou chromatografií na Styrogelu se sekvencí velikosti pórů 10<sup>6</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup>, 10<sup>2</sup>, 6 nm, jako rozpouštědla se používá perchlorethylenu při 117 °C. Detekce se provádí infračerveným zářením při 3,45 μm.

#### Hodnocení vzhledu fólie (FAR)

Vzorek fólie se sleduje prostým okem, aby se zjistila velikost a rozdělení gelovitých částic nebo jiných cizích částic ve srovnání se standardním vzorkem fólie. Vzhled fólie je tak srovnáván se standardními vzorky a ohodnocen vhodným stupněm ze stupnice od -100 (velmi špatná fólie) do +100 (výborná fólie).

#### Látky extrahovatelné n-hexanem

(FDA-zkouška používaná pro polyethylenové fólie, které mají přijít do styku s potravinami). Vzorek fólie o tloušťce 38,1 μm a ploše 1290 cm<sup>2</sup> se nastříhá na proužky o rozměrech 2,54 × 15,24 cm a zváží se s přesností

na 0,1 mg. Proužky se umístí do nádoby a extrahují se 300 ml n-hexanu při teplotě  $50 \pm 1^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin. Extrakt se pak dekantuje do vyvážené kultivační misky. Po vysušení extraktu ve vakuovém exsíkátoru se kultivační miska zváží s přesností na 0,1 mg. Množství extraktu přepočtené na původní hmotnost vzorku se pak uvádí jako hmotnostní zlomek látek extrahovatelných n-hexanem.

#### Nenasycenost

Měření se provádí pomocí infračerveného spektrofotometru (Perkin Elmer Model 21). Z pryskyřice se vyrobí výlisky o tloušťce 0,635 mm, které slouží jako zkušební vzorky. Absorbance se měří při  $10,35\ \mu\text{m}$  v případě transvinylidenové nenasytnosti, při  $11,0\ \mu\text{m}$  v případě terminální vinylové nenasytnosti a při  $11,25\ \mu\text{m}$  v případě vinylidenové nenasytnosti v bočních řetězcích. Absorbance na 1 mm tloušťky výlisku je přímo úměrná násobku koncentrace nenasytnosti a absorptivity. Hodnoty absorptivity jsou převzaty z literatury R. J. de Kock, a další, J. Polymer Science, Part B, 2, 339 [1964].

#### Střední velikost částic

Střední velikost částic se vypočítá z údajů síťové analýzy získaných měřením podle normy ASTM-D-1921 Method A, za použití vzorku o hmotnosti 500 g. Výpočty jsou založeny na hmotnostních zlomcích produktů zachycených na jednotlivých místech.

#### Příklad Ia

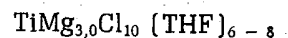
##### Příprava napuštěného prekursoru

Do 12 l baňky vybavené mechanickým míchadlem se umístí 41,8 g (0,439 molu) bezvodého chloridu hořečnatého a 2,5 l tetrahydrofuranu (THF). K této směsi se během půl hodiny přikape 27,7 g (0,146 molu) chloridu titaničitého. Aby se látka úplně rozpustila, může být potřeba zahřívát směs po dobu asi půl hodiny na  $60^\circ\text{C}$ .

Prekursor se může izolovat z roztoku krystalizací nebo srážením a pak se může analyzovat na obsah hořčíku a titanu, poněvadž určité množství sloučeniny hořčíku nebo/a titanu se mohlo ztratit při izolaci prekursoru. Empirické vzorce, kterých se zde používá pro charakterizaci složení prekursoru, jsou odvozeny za toho předpokladu, že hořčík a titan stále existují ve formě sloučenin, které byly původně přidány k elektrondonorní sloučenině. Množství elektrondonorní sloučeniny se určí chromatograficky.

Ke shora uvedenému roztoku se přidá 500 g porézního oxidu křemičitého, vysušeného při teplotě 600 až  $800^\circ\text{C}$  a zpracovaného 1 až 8 % hmotnostními triethylhliníku a směs se míchá po dobu  $\frac{1}{4}$  hodiny. Směs se

vysuší profoukáváním dusíkem při 60 až  $80^\circ\text{C}$  stupních Celsia po dobu 3 až 5 hodin. Získá se suchý, volně pohyblivý prášek, který má velikost částic stejnou jako použité částice oxidu křemičitého. Absorbovaný prekursor má složení odpovídající vzorci



#### Příklad Ib

##### Příprava napuštěného prekursoru z předem připraveného prekursoru

Ve 12 l baňce vybavené mechanickým míchadlem se rozpustí 130 g prekursoru ve 2,5 litru suchého THF. Roztok se může zahřát na  $60^\circ\text{C}$ , aby se usnadnilo rozpuštění. Přidá se 500 g porézního oxidu křemičitého zbaveného vody při 600 až  $800^\circ\text{C}$  a zpracovávaného 1 až 8 % hmotnostními triethylhliníku a směs se míchá po dobu  $\frac{1}{4}$  hodiny. Pak se směs vysuší proplachováním proudem dusíku při teplotě 60 až  $80^\circ\text{C}$  po dobu asi 3 až 5 hodin. Získá se suchý, volně pohyblivý prášek, který má velikost částic stejnou jako mají částice kysličníku křemičitého.

#### Příklad II

##### Aktivační postup

Požadovaná navážka napuštěného prekursoru a aktivační sloučeniny se umístí do mísičného bubnu spolu s dostatečným množstvím bezvodého alifatického uhlovodíkového ředidla, jako isopentanu, aby vznikla suspenze.

Aktivační sloučeniny a prekursoru se používá v takových množstvích, aby se získal částečně aktivovaný prekursor, který má poměr Al/Ti větší než 0 ale menší nebo rovný 10. Přednostní poměr je 4 až 8 : 1.

Suspenze se důkladně míchá při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku po dobu  $\frac{1}{4}$  až  $\frac{1}{2}$  hodiny. Výsledná suspenze se vysuší proudem suchého inertního plynu, jako dusíku nebo argonu, za atmosférického tlaku a při teplotě  $65 \pm 10^\circ\text{C}$ , aby se odstranilo uhlovodíkové ředidlo. To si vyžádá obvykle asi 3 až 5 hodin. Výsledný katalyzátor je ve formě částečně aktivovaného prekursoru napuštěného v pórech oxidu křemičitého. Látka má podobu volně pohyblivého práškovitého materiálu. Částice odpovídají velikostí a tvarem částicím kysličníku křemičitého. Produkt není pyroforický, pokud je obsah alkylhliníku nejvýše 10 % hmotnostních. Udrží se pod suchým inertním plynem, jako dusíkem nebo argonem až do svého použití. Je připraven pro zavedení do polymeračního reaktoru, kde se pak provede úplná aktivace.

Když se do polymeračního reaktoru uvádí přídatná aktivační sloučenina, aby se dokončila aktivace prekursoru, dávkuje se do reaktoru ve formě zředěného roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako v isopentanu.

Tyto zředěné roztoky obsahují asi 5 až asi 30 % obj. aktivační sloučeniny.

Aktivační sloučenina se uvádí do polymeračního reaktoru v takovém množství, aby se poměr Al/Ti v reaktoru udržel na hodnotě od  $\geq 10$  do 400 : 1, přednostně od 15 do 60 : 1.

#### Příklady 1 až 6

V každém z těchto 6 příkladů se ethylen kopolymeruje s 1-butenem.

V každém z těchto příkladů se použitý katalyzátor připraví způsobem popsaným shora v příkladě Ia, aby vznikl katalyzátor napuštěný v oxidu křemičitém, obsahujícím 20 až 23 % prekursoru. V příkladu 1 se použije oxidu křemičitého MS 1 D Grade 952 (Davison Chemical Division, W. R. Grace and Company), který nebyl podroben frakcionaci na

sítech. Oxid křemičitý z příkladu 2 je hrubá frakce oxidu křemičitého Davison MS 1 D Grade 952, zadržaná při frakcionaci na standardních sítích podle ASTM o průměru ok 250, 180 a 125  $\mu\text{m}$ . V příkladu 3 se použije jemné frakce oxidu křemičitého Davison MS 1 D Grade 952, která prošla standardním sítím podle ASTM o průměru ok 63  $\mu\text{m}$ . V příkladech 4, 5 a 6 se používá nefrakcionovaného oxidu křemičitého Grade EP 10 (Crosfield Company Ltd.), „Ketjen“ Grade F-7 (Akzo Chemie Ltd.) a „Polypor“ (U. S. I. Chemical Co.) „Ketjen“ a „Polypor“ jsou chráněné slovní známky. Charakteristika oxidu křemičitého použitého v každém z příkladů jako nosiče, střední velikost jeho částic a distribuce velikosti částic těchto nosičů jsou souhrnně uvedeny v tabulce I, uvedené dále, spolu s obsahem titanu a tetrahydrofuranu v napuštěných nosičích.

Tabulka I

| Příklad                                   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                           | (a)   | (b)   | (c)   | (d)   | (e)   | (f)   |
| Oxid křemičitý jako nosič                 |       |       |       |       |       |       |
| Sítová analýza [% hmotnostní]             |       |       |       |       |       |       |
| síto s průměrem ok                        |       |       |       |       |       |       |
| —297 $\mu\text{m}$                        | 0     | 100   | 0     | 0     | 0     | 0     |
| —177 $\mu\text{m}$                        | 5,0   |       | 0     | 8,4   | 12,0  | 9,7   |
| —125 $\mu\text{m}$                        | 5,5   |       | 0     | 27,0  | 16,0  | 23,0  |
| —88 $\mu\text{m}$                         | 20,0  |       | 0     | 41,8  | 31,0  | 39,1  |
| —63 $\mu\text{m}$                         | 34,5  | 0     | 0     | 18,4  | 21,0  | 17,1  |
| —44 $\mu\text{m}$                         | 17,5  | 0     | 100   | 4,1   | 11,0  | 6,4   |
| miska — velikost částic                   |       |       |       |       |       |       |
| 44 $\mu\text{m}$                          | 11,5  | 0     |       | 0,3   | 9,0   | 4,7   |
| Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ] | 81    | 180   | 35    | 115   | 105   | 114   |
| Napuštěný nosič                           |       |       |       |       |       |       |
| Tetrahydrofuran                           |       |       |       |       |       |       |
| [% hmotnostní]                            | 12,94 | 9,93  | 9,14  | 11,22 | 10,07 | 10,86 |
| Ti [mmol/g]                               | 0,234 | 0,242 | 0,236 | 0,234 | 0,242 | 0,221 |

(a) Neprosévaný oxid křemičitý MS 1D Grade 952 (Davison Chemical Division, W. R. Grace and CO.)

(b) MS 1D Grade 952 — hrubá frakce

(c) MS 1D Grade 952 — jemná frakce

(d) Neprosévaný oxid křemičitý Grade EP-10 (Crosfield Company Ltd.)

(e) Neprosévaný oxid křemičitý „Ketjen“ F-7 (Akzo Chemie Ltd.)

(f) Neprosévaný oxid křemičitý „Polypor“ (U.S.I. Chemical Co.)

V každém z příkladů se napuštěný prekursor částečně aktivuje tri-n-hexylhlíníkem, jak je popsáno v příkladě II, aby se získal katalytický systém s molárním poměrem Al/Ti  $5 \pm 1$ . Dokončení aktivace prekursoru v polymeračním reaktoru se provádí 5% (hmotnostní %) roztokem triethylhlíníku v isopentanu tak, aby se získal v reaktoru úplně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem Al/Ti 25 až 40.

Každá z polymeračních reakcí se provádí v reakčním systému s fluidním ložem po dobu 48 hodin při 85 °C a za tlaku 2,06 MPa při rychlosti plynu odpovídající asi troj- až šes-

tinásobku hodnoty Gmf a výtěžku vztaženém na prostor a čas 77,8 až 105,4 kg/m<sup>3</sup>/h. Používá se shora popsaného reakčního systému, znázorněného na obrázku. Jeho spodní část je vysoká 3,05 m a její vnitřní průměr je 0,343 m. Horní část je vysoká 4,88 m a její vnitřní průměr je 0,597 m.

V tabulce II je uveden molární poměr 1-buten-ethylen, molární poměr H<sub>2</sub>/ethylen a výtěžek vztažený na jednotku času a prostoru lože (kg/h/m<sup>3</sup>) v každém příkladě, různé vlastnosti vyrobených polymerů a různé vlastnosti vzorků fólií, vyrobených z těchto polymerů.

Tabulka II

| Příklad                                      | 1     | 2     | 3     | 4            | 5            | 6            |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|
| Provozní podmínky                            |       |       |       |              |              |              |
| Molární poměr C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> | 0,382 | 0,365 | 0,356 | 0,347        | 0,352        | 0,344        |
| Molární poměr H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> | 0,171 | 0,159 | 0,177 | 0,183        | 0,181        | 0,170        |
| Výtěžek vztažený na prostor a čas            |       |       |       |              |              |              |
| (prostor lože) [kg/h/m <sup>3</sup> ]        | 105,4 | 95,6  | 85,9  | 77,8         | 81,0         | 81,0         |
| Vlastnosti polymeru                          |       |       |       |              |              |              |
| Index toku taveniny [g/10 min]               | 2,15  | 1,5   | 1,90  | 2,68         | 2,60         | 1,95         |
| Poměr rychlostí toku                         | 25,7  | 27,2  | 24,5  | 28,5         | 24,3         | 26,1         |
| Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]                 | 921,2 | 921,5 | 922,9 | 921,4        | 922,3        | 921,4        |
| Ti [ppm]                                     | 7     | 6     | 3     | 5            | 2            | 3            |
| Obsah popela [% hmotnostní]                  | 0,05  | 0,05  | 0,019 | 0,043        | —            | 0,011        |
| Vlastnosti granulátu                         |       |       |       |              |              |              |
| Sypná hmotnost [kg/m <sup>3</sup> ]          | 340,4 | 348,5 | 406,9 | 270,7        | 278,8        | 397,1        |
| Sítová analýza [% hmotnostní]                |       |       |       |              |              |              |
| Síto s průměrem ok —                         |       |       |       |              |              |              |
| — 2000 $\mu$ m                               | 7,1   | 9,7   | 0,6   | 37,8         | 32,7         | 6,5          |
| — 1000 $\mu$ m                               | 45,6  | 54,0  | 7,2   | 48,0         | 48,7         | 49,9         |
| — 500 $\mu$ m                                | 40,2  | 32,9  | 55,1  | 12,1         | 17,4         | 39,1         |
| — 250 $\mu$ m                                | 6,7   | 3,4   | 34,7  | 1,5          | 1,2          | 4,5          |
| — 125 $\mu$ m                                | 0,4   | 0     | 2,2   | 0,6          | 0            | 0            |
| — 75 $\mu$ m                                 | 0     | 0     | 0,2   | 0            | 0            | 0            |
| miska                                        | 0     | 0     | 0     | 0            | 0            | 0            |
| Střední velikost částic [ $\mu$ m]           | 1151  | 1278  | 632   | 1862         | 1735         | 1168         |
| Vlastnosti fólie                             |       |       |       |              |              |              |
| Hodnocení vzhledu fólie (FAR)                | —30   | —30   | +10   | <—25<br>>—30 | <—30<br>>—40 | <—10<br>>—20 |

Ve srovnání s granulárními kopolymery připravenými podle dosud nevyřízené americké patentové přihlášky č. 012 720 podané 16. 2. 1979 (autoři: George Leonard Goeke, Burkhard Eric Wagner a Frederick John Karol, název: „Napuštěný polymerační katalyzátor, způsob jeho přípravy a jeho použití na kopolymeraci ethylenů“) mají kopolymery podle vynálezu ve formě surové práškovité pryskyřice při určité hustotě a indexu toku taveniny menší střední velikost částic, vyšší sypnou hmotnost a nižší zbytkový obsah katalyzátoru. Fólie vyrobené z kopolymerů připravených způsobem podle vynálezu, mají lepší vlastnosti než fólie vyrobené z kopolymerů vyrobených způsobem popsáním ve shora citované patentové přihlášce.

#### Příklady 7 až 9

V každé sérii těchto příkladů se ethylen kopolymeruje s 1-butenem.

V těchto příkladech se opakuje postup podle příkladů 1 až 6 za přetlaku 2,75 MPa, přičemž se jako nosiče prekursoru použije částic oxidu křemičitého o různé velikosti. V pří-

kladě 7 se jako oxidu křemičitého použije produktu Davison MS 1 D Grade 952, který nebyl podroben frakcionaci na sítěch. Oxid křemičitý použitý v příkladě 8 je střední frakce produktu Davison MS 1D Grade 952, která prošla standardním sítím podle ASTM s průměrem ok 125  $\mu$ m a byla zachycena na sítěch s průměrem ok 90 a 63  $\mu$ m. V příkladu 9 se používá jemné frakce oxidu křemičitého Davison MS 1D Grade 952, která prošla standardním sítím podle ASTM s oky o průměru 63  $\mu$ m.

Charakteristika oxidu křemičitého použitého v každém z příkladů jako nosiče, střední velikost jeho částic a distribuce velikosti částic těchto nosičů jsou souhrnně uvedeny v tabulce III, uvedené dále, spolu s obsahem titanu a tetrahydrofuranu v napuštěných nosičích.

V tabulce IV je uveden molární poměr 1-buten-ethylen, molární poměr H<sub>2</sub>/ethylen a výtěžek vztažený na jednotku času a prostoru lože (kg/h/m<sup>3</sup>) v každém příkladě, různé vlastnosti vyrobených polymerů a různé vlastnosti vzorků filmů, vyrobených z těchto polymerů.

Tabulka III

| Příklad                                   | 7     | 8     | 9     |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Oxid křemičitý jako nosič                 | (a)   | (b)   | (c)   |
| Sítová analýza [% hmotnostní]             |       |       |       |
| Síto s průměrem ok —                      |       |       |       |
| — 297 $\mu\text{m}$                       | 0     | 0     | 0     |
| — 177 $\mu\text{m}$                       | 5,0   | 0     | 0     |
| — 125 $\mu\text{m}$                       | 5,5   | 0     | 0     |
| — 88 $\mu\text{m}$                        | 20,0  | 100   | 0     |
| — 63 $\mu\text{m}$                        | 34,5  |       | 0     |
| — 44 $\mu\text{m}$                        | 17,5  | 0     | 100   |
| miska — velikost částic                   |       |       |       |
| <44 $\mu\text{m}$                         | 17,5  | 0     |       |
| Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ] |       |       |       |
| Napuštěný nosič                           |       |       |       |
| Ti [mol/g]                                | 0,235 | 0,231 | 0,230 |
| Tetrahydrofuran                           |       |       |       |
| [% hmotnostní]                            | 11,18 | 9,00  | 9,56  |

(a) Neprosévaný oxid křemičitý MS 1D Grade 952 (Davison Chemical Division, W. R. Grace and CO.)

(b) MS 1D Grade 952 — střední frakce

(c) MS 1D Grade 952 — jemná frakce

Tabulka IV

| Příklad                                   | 7     | 8     | 9     |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Provozní podmínky                         |       |       |       |
| Molární poměr $\text{C}_4/\text{C}_2$     | 0,352 | 0,366 | 0,353 |
| Molární poměr $\text{H}_2/\text{C}_2$     | 0,169 | 0,166 | 0,154 |
| Výtěžek vztažený na prostor a čas         |       |       |       |
| (prostor lože) [ $\text{kg/h/m}^3$ ]      | 102,1 | 95,6  | 102,1 |
| Vlastnosti polymeru                       |       |       |       |
| Index toku taveniny [ $\text{g/10 min}$ ] | 2,00  | 2,5   | 2,40  |
| Poměr rychlostí toku                      | 24,3  | 25,2  | 23,7  |
| Hustota [ $\text{kg/m}^3$ ]               | 922,3 | 921,6 | 922,1 |
| Ti [ppm]                                  | 2     | 5     | 3     |
| Obsah popela [% hmotnostní]               | 0,026 | 0,068 | 0,04  |
| Vlastnosti granulátu                      |       |       |       |
| Sypná hmotnost [ $\text{kg/m}^3$ ]        | 368   | 387   | 421   |
| Sítová analýza [% hmotnostní]             |       |       |       |
| Síto s průměrem ok —                      |       |       |       |
| — 2000 $\mu\text{m}$                      | 15,5  | 0,4   | 0     |
| — 1000 $\mu\text{m}$                      | 52,9  | 27,4  | 7,9   |
| — 500 $\mu\text{m}$                       | 28,7  | 55,5  | 54,1  |
| — 250 $\mu\text{m}$                       | 2,9   | 16,2  | 36,4  |
| — 125 $\mu\text{m}$                       | 0     | 0,5   | 1,6   |
| — 75 $\mu\text{m}$                        | 0     | 0     | 0     |
| miska                                     | 0     | 0     | 0     |
| Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ] | 1392  | 846   | 622   |
| Vlastnosti fólie                          |       |       |       |
| Hodnocení vzhledu fólie (FAR)             | —10   | —20   | +25   |

## Příklady 10 až 11

V každém z obou následujících příkladů se ethylen kopolymeruje s 1-butenem.

Postup podle příkladů 1 až 6 se opakuje ve velkém průmyslovém reaktoru za přetlaku 1,85 MPa, přičemž se jako nosiče prekurso-ru použije částic oxidu křemičitého o různé velikosti. V příkladě 10 se jako oxidu křemičitého použije produktu Davison MS 1D Grade 952, který nebyl podroben frakcionaci na sítěch. V příkladu 11 se použije jemné frakce oxidu křemičitého Davison MS 1D Grade 952, oddělené tříděním vzduchem. Oddělená frakce je schopna projít standardním

sítem podle ASTM s oky o průměru 63  $\mu\text{m}$ . Charakteristika oxidu křemičitého použitého v každém z příkladů jako nosiče, střední velikost jeho částic a distribuce velikosti částic těchto nosičů jsou souhrnně uvedeny v tabulce V, uvedené dále, spolu s obsahem titanu a tetrahydrofuranu v napuštěných nosičích.

V tabulce VI je uveden molární poměr 1-buten-ethylen, molární poměr  $\text{H}_2$ /ethylen a výtěžek vztažený na jednotku času a prostoru lože ( $\text{kg/h/m}^3$ ) v každém příkladě, různé vlastnosti vyrobených polymerů a různé vlastnosti vzorků filmů, vyrobených z těchto polymerů.

Tabulka V

| Příklad                                   | 10    | 11    |
|-------------------------------------------|-------|-------|
| Oxid křemičitý jako nosič                 | (a)   | (b)   |
| Sítová analýza [% hmotnostní]             |       |       |
| síto s průměrem ok —                      |       |       |
| — 297 $\mu\text{m}$                       | 0     | 0     |
| — 177 $\mu\text{m}$                       | 5,0   | 0     |
| — 125 $\mu\text{m}$                       | 5,5   | 0     |
| — 88 $\mu\text{m}$                        | 20,0  | 0     |
| — 63 $\mu\text{m}$                        | 34,5  | 0     |
| — 44 $\mu\text{m}$                        | 17,5  |       |
| miska — velikost částic                   |       | 100   |
| <44 $\mu\text{m}$                         | 17,5  |       |
| Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ] | 81    | 22    |
| Napuštěný nosič                           |       |       |
| Ti [mmol/g]                               | 0,215 | 0,217 |
| Tetrahydrofuran                           |       |       |
| [% hmotnostní]                            | 10,0  | 9,6   |

(a) Neproséváný oxid křemičitý MS 1D Grade 952 (Davison Chemical Division, W. R. Grace and Co.)

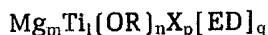
(b) Jemná frakce MS 1D Grade 952

Tabulka VI

| Příklad                                   | 10    | 11    |
|-------------------------------------------|-------|-------|
| Provozní podmínky                         |       |       |
| Molární poměr $\text{C}_4/\text{C}_2$     | 0,47  | 0,48  |
| Molární poměr $\text{H}_2/\text{C}_2$     | 0,18  | 0,18  |
| Výtěžek vztažený na prostor a čas         |       |       |
| (prostor lože) [ $\text{kg/h/m}^3$ ]      | 97,26 | 97,26 |
| Vlastnosti polymeru                       |       |       |
| Index toku taveniny [g/10 min]            | 1,7   | 2,2   |
| Poměr rychlostí toku                      | 26,5  | 26,0  |
| Hustota [ $\text{kg/m}^3$ ]               | 920   | 920   |
| Ti [ppm]                                  | 3     | 2     |
| Obsah popela [% hmotnostní]               | 0,031 | 0,020 |
| Vlastnosti granulátu                      |       |       |
| Sypná hmotnost [ $\text{kg/m}^3$ ]        | 413   | 450   |
| Sítová analýza [% hmotnostní]             |       |       |
| Síto s průměrem ok —                      |       |       |
| — 2000 $\mu\text{m}$                      | 4,0   | 3,2   |
| — 1000 $\mu\text{m}$                      | 36,1  | 8,4   |
| — 500 $\mu\text{m}$                       | 36,4  | 24,4  |
| — 250 $\mu\text{m}$                       | 17,0  | 40,4  |
| — 125 $\mu\text{m}$                       | 6,0   | 20,9  |
| — 75 $\mu\text{m}$                        | 0,5   | 2,6   |
| miska                                     | 0     | 0,1   |
| Střední velikost částic [ $\mu\text{m}$ ] | 963   | 571   |
| Vlastnosti fólie                          |       |       |
| Hodnocení vzhledu fólie (FAR)             | 0     | +40   |

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob katalytické výroby kopolymeru ethylenů za použití katalyzátoru obsahujícího titan v reaktoru za tlaku nejvýše 6,87 MPa v plynné fázi postupem ve fluidním loži, přičemž kopolymer vzniká v granulární formě a má hustotu v rozmezí od 910 do 940 kg/m<sup>3</sup>, při kterém se ethylen kopolymeruje spolu s alespoň jedním C<sub>3</sub> až C<sub>8</sub> α-olefinem při teplotě asi 30 až 105 °C tak, že se monomerní násada uvádí do styku v přítomnosti 0 až 2,0 molů vodíku na mol ethylenů v reakční zóně pro reakce v plynné fázi s částicemi katalytického systému sestávajícího z prekursoru obecného vzorce



kde

ED představuje elektrondonorní sloučeninu,

m představuje číslo od 0,5 do 56, včetně mezních hodnot, vyznačující se tím, že se jako nosiče použije oxidu křemičitého s distri-

bucí velikosti částic v rozmezí od 2 do 80 μm a se střední velikostí částic 20 až 50 μm.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že nejvýše 5 % hmotnostních nosiče tvořeného oxidem křemičitým má velikost částic pod 5 μm a nejvýše 10 % hmotnostních nosiče tvořeného oxidem křemičitým má velikost částic nad 65 μm.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že nosič tvořený oxidem křemičitým má distribuci velikosti částic v rozmezí od 5 do 65 μm a střední velikost částic od 25 do 45 μm.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že elektrondonorní sloučenina zahrnuje alespoň jeden ether.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že elektrondonorní sloučenina zahrnuje tetrahydrofuran.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že nejvýše 15 % hmotnostních nosiče tvořeného oxidem křemičitým tvoří částice o velikosti pod 10 μm.