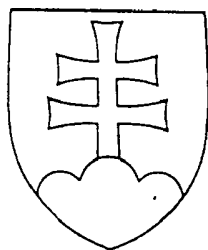


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) 272-93

(13) A3

5(51) C 08 F 4/02, 4/42
10/02

(22) 31.03.93

(32) 03.04.92, 26.08.92, 30.10.92

(31) 92 04374, 92 10459, 92 13344

(33) FR

(40) 10.11.93

(71) BP CHEMICALS LIMITED, London, GB;

(72) JENNY Charles, Lavera, FR;

(54) Spôsob prípravy katalyzátorov typu Ziegler-Natta

(57) Spôsob prípravy katalyzátoru typu Ziegler-Natta na báze zlúčeniny titánu vyvrážanej redukciou titánu na chlorid horečnatý ako nosič, zahrňujúci impregnačný stupeň. Tento stupeň zahrňuje uvedenie do kontaktu nosiča na báze chloridu horečnatého s elektrónodonorovou zlúčeninou D3, ktorá neobsahuje labilný vodík. Zlúčeninou D3 je lineárna alebo cyklická polyfunkčná zlúčenina alebo cyklická monofunkčná zlúčenina ako silén, diéter alebo orto-ester.

Spôsob prípravy katalyzátorov typu Ziegler-Natta

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka spôsobu prípravy katalyzátorov typu Ziegler-Natta, ktoré sú na báze titanu umiestneného na časticiach chloridu horečnatého. Katalyzátor je vhodný na polymerizáciu olefínov.

Doterajší stav techniky

Je známe, že katalyzátorové systémy typu Ziegler-Natta môžu byť tvorené katalyzátorom na nosiči, obsahujúcim aspoň jednu zlúčeninu prechodného kovu, akým je titán, a kokatalyzátorom, obsahujúcim aspoň jednu organokovovú zlúčeninu kovu akým je hliník. Techniky prípravy katalyzátora na nosiči, vlastnosti nosiča a spôsob prípravy katalyzátorov na nosiči, ktoré všeobecne spočívajú vo fixácii zlúčeniny prechodného kovu na nosiči, majú veľmi veľký vplyv na charakteristiky a chovanie katalyzátora pri polymerizácii olefínov.

Podľa európskej patentovej prihlášky EP-A-099772 je známa príprava katalyzátoru zrážaním zlúčeniny prechodného kovu na sféroidnom nosiči, ktorým je chlorid horečnatý, ktorý obsahuje produkty, obsahujúce MG-C väzbu a malý podiel zlúčeniny, ktorá je donorom elektrónov. Zlúčeninou prechodného kovu je halogénová zlúčenina titánu a jej zrážanie na nosiči sa uskutočňuje redukčnou reakciou zlúčeniny titánu. Katalyzátor je vhodný pre prípravu etylénových polymérov, majúcich relatívne širokú distribúciu molekulovej hmotnosti.

Podľa predloženého vynálezu bol teraz vynájdený spôsob prípravy katalyzátora na nosiči, ktorým je chlorid horečnatý, pre prípravu polyolefínov a predovšetkým polymérov a kopolymérov etylénu, ktoré majú relatívne úzku distribúciu molekulovej hmotnosti. Katalyzátor má dobrú katalytickú aktivitu.

Podstata vynálezu

Podstatou predloženého vynálezu je teda spôsob prípravy katalyzátora typu Ziegler-Natta na báze titánovej zlúčeniny vyzrážanej redukciou titánu na nosiči na báze chloridu horečnatého, ktorý sa vyznačuje tým, že zahrňuje stupeň impregnácie, zahrňujúci uvedenie nosiča na báze chloridu horečnatého do kontaktu s elektróndonorovou zlúčeninou D3, ktorá neobsahuje labilný vodík.

Podľa predloženého vynálezu je nosičom na báze chloridu horečnatého sám chlorid horečnatý ako nosič alebo katalyzátorová zložka získaná v akomkoľvek zo stupňov procesu a obsahujúca chlorid horečnatý ako nosič.

Podľa spôsobu podľa vynálezu je výhodné uskutočňovať impregnačný stupeň oddelene od ďalších stupňov spôsobu a predovšetkým nie počas redukčného stupňa titánu. Je tiež výhodné uskutočňovať tento stupeň pred vykonaním redukcie titánu a predovšetkým pred kontaktom nosiča na báze chloridu horečnatého so zlúčeninou schopnou redukcie titánu ako organokovové zlúčeniny. Pritom v niektorých prípadoch je s prekvapením pozorované, že aktivita katalyzátora nie je modifikovaná a dokonca je zvýšená.

Elektróndonorovou zlúčeninou D3 môže byť éter. Éterom môže byť alifatický éter akým je propyléter alebo

butyléter; cyklický éter akým je tetrahydrofurán alebo dioxán; polyéter, výhodne diéter akým je dimetyletylén-glykoléter, dietyletylénglykoléter alebo 2,2-dimetoxypropán. Elektróndonorovou zlúčeninou D3 môže byť tiež alifatický ester akým je etylacetát; aromatický ester akým je etylbenzoát; aromatický polyester akým je dibutylftalát; terciárny amín, akým je trietylamín; amid, akým je dimetylformamid; silán akým je tetraetoxysilán alebo dichlórsietoxysilán; silazán akým je hexametyldisilazán a ortoester akým je trietylortoacetát. Dobré katalyzátory sú získané, ak je zlúčenina D3 lineárna alebo polyfunkčná zlúčenina, alebo cyklická monofunkčná zlúčenina. Výhodne je zlúčeninou D3 diéter, ortoester alebo silán.

Integračný stupeň môže byť napríklad uskutočnený za použitia 0,01 až 2 mol, výhodne 0,05 až 1 mol, zlúčeniny D3 na mol horčíka v chloride horečnatom, ktorý tvorí nosič. Výhodne je uskutočňovaný za miešania v kvapalnom uhľovodíku akým je n-hexán alebo n-heptán alebo zmes týchto dvoch látok. Tento impregnačný stupeň môže byť uskutočňovaný pri teplote v rozmedzí od 0 do 120 °C, výhodne 20 až 100 °C. Vykonáva sa počas 10 minút až 10 hodín, výhodne počas 30 minút až 3 hodín. Po vykonaní tohto stupňa sa môže pridať zlúčenina D3 k miešanej suspenzii nosiča na báze chloridu horečnatého. Vykonáva sa v čase od 1 minúty do 5 hodín, výhodne od 15 minút do 2 hodín. Dá sa tiež pridať suspenzia nosiča na báze chloridu horečnatého ku kvapalnému uhľovodíku, vopred obsahujúcemu zlúčeninu D3, za miešania. Zlúčenina D3 môže byť použitá v čistej forme alebo ako roztok v uhľovodíku. Na konci impregnačného stupňa môže byť nosič na báze chloridu horečnatého premytý raz alebo niekoľkokrát kvapalným uhľovodíkom.

Spôsob podľa vynálezu tiež zahrnuje zrážanie zlúčeniny titánu na nosiči na báze chloridu horečnatého spôsobom redukčnej reakcie zlúčeniny titánu počas ktorej je titán prevedený do valenčného stavu menšieho než 4. Pre tento účel môže spôsob zahrnovat' redukčný stupeň, ktorý zahrnuje kontakt aspoň jednej zlúčeniny titánu s nosičom na báze chloridu horečnatého, ktorý bol uvedený do kontaktu s organokovovou zlúčeninou počas predchádzajúceho stupňa.

Organokovová zlúčenina je redukčné činidlo pre titán a môže byť vybraná z organokovových zlúčenín kovov, patriacich do skupiny II alebo III periodickej tabuľky prvkov. Napríklad sa dajú použiť organoalumíniové, organomagnéziové alebo organozinočnaté zlúčeniny. Je výhodné použiť nehalogénované organoalumíniové zlúčeniny akou je trietylalumínium, triizobutylalumínium, tri-n-hexylalumínium alebo tri-n-oktylalumínium.

Predchádzajúci stupeň kontaktu nosiča na báze chloridu horečnatého s organokovovou zlúčeninou môže byť napríklad vykonaný za použitia 0,1 až 2 mol, výhodne 0,5 až 1,5 mol, organokovovej zlúčeniny na mol horčíka v nosiči na báze chloridu horečnatého. Tento stupeň sa výhodne uskutočňuje za miešania, v kvapalnom uhľovodíku akým je n-hexán alebo n-haptán alebo ich zmes. Vykonáva sa pri teplote v rozmedzí od 0 do 120 °C, počas 1 minúty až 10 hodín.

Predpokladá sa, že väčšina redukujúcej organokovovej zlúčeniny sa fixuje v nosiči na báze chloridu horečnatého. Napriek tomu je nosič na báze chloridu horečnatého, vzniknutý po kontakte s organo-kovovou zlúčeninou, veľmi výhodne premývaný raz alebo niekoľkokrát za použitia kvapalného uhľovodíka, ktorý môže byť rovnaký alebo rozdielny od uhľovodíka, v ktorom bol chlorid horečnatý ako nosič suspendovaný. Premývacia operácia sa výhodne usku-

točňuje za miešania počas 5 minút až 2 hodín. Nosič na báze chloridu horečnatého sa často premýva pri teplote v rozmedzí od 0 do 120 °C. Premývacia operácia sa môže niekoľkokrát opakovať, výhodne až do doby, kedy kvapalná fáza suspenzie nosiča je v podstate bez redukujúcej organokovovej zlúčeniny.

Zlúčenina titánu je rozpustná v kvapalnom uhľovodíku a je to všeobecne zlúčenina, v ktor^á je titán v stave svojho maximálneho mocenstva, to znamená štvormocný. Zlúčeninou titánu je napríklad, chlorid titaničitý, tetraizopropoxid titaničitý, tetra-n-propoxid titaničitý alebo zmesi týchto zlúčenín.

Množstvo zlúčeniny titánu použité na prípravu katalyzátora závisí na množstve titánu, ktorý má byť fixovaný na nosič na báze chloridu horečnatého. Všeobecne je množstvo zlúčeniny titánu používané počas redukčného stupňa od 0,01 do 3 mol na mol horčíka v nosiči na báze chloridu horečnatého.

Redukčný stupeň sa výhodne uskutočňuje za miešania v kvapalnom uhľovodíku, v ktor^{om} je uvedená zlúčenina titánu rozpustná, akým je n-hexán alebo n-heptán, alebo ich zmes. Redukčný stupeň sa môže uskutočňovať pri teplote v rozmedzí od 0 do 120 °C. Môže trvať od 0,1 minúty do 3 hodín.

Predpokladá sa, že zrážanie zlúčeniny titánu prebieha výhradne na nosiči na báze chloridu horečnatého. Jednako len môže byť získaný nosič výhodne raz alebo niekoľkokrát premytý.

Spôsob podľa vynálezu môže poprípade obsahovať ďalší

stupeň počas ktorého je nosič na báze chloridu horečnatého uvedený do kontaktu bez rozpúšťania, s aspoň jednou elektrón donorovou zlúčeninou D2, obsahujúcou labilný vodík za vzniku iného nosiča na báze chloridu horečnatého. Tento stupeň môže byť vykonaný pred stupňom impregnácie zlúčeninou D3, na získanie katalyzátorov s vysokou aktivitou. Táto reakcia sa dá tiež vykonať počas impregnačného stupňa, napríklad zmiešaním zlúčenín D2 a D3. Zlúčenina D2 môže byť vybraná z veľkého počtu organických zlúčenín, ktoré sú donormi elektrónov a sú schopné strácať atóm vodíka. Výhodne je zlúčenina D2 vybraná z alkoholov alebo fenolov. Výhodne je možné použiť alkohol, obsahujúci 1 až 12 atómov uhlíka, predovšetkým etanol, propanol, n-butanol, n-pentanol, 2-etylhexanol alebo n-hexanol. Dá sa tiež použiť fenol akým je para-kresol.

V ďalšom stupni môže byť napríklad účinné použiť 0,1 až menej než 2 mol, výhodne 0,5 až 1,5 mol, zlúčeniny D2 na mol horčíka v nosiči na báze chloridu horečnatého. Je výhodné pracovať za miešania v kvapalnom uhľovodíku akým je n-hexán alebo n-heptán alebo ich zmesi. Môže sa pracovať pri teplotách v rozmedzí od 0 do 120 °C, výhodne od 0 do 80 °C, počas 10 minút až 10 hodín, výhodne 30 minút až 5 hodín. Zlúčenina D2 môže byť použitá v čistej forme alebo ako roztok v kvapalnom uhľovodíku. Na konci ďalšieho stupňa je často žiadúce získať nosič na báze chloridu horečnatého, obsahujúci menej než alebo 1 mol zlúčeniny D2 na mol horčíka.

Všeobecne je najviac použiteľnej zlúčeniny D2 fixovaných v nosiči na báze chloridu horečnatého, bez podstatnej modifikácie morfológie alebo distribúcie veľkosti častíc nosiča na báze chloridu horečnatého. Jednako len môže byť nosič na báze chloridu horečnatého uvedený do kontaktu so

zlúčeninou D2 premytý raz alebo niekoľkokrát kvapalným uhl'ovodíkom.

Jednou z realizácii vynálezu predloženého je spôsob, zahrnujúci stupne:

- /1/ kontaktu nosiča na báze chloridu horečnatého so zlúčeninou D3.
- /2/ uvedenie nosiča na báze chloridu horečnatého, získaného zo stupňa /1/ s aspoň organokovovou zlúčeninou,
- /3/ uvedenie nosiča na báze chloridu horečnatého zo stupňa /2/, poprípade premytého, s jednou alebo viacerými zlúčeninami titánu. Toto podanie môže poprípade obsahovať prídavný ďalší stupeň, počas ktorého sa nosič na báze chloridu horečnatého uvedie do kontaktu so zlúčeninou D2 pred stupňom /1/.

Podľa predloženého vynálezu nosič na báze chloridu horečnatého použitý počas impregnačného stupňa obsahuje výhodne žiadne alebo malé množstvo elektrónodonorovej zlúčeniny, majúcej labilný vodík. Typicky obsahuje nosič na báze chloridu horečnatého menej alebo 1 mol takejto elektrónodonorovej zlúčeniny na mol horčíka. Preto sa nosič výhodne nezíska sprejovou kryštalizáciou zmesi chloridu horečnatého a elektrónodonorovej zlúčeniny, majúcej labilný vodík akou je alkohol.

Molárny pomer Cl/Mg u nosiča na báze chloridu horečnatého samého je v podstate rovný 2. Chlorid horečnatý ako nosič v podstate nemusí obsahovať produkty, obsahujúce väzbu Mg-C, čo je ekvivalentné vyjadrenie, že pomer Mg-C väzieb k počtu atómov horčíka v nosiči-chloride horečnatom je menší než 0,001. V takotmto prípade nie je chlorid horečnatý schopný spontánne redukovať zlúčeninu titánu.

Chlorid horečnatý ako nosič sám môže byť výhodne predaktivovaný na nosič, obsahujúci elektróndonorovú zlúčeninu D1, neobsahujúcu labilný vodík. Napríklad predaktivovaný nosič môže obsahovať 80 až 99,5 % molárnych chloridu horečnatého a 20 až 0,5 % zlúčeniny D1. Výhodne obsahuje 80 až 95 % mol. chloridu horečnatého a 20 až 5 % zlúčeniny D1. Výhodne je zlúčenina D1 homogénne distribuovaná časticami chloridu horečnatého, od jadra k okraju a nie iba na ich obvode.

Použitím predaktivovaného nosiča sa získajú katalyzátory viac homogénne a (ko)polyméry potom majú užšiu distribúciu molekulovej hmotnosti. Navyše je výhodné použitie zlúčeniny D3, majúcej komplexačnú schopnosť vzhľadom k chloridu horečnatému vyššiu než elektróndonorová zlúčenina D1. V praxi to znamená, že potom, čo sa predaktivovaný nosič uvedie do kontaktu s molárnym množstvom zlúčeniny D3, ktoré je väčšie než molárne množstvo zlúčeniny D1 obsiahnutej v predaktivovanom nosiči, je pozorovaná určitá strata zlúčeniny D1. Ak sa predaktivovaný nosič použije v spôsobe podľa vynálezu so silánom alebo s orto-esterom ako zlúčeninou D3, má získaný katalyzátor aktivitu, ktorá je až o 30 % vyššia než aktivita katalyzátora pripraveného za použitia predaktivovaného nosiča, spôsobom podobným spôsobu podľa vynálezu s tým rozdielom, že nebol vykonaný stupeň impregnácie zlúčeninou D3.

Ak sa v spôsobe podľa vynálezu použije predaktivovaný nosič, je ďalší stupeň kontaktu nosiča na báze chloridu horečnatého so zlúčeninou D2 vhodný pri príprave katalyzátora, pretože bude poskytovať možnosť fixácie relatívne veľkého množstva zlúčeniny titánu v nosiči na báze chloridu horečnatého a bude poskytovať katalyzátor, ktorý neobsahuje jemné a mikrojemné častice. Pre tento výsledok má výhodne zlúčenina D2 komplexačnú schopnosť vzhľadom k chloridu horečnatému, ktorá je väčšia než u zlúčeniny D1.

Elektróndonorová zlúčenina D1 neobsahuje labilný vodík a výsledkom toho je, že to nie je voda, alkohol a fenol. Má komplexačnú silu vzhľadom k chloridu horečnatému. Výhodne je vybraná zo skupiny, zahrnujúcej étery, tioétery, sulfóny, sulfoxidy, fosfíny, fosforamidy, terciárne amíny a amidy. Výhodné je použiť elektróndonorovú zlúčeninu D1, ktorá má malú komplexačnú silu, akou je éter.

Predaktivovaný nosič môže byť výhodne pripravený reakciou dialkylmagnézievej zlúčeniny s chlórovanou organickou zlúčeninou, za prítomnosti elektróndonorovej zlúčeniny D1, ktorá pôsobí ako komplexačné činidlo a nie ako reaktant v tejto príprave. Z tohto hľadiska zlúčenina D1 výhodne nie je schopná reakcie s organomagnéziovými zlúčeninami. Reakcia dialkylmagnézievej zlúčeniny s chlórovanou organickou zlúčeninou za prítomnosti zlúčeniny D1 môže byť výhodne vykonaná ako je popísané v EP-A-336545 .

Pred použitím predaktivovaného nosiča v spôsobe podľa vynálezu môže byť tento zahrievaním prevedený na aktivovaný nosič za podmienok, ktoré umožňujú extrakciu aspoň časti elektróndonorovej zlúčeniny D1 z predaktivovaného nosiča. Pre tento účel sa predaktivovaný nosič vo väčšine prípadov zahrieva v kvapalnom uhľovodíku na začiatku neobsahujúcim elektróndonorovú zlúčeninu D1, alebo obsahujúcim malé množstvo tejto zlúčeniny. Ak kvapalný uhľovodík obsahuje v prebytku veľké množstvo elektróndonorovej zlúčeniny D1 je nelažké alebo aj nemožné extrahovať zlúčeninu D1 z nosiča. Vo väčšine prípadov kvapalný uhľovodík obsahuje menej než 0,1 % hmotn. elektróndonorovej zlúčeniny D1. Typicky obsahuje kvapalný uhľovodík od 4 do 10 atómov uhlíka, ako je n-hexán alebo n-heptán. V praxi je predaktivovaný nosič pripravený v kvapalnom uhľovodíku, ktorý je potom premytý raz alebo viackrát kvapalným uhľovodíkom v podstate neobsahujúcim zlúčeninu D1 a potom suspendovaný v uhľovodíku neobsahujúcom elektróndonorovú zlúčeninu pred tým, ako je zahrievaný.

Vo väčšine prípadov podľa vynálezu sa extrahuje väčšina a výhodne celá elektróndonorová zlúčenina D1. V skutočnosti, keď je aktivovaný nosič uvedený do kontaktu s organoalumíniovou zlúčeninou alebo s elektróndonorovou zlúčeninou počas prípravy katalyzátora, zvyšuje sa množstvo zlúčeniny naviazanej na nosič s množstvom elektróndonorovej zlúčeniny D1, ktorá je extrahovaná. Vo väčšine prípadov je najviac 80 % elektróndonorovej zlúčeniny D1 extrahovaných z nosiča.

Podmienky zahrievania samozrejme závisia na elektróndonorovej zlúčenine D1 a predovšetkým na jej komplexačnej sile voči chloridu horečnatému a na tlaku jeho pár pri teplote zahrievania. Vo väčšine prípadov je teplota zahrievania vyššia než 40 °C. Ďalej je často vyššia najmenej o 10 °C a výhodne o najmenej 20 °C než je teplota, pri ktorej bol predaktivovaný nosič pripravený. Jednako len všeobecne nepresahuje 110 °C takže sa nemení štruktúra častíc nosiča. Výhodnejšie začína predaktivovaný nosič prechádzať na čiastočne kryštalický, ak je zahrievaný na teplote nad 110 °C. Zahrievanie predaktivovaného nosiča obvykle trvá 10 minút až 5 hodín. Ak je zahrievanie ukončené, premýva sa aktivovaný nosič výhodne raz alebo viackrát uhl'ovodíkom neobsahujúcim elektróndonorové zlúčeniny.

Počas zahrievania môže byť pozorované vhodné zvýšenie špecifického povrchu nosiča.

Na základe stupňa zahrievania sa dá vyrobiť aktivovaný nosič, obsahujúci častice chloridu horečnatého neobsahujúce alebo v podstate neobsahujúce elektróndonorové zlúčeniny D1. Dajú sa napríklad získať častice aktivovaného nosiča, obsahujúce, na molárnej báze, od 0 do 1 % elektróndonorovej zlúčeniny D1 a od 100 do 99 % chloridu horečnatého. Všeobecne majú tieto častice rozmery, ktoré sú v

podstate zhodné s rozmermi predaktivovaného nosiča.

Navyše má nosič na báze chloridu horečnatého výhodne v podstate amorfnú štruktúru, to jest štruktúru, kde kryštalické formy z veľkej časti, ak nie úplne, zmizli. Táto výhodná forma nosiča na báze chloridu horečnatého sa všeobecne získa zrážacou reakciou.

Nosič na báze chloridu horečnatého sám môže obsahovať sféroidné častice, majúce priemer strednej hmotnosti 10 až 100 mikrometrov, výhodne 20 až 70 mikrometrov. Častice nosiča môžu mať veľmi úzku distribúciu veľkosti častíc, takú, že pomer D_m/D_n priemernej strednej hmotnosti D_m k strednému číslennému parametru D_n je menší než 3 a výhodne menší než 2. Výhodnejšie môže byť distribúcia veľkosti častíc extrémne úzka, ako je pomer D_m/D_n od 1,1 ku 1,5, prakticky úplne chýbajú častice, majúce priemer väčší než 1,5 x D_m alebo menší než 0,6 x D_m ; distribúcia veľkosti častíc môže byť tiež hodnotená skutočnosťou, že viac než 90 % hmotnosti častíc uvedenej vsádzky je v rozmedzí $D_m \pm 10\%$.

Sféroidnými časticami sa rozumejú častice, ktoré majú v podstate guľový tvar. Ak D a d predstavujú najdlhšie a najmenšie osi častíc, je pomer D/d každej častice blízky 1, všeobecne menší než alebo rovný 1,4 a výhodne menší než alebo rovný 1,3.

Špecifický povrch nosiča na báze chloridu horečnatého môže byť od 20 do 100 m^2/g (BET). Špecifický povrch sa zvyšuje počas impregnačného stupňa, najmä, ak ide o predaktivovaný nosič.

Katalyzátor získaný spôsobom podľa vynálezu môže obsahovať 2 až 12 % hmotnostných titánu.

Katalyzátor získaný spôsobom podľa vynálezu môže byť použitý na výrobu (ko)polymérov a predovšetkým (ko)polymérov etylénu (ko)polymerizáciou olefínov, obsahujúcich 2 až 12 atómov uhlíka, akým je etylén, propylén, 1-butén, 1-hexén, 4-metyl-1-pentén alebo 1-oktén. Napríklad môže byť použitý na výrobu polyetylénov s vysokou hustotou, lineárnych nízko-hustotných polyetylénov alebo lineárnych polyetylénov s veľmi nízkou hustotou. Polyetylény s veľmi malou hustotou môžu mať tavný index MI 2,16 stanovené pri 190 °C pri zaťažení 2,16 kg, od 0,1 do 10 g/10 minút.

Ak sa pripraví katalyzátor podľa vynálezu s predaktívovaným nosičom, je možné pripraviť LLDPE filmy, majúce dobré optické vlastnosti. Ďalej, ak sa použije silán ako zlúčenina D3 je možné pripraviť kopolyméry etylénu napríklad s 1-buténom, majúce dobré mechanické vlastnosti.

Predovšetkým môžu byť kopolyméry použité na prípravu filmov, majúcich vysokú nárazovú húževnatosť a/alebo vysokú štruktúrnu pevnosť.

(Ko)polyméry môžu byť vyrábané v suspenzii alebo v plynnej fáze v reaktore s fluidným lôžkom a/alebo mechanicky miešanom. Katalyzátor je použitý za prítomnosti kokenkatalyzátora zvoleného z organokovových zlúčenín kovov zo skupín I a III periodickej klasifikácie prvkov a ak to je vhodné, za prítomnosti aktivátora zvoleného z halogénovaných uhľovodíkov. (Ko)polymerizačná reakcia môže byť vykonaná pri teplote medzi asi 0 °C a 100 °C, výhodne medzi 0 °C a 60 °C, pri celkovom tlaku v rozmedzí od 0,1 do 5 MPa. Katalyzátory pripravené podľa vynálezu môžu byť použité ako také alebo po tom, čo boli podrobené operácii predpolymerizácie, v jednom alebo viacerých stupňoch v plynnej fáze a/alebo v suspenzii v kvapalnom uhľovodíkovom médiu.

Počas (ko)polymerizačnej reakcie je pozorovaný pravidelný vývoj (ko)polymérových častíc, ktorých tvar zostáva chránený. Je možné získať etylénový (ko)polymér, tvorený nelepivým práškom, ktorý má v podstate guľovité častice a ktorý má dobré vlastnosti suchého toku a vysokú sypnú hmotnosť, všeobecne medzi 0,3 a 0,5 g/cm³.

Jedným z hľadísk predloženého vynálezu je príprava polymerizačného katalyzátora schopného produkcie (ko)polymérov, majúcich distribúciu molekulovej hmotnosti tak úzku, ako je to len možné. Impregnačný stupeň je tiež podstatný. V skutočnosti bolo s prekvapením zistené, že katalyzátor podľa vynálezu umožňuje získať (ko)polymér, ktorý má distribúciu užšiu než polymér získaný za použitia katalyzátora pripraveného spôsobom, ktorý nezahrnuje žiadny impregnačný stupeň so zlúčeninou D3. (Ko)polyméry majú úzku distribúciu molekulovej hmotnosti, charakterizovanú pomerom priemernej hmotnostnej molekulovej hmotnosti M_w k priemernej číslenej molekulovej hmotnosti M_n všeobecne menší než 5 a najčastejšie medzi 3 a 4. Ak sa pripravý katalyzátor z predaktivovaného nosiča so zlúčeninou D3, ktorou je ortoester alebo silán, bolo s prekvapením zistené, že získané (ko)polyméry majú distribúciu molekulovej hmotnosti menšiu než 4 a majú vysokú sypnú hmotnosť, všeobecne medzi 0,3 a 0,5 g/cm³. Ak sa pripravý katalyzátor z predaktivovaného nosiča so zlúčeninou D3, ktorou je dimetylétylén glykoléter, majú získané (ko)polyméry distribúciu molekulovej hmotnosti asi 3,5.

Navyše môžu (ko)polyméry obsahovať veľmi malý obsah titánu, všeobecne menší než 10 dielov hmotnostných na milión.

Aktivovaný nosič popísaný vyššie môže byť tiež použitý v spôsoboch odlišných od vyššie popísaných spôsobov na

na výrobu katalyzátorov typu Ziegler-Natta, obsahujúcich aspoň jeden prechodný kov akým je titán, vanád a zirkónium.

Aktivovaný nosič môže byť napríklad použitý pre prípravu katalyzátora spôsobom, zahrnujúcim:

- a/ kontakt aktivovaného nosiča s esterom aromatickej kyseliny,
- b/ kontakt nosiča zo stupňa /a/ s chloridom titaničitým,
- c/ kontakt nosiča zo stupňa /b/ s chloridom titaničitým.

Tieto stupne môžu byť identické s odpovedajúcimi stupňami spôsobu výroby katalyzátora popísanými vo francúzskej prihláške vynálezu č. 2628110. Tento spôsob môže zahŕňať medzistupne, v ktorých sa nosič získaný z jedného stupňa a čiastočne vzniknutý zo stupňa /b/, premyje kvapalným uhľovodíkom. Získaný katalyzátor sa výhodne používa na polymerizáciu alebo kopolymerizáciu propylénu.

Katalyzátory pripravené s aktivovaným nosičom sú v podstate bez jemných častíc a/alebo aglomerátov katalyzátora. Môžu byť použité na (ko)polymerizáciu olefínov a predovšetkým etylénu, v kvapalnej alebo plynnej fáze, najmä v reaktore s fluidným lôžkom. Získané (ko)polyméry sú vo forme častíc, ktoré majú veľmi úzku distribúciu veľkosti častíc. Použitím nekontinuálneho polymerizačného procesu je možné získať častice polyolefínov, ktoré majú šírku takzvanej Malvernovej distribúcie veľkosti častíc, ktorá je menšia než 0,5.

Šírka Malvernovej distribúcie veľkosti častíc

Šírka Malvernovej distribúcie veľkosti častíc je meraná pomerom $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$, v ktorom sú hodnoty definované takto:

90 % častíc má priemer menší než D_{90} , 10 % častíc má priemer menší než D_{10} a 50 % častíc má priemer menší než D_{50} ;

tieto hodnoty sú merané pomocou laserového granulometra dostupného od Melsvera company (Veľká Británia) pod označením 2600-C.

Spôsob stanovenia hmotnostného priemerného priemeru ($\overline{D}_m$) a číselného priemerného priemeru ($\overline{D}_n$) častíc

Podľa vynálezu sa hmotnostný priemerný priemer ($\overline{D}_m$) a číselný priemerný priemer ($\overline{D}_n$) nosiča na báze chloridu horečnatého alebo častíc katalyzátora stanoví metódou popísanou v EP-A-336545.

Stanovenie distribúcie molekulovej hmotnosti

Distribúcia molekulovej hmotnosti (M_w) polyméru sa vypočíta podľa pomeru priemernej hmotnosti molekulovej hmotnosti, M_w , k priemeru číselnej molekulovej hmotnosti, M_n (M_w/M_n) - polyméru, z krivky distribúcie molekulovej hmotnosti získanej zariadením Waters 150C(R) pre gelovú permeačnú chromatografiu (High Temperature Size Exclusion Chromatograph), za nasledujúcich pracovných podmienok:
rozpúšťadlo: 1,2,4-trichlórbenzén
prietok rozpúšťadla: 1 ml/min
tri kolóny Shodex(R) AT 80 M/S
teplota: 150 °C
koncentrácia vzorky: 0,1 % hmotnostné
vstrekovaný objem: 500 mikrolitrov
detekcia refraktometrom spojeným s chromatografickou kalibráciou za pomoci vysokohustotného polyetylénu dostupného od BP Chemical S.N.C. pod obchodným názvom Rigidex 6070 (EA(R))
 $M_w = 65000$ a $M_w/M_n = 4$, $MI = 2,16$ a vysokohustotného polyetylénu, majúceho $M_w = 210000$ a $M_w/M_n = 17,5$.

Nasledujúce príklady slúžia na ilustráciu vynálezu.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad 1

(a) Príprava chloridu horečnatého ako nosiča

204 ml (1 mol) diizoamyléteru (DIAE) sa zavedie, pri teplote miestnosti (20°C) a pod atmosférou dusíka do 5-litrového reaktora z nehrdzavejúcej ocele, vybaveného miešacím systémom, otáčajúcim sa rýchlosťou 325 otáčok za minútu a obsahujúceho 2 mol dibutylmagnézia v roztoku 3 litrov n-hexánu. Reaktor sa udržiava na 25°C . Počas 12 hodín sa zavedie 484 ml (4,4 mol) terc.butylchloridu. V miešaní zmes sa potom pokračuje 3 hodiny pri 25°C . Získaný pevný produkt sa premyje štyrikrát 2 litrami n-hexánu. Získajú sa tak 2 moly chloridu horečnatého, ktorý je vo forme guľovitých častíc, majúcich priemerný číselný priemer 35 mikrometrov s distribúciou veľkosti častíc $D_w/D_n = 1,6$ a majúce pomer DIAE/Lg (molárny) = 0,10 a Cl/Tg molárny pomer = 2.

(b) Príprava katalyzátora

300 ml n-hexánu, obsahujúceho 0,1 mol chloridu horečnatého pripraveného skôr sa zavedie pod atmosférou dusíka, do 1-litrového skleneného reaktora, vybaveného miešacím systémom, otáčajúcim sa rýchlosťou 450 otáčok za minútu. Reaktor sa potom zahreje na 25°C a počas 1 hodiny sa zavedie 20 ml n-hexánu, obsahujúceho 0,1 mol etanolu. Po uplynutí tejto doby sa v miešaní reaktora pokračuje 1 hodinu. Po uplynutí tejto doby sa získaný pevný produkt premyje dvakrát 500 ml n-hexánu a objem n-hexánu sa potom zníži na 300 ml. 0,2 mol tetratoxysilánu zriedeného v n-hexáne na 50% roztok sa potom zavedie do reaktora počas 1 hodiny. V miešaní reaktora sa pokračuje pri teplote 50°C počas 1 hodiny. Po uplynutí tejto doby sa získaný produkt premyje dvakrát

500 ml n-hexánu pri 50 °C a potom dvakrát 500 ml n-hexánu a objem n-hexánu v suspenzii sa potom zníži na 300 ml. Do suspenzie sa počas 1 hodiny zavedie 110 ml trietylaluminiového roztoku (TEA) v hexáne, obsahujúceho 0,1 mol TEA. Získaná pevná látka sa udržiava na 50 °C počas 2 hodín a potom sa premyje dvakrát 500 ml n-hexánu pri 50 °C a dvakrát 500 ml n-hexánu pri 25 °C. Pri teplote reaktora 25 °C sa do reaktora počas 1 hodiny zavedie 50 ml n-hexánu, obsahujúceho zmes 10 milimolov chloridu titaničitého a 10 milimolov tetra-n-propoxidu titánu. V miešani reaktora sa potom pokračuje pri 80 °C 2 hodiny. Po uplynutí tejto doby sa získaný pevný produkt premyje štyrikrát 500 ml n-hexánu pri 80 °C a štyrikrát 500 ml n-hexánu pri 25 °C. Získa sa katalyzátor, ktorý má nasledujúce charakteristiky:

- molárny pomer titán/horčík: 0,20
- molárny pomer hliník/horčík: 0,08
- molárny pomer trojmocného titánu/celkovému titánu: 0,30
- molárny pomer DIAE/horčík: 0

(c) Suspenzná polymerizácia etylénu

2 litre hexánu sa zahrejú na 50 °C, 2 milimoly trietylaluminia a množstvo skôr pripraveného katalyzátora, obsahujúceho 0,10 milimolu titánu, sa zavedú, pod atmosférou dusíka do 5-litrového reaktora z nehrdzavejúcej ocele, vybaveného miešacím zariadením, otáčajúcim sa rýchlosťou 750 otáčok za minútu. Reaktor sa potom zahreje na 80 °C a zavedie sa 600 ml vodíka, merané za štandardných teplotných a tlakových podmienok, potom sa zavádza etylén tak dlho, až je parciálny tlak etylénu 0,32 MPa. Celkový tlak v reaktore sa udržiava konštantný na 0,5 MPa zavádzaním etylénu počas 2 hodín. Po uplynutí tejto doby sa získa 520 g polyetylénu, majúceho nasledujúce charakteristiky:

- MI 2,16: 0,55 g/10 minút

- číselná priemerná molekulová hmotnosť: 123000
- distribúcia molekulovej hmotnosti: 3,7

Príklad 2

(a) Príprava chloridu horečnatého ako nosiča

8,1 l (40 molov) diizoamyléteru (DIAE) sa zavedie pri teplote miestnosti (20°C) a pod atmosférou dusíka, do 300-litrového reaktora z nehrdzavejúcej ocele, vybaveného miešacím zariadením, otáčajúcim sa rýchlosťou 125 otáčok za minútu a obsahujúceho 80 molov dibutylmagnézia v roztoku 133,3 l n-hexánu. Reaktor sa udržiava na 30°C . Počas 12 hodín sa zavedie 19,3 l (170 molov) terc.butylchloridu. V miešaní sa pokračuje 2 hodiny pri 30°C . Získaný pevný produkt sa premyje 7krát 130 litrami n-hexánu. Získa sa tak 73,2 molov chloridu horečnatého, ktorý je vo forme guľovitých častíc, majúcich číselný priemer 35 mikrometrov s distribúciou veľkosti častíc D_w/D_n 1,5 a majúci DIAE/Mg molárny pomer 0,108 a Cl/Mg molárny pomer 2,14.

(b) Príprava katalyzátora

110 l n-hexánu, obsahujúceho 30 molov chloridu horečnatého pripraveného skôr sa zavedie, pod atmosférou dusíka, do 300-litrového reaktora z nehrdzavejúcej ocele, vybaveného miešacím systémom, otáčajúcim sa rýchlosťou 166 otáčok za minútu. Reaktor sa potom zahrieva na 25°C a počas 1 hodiny sa do neho zavedie 30 litrov n-hexánu, obsahujúceho 30 molov n-propanolu. Po uplynutí tejto doby sa v miešaní pokračuje 1 hodinu. Po uplynutí tejto doby sa pevný produkt takto získaný, premyje trikrát 130 litrami n-hexánu a objem n-hexánu sa potom zníži na 110 l. Počas 1 hodiny sa potom do reaktora zavedie 27 molov tetraetoxysilánu

zriedeného v n-hexáne na 50% roztok. V miešaní reaktora sa potom pokračuje pri teplote 50°C 1 hodinu. Po uplynutí tejto doby sa získaný pevný produkt premyje dvakrát 130 l n-hexánu pri 50°C a potom trikrát 130 l n-hexánu a objem n-hexánu v suspenzii sa potom zníži na 110 l. Počas 1 hodiny sa do suspenzie udržiavanej pri 50°C zavedie 30 l roztoku TEA v hexáne, obsahujúceho 30 molov TEA. Získaná pevná látka sa udržiava na 50°C počas 1 hodiny a potom sa premyje trikrát 130 l n-hexánu pri 50°C a šesťkrát 130 l n-hexánu pri 25°C . Keď teplota reaktora je 25°C , zavedie sa do reaktora počas 1,5 hodiny 15 litrov n-hexánu, obsahujúceho zmes, obsahujúca 3 moly chloridu titaničitého a 3 moly tetra-n-propoxidu titánu. V miešaní reaktora sa potom pokračuje pri 80°C 1 hodinu. Po uplynutí tejto doby sa získaný pevný produkt premyje dvakrát 130 l n-hexánu pri 80°C a sedemkrát 130 l n-hexánu pri 25°C . Získa sa katalyzátor, majúci nasledujúce charakteristiky:

- molárny pomer titán/horčík: 0,20
- molárny pomer hliník/horčík: 0,022
- molárny pomer trojmocný titán/celkový titán: 0,317
- molárny pomer chlór/horčík: 2,61
- molárny pomer DIAE/horčík: 0

(c) Príprava prepolyméru

Katalyzátor sa prevedie na formu prepolyméru v 1m^3 reaktora z nehrdzavejúcej ocele, vybavenom miešacím zariadením, otáčajúcim sa rýchlosťou 140 otáčok za minútu. Do tohto reaktora sa zavedie pod atmosférou dusíka 450 l n-hexánu, ktorý sa zahreje na 50°C , potom sa pridá množstvo skôr pripraveného katalyzátora, odpovedajúce 1,25 molom titánu a potom 1 mol tri-n-oktylalumínia. Do reaktora sa zavádza vodík pri 70°C do získania parciálneho tlaku 0,1 MPa a potom tak, že predstavuje 30 % objemu plynnej fázy v re-

ktore. Potom sa zavádza etylén po 6 hodín a 40 minút s rýchlosťou 15 kg/h. Po ukončení zavádzania etylénu sa reaktor mieša 30 minút. Po ukončení tejto doby sa reaktor odplynuje. Získaný prepolymér sa suší pod prúdom dusíka pri 70 °C sa izoluje vo forme suchého prášku.

(d) Kopolymerizácia etylénu v plynnej fáze

Operácia sa vykonáva v reaktore s fluidným lôžkom, tvoreným vertikálnym vĺcom s priemerom 0,45 m, výškou 6m, vybavenom vo svojej spodnej časti fluidizačnou mrežou a doplnenom pripojenou komorou. Reaktor je spojený s vonkajším vedením pre recykláciu zmesi reakčných plynov, spájajúcim hlavu reaktoru so spodnou časťou reaktoru, kde je umiestené pod fluidizačnou mrežou a reaktor je vybavený kompresorom a výmenníkom tepla.

Reaktor, obsahujúci fluidné lôžko sa udržiava tak, že toto lôžko je udržiavané v konštantnej výške 2 m nad fluidizačnou mrežou, a obsahuje 80 % lineárneho nízko hustotného etylénového kopolyméru.

Zmes pri teplote 80 °C, obsahujúca 28 % obj. etylénu, 11 % 1-buténu, 3,6 % vodíka a 57,4 % dusíka pri tlaku 1,7 MPa vstupuje do reaktora s fluidným lôžkom rýchlosťou 260 m³ a prechádza smerom nahor fluidným lôžkom fluidizačnou rýchlosťou 0,45 m/s.

Skôr pripravený prepolymér sa zavádza prerušovane v priebehu tejto doby do reaktora s fluidizovaným lôžkom pôsobením plynnej fázy rýchlosťou 0,01 kg prepolyméru každých 6 minút. Súčasne sa zavádza roztok trietylaluminia v n-hexáne, obsahujúci 0,06 molu TTA na liter rýchlosťou 0,3 l/h do vedenia pre recirkuláciu reakčnej plynnej zmesi v mieste situovanom vyššie a pripojenom k výmenníku tepla. Za týchto

podmienok sa získa 14 kg/h kopolyméru. Získaný kopolymér má nasledujúce charakteristiky:

- MI 2,16: 0,55 g/10 minút
- distribúcia molekulovej hmotnosti: 3,7

Príklad 3

(a) Príprava chloridu horečnatého ako nosiča

Chlorid horečnatý ako nosič sa pripraví ako v príklade 2 (a) s tým rozdielom, že rýchlosť rotačného miešadla je 135 otáčok za minútu namiesto 166 otáčok za minútu. 79,2 molov chloridu horečnatého sa získa týmto spôsobom; tento je vo forme guľovitých častíc, majúcich číselný priemerný priemer 33 mikrometrov a distribúciu veľkosti častíc $D_m/D_n = 1,33$ a majúci $DIAB/Mg$ molárny pomer 0,126.

(b) Príprava katalyzátora

18,2 l n-hexánu, obsahujúceho 6 molov chloridu horečnatého pripraveného skôr sa zavádza, pod atmosférou dusíka, do 30-litrového reaktora z nehrdzavejúcej ocele s miešacím systémom, otáčajúcim sa rýchlosťou 350 otáčok za minútu. Reaktor sa potom ohreje na 70 °C na 1 hodinu. Získaný pevný produkt sa premyje dvakrát 15 litrami n-hexánu pri 70 °C a dvakrát 15 l n-hexánu pri 25 °C. Objem suspenzie sa potom zníži na 18,2 l. Počas 1 hodiny sa potom do reaktora zavedie 0,6 molu trietylorthoacetátu zriedeného 1,625 l n-hexánu. V miešaní reaktora sa pokračuje pri teplote 25 °C 1 hodinu. Po ušlynutí tejto doby sa získaný pevný produkt premyje štyrikrát 15 l n-hexánu a objem n-hexánu v suspenzii sa potom zníži na 18,2 litra. Počas 1 hodiny sa pri 50 °C do suspenzie zavádza 6 l TEA roztoku v hexáne, obsahujúcom 6 molov TEA. Získaná pevná látka sa udržiava na 50 °C

počas 1 hodiny a potom sa dvakrát premyje 15 l n-hexánu pri 50 °C a trikrát 15 l n-hexánu pri 25 °C. Objem n-hexánu v suspenzii sa zníži na 10 l. 3 litre n-hexánu, obsahujúce zmes 0,6 molu chloridu titaničitého a 0,6 molu tetra-n-propoxidu titánu sa zavádzajú do reaktora počas 1 hodiny. V miešaní obsahu reaktora sa pri 80 °C pokračuje 1 hodinu. Po uplynutí tejto doby sa získaný pevný produkt premyje dvakrát 15 l n-hexánu pri 80 °C a štyrikrát 15 l n-hexánu pri 25 °C. Získaný katalyzátor má nasledujúce charakteristiky:

- molárny pomer titán/horčík: 0,075
- molárny pomer hliník/horčík: 0,005
- molárny pomer trojmocný titán/titán spolu: 0,356
- molárny pomer chlór/horčík: 2,35
- molárny pomer DIAE/horčík: 0

(c) Príprava prepolyméru

Prípraví sa prepolymer ako v príklade 2 (c) s tým rozdielom, že sa použije množstvo katalyzátora, odpovedajúce 0,446 molu titánu (katalyzátor z príkladu 3 (b) namiesto katalyzátora, pripraveného v príklade 2 (b) a že sa použije 0,714 molu TNOA namiesto 1 molu a že etylén sa zavádza do reaktora rýchlosťou napájania 10 kg/h počas 5 hodín a 20 minút namiesto 15 kg/h počas 6 hodín a 40 minút.

(d) Polymerizácia v plynnej fáze

Operácia sa vykoná v reaktore popísanom v príklade 2.

Reaktor obsahuje fluidizované lôžko udržiavané v konštantnej výške 2 metre nad fluidizačnou mrežou, obsahujúcou 80 kg lineárneho nízkohustotného etylénového kopolyméru.

Plynná zmes pri teplote 80°C a obsahujúca objemovo 17 % etylénu, 5 % 4-metyl-1-penténu, 2 % vodíka a 76 % dusíka pri tlaku 1,7 MPa vstupuje do reaktora na jeho základni rýchlosťou 260 m^3 a postupuje smerom nahor fluidizovaným lôžkom rýchlosťou fluidizácie 0,45 m/s.

Prerušovane sa zavádza skôr pripravený prepolymér počas reakčnej doby každých 6 minút do reaktora s plynnou fázou fluidizovaným lôžkom rýchlosťou 0,02 kg prepolyméru. Súčasne sa zavádza roztok trietylalumínia v n-hexáne, obsahujúci 0,06 molu TEA na liter rýchlosťou 0,35 l/h do vedenia pre recykláciu plynnej reakčnej zmesi, v mieste vyššie situovanom a pripojenom k výmenníku tepla. Za týchto podmienok sa produkuje 20 kg/h kopolyméru. Získaný kopolymér má nasledujúce charakteristiky:

- MI 2,16: 0,55 g/10 minút
- distribúcia molekulovej hmotnosti: 3,7

Príklad 4

(a) Príprava aktivovaného nosiča

600 ml n-hexánu a 0,2 molu chloridu horečnatého ako nosiča, pripraveného v príklade 1 (a) sa zavádza pod atmosférou dusíka do 1-litrového skleneného reaktora vybaveného miešacím systémom, otáčajúcim sa rýchlosťou 450 otáčok za minútu. Reaktor sa potom zahreje na 50°C a udržiava sa na tejto teplote 1 hodinu. Získaná pevná látka sa premyje dvakrát 0,5 litrom n-hexánu pri teplote 50°C a potom dvakrát pri 25°C 0,5 litra n-hexánu. Objem suspenzie sa zníži na 250 ml odstránením n-hexánu. Získa sa tak suspenzia aktivovaného nosiča, ktorý, vyjadrené na molárnom základe, obsahuje 0,2 % diizosmylsteru a 99,8 % chlo-

ridu horečnatého a obsahujúce častice, majúce rozmery, ktoré sú v podstate identické s rozmermi predaktivovaného nosiča.

(b) Príprava katalyzátora

0,174 molu tetroetoxysilánu zriedeného na 50 % n-hexánom sa zavádza pri 25 °C a počas 1 hodiny do reaktora, obsahujúceho suspenziu aktivovaného nosiča. Po 1-hodinovom udržiavaní na 50 °C sa získaná pevná látka premyje dvakrát pri 50 °C 0,5 litra n-hexánu a dvakrát pri 25 °C 0,5 litra n-hexánu. Objem suspenzie sa zníži na 250 ml odstránením n-hexánu. 238 ml n-hexánu, obsahujúceho 0,2 molu trietylalumínia sa potom počas 1 hodiny pri 50 °C zavedie do reaktora. Po udržiavaní počas 1 hodiny pri 50 °C sa získaná pevná látka premyje dvakrát 0,5 litra n-hexánu pri 50 °C a dvakrát 0,5 litra n-hexánu pri 25 °C. Objem suspenzie sa zníži na 250 ml. Počas 1 hodiny sa potom pri 25 °C zavedie 100 ml n-hexánu, obsahujúceho zmes 20 milimolov chlóridu titaničitého a 20 milimolov n-tetrapropoxidu titánu. Po udržiavaní teploty reaktora 1 hodinu na 80 °C sa získajú pevná látka, ktorá sa premyje štyrikrát pri 80 °C 0,5 litra n-hexánu a potom štyrikrát pri 25 °C 0,5 litra n-hexánu. Získa sa tak katalyzátor, majúci nasledujúce charakteristiky:

- titán/horčík: 0,144
- hliník/horčík: 0,012
- trojmocný titán/titán spolu: 0,330
- chlór/horčík: 2,32
- BIAE/horčík: 0

(c) Polymerizácia etylénu v suspenzii

Do 5-litrového z nehrdzavejúcej ocele reaktora, vybaveného miešacím zariadením, otáčajúcim sa rýchlosťou 750

otáčok za minútu sa zavedie, pod atmosférou dusíka, 2 litre n-hexánu, zahriateho na 50°C , a potom 2 milimoly tri-etylaluminia a množstvo skôr prioraveného katalyzátora, odovodajúce 0,30 milimola titánu. Teplota reaktora sa zvýši na 80°C a zavádza sa vodík tak, že sa získa parciálny tlak 0,14 MPa, potom sa zavádza etylén tak, že sa získa jeho parciálny tlak 0,26 MPa. Tlak reaktora sa udržiava konštantný na 0,5 MPa plynulým pridávaním etylénu počas 2 hodín a 5 minút. Po uplynutí tejto doby sa polymér, ktorý je prítomný v reaktore, odoberie a potom analyzuje. Výsledky vykonanej analýzy sú nasledujúce:

- získaný polymér: 593 g
- priemerná aktivita katalyzátora: 548 g polyetylénu na milimol titánu, na hodinu reakcie a na 0,1 MPa etylénu
- tavný index meraný pri 190°C pri 2,16 kg, MI 2,16: 1,35 g/10 minút
- tavný index pri 190°C pri 21,6 kg, MI 21,6: 35,06 g/10 minút
- parametre toku: 1,41
- číselný priemerný priemer: 400 mikrometrov
- percentá častíc polyméru ktoré majú priemer väčší než 630 mikrometrov: 0,4 %
- percentá častíc polyméru ktoré majú priemer menší než 125 mikrometrov: 0,7 %
- percentá častíc polyméru ktoré majú priemer medzi 350 a 500 mikrometrami: 96,1 %
- percentá častíc polyméru ktoré majú priemer medzi 350 a 500 mikrometrami: 96,1 %
- zjavná hustota polyméru: $0,40 \text{ g/cm}^3$

Príklad 5

(a) Príprava predaktivovaného nosiča

Za účelom získania predaktivovaného nosiča sa vykoná

operácia ako v príklade 1 (a) s tým rozdielom, že sa rýchlosť miešania použije 525 otáčok za minútu namiesto 350 otáčok za minútu. Za týchto podmienok sa získa predaktívovaný chlorid horečnatý ako nosič, obsahujúci častice, ktoré majú číselný priemerný priemer 28 mikrometrov, ktoré obsahujú, molárne, 6,6 % DIAE a 93,4 % chloridu horečnatého.

(b) Príprava aktivovaného nosiča

600 ml n-hexánu a 0,2 molu predaktívovaného chloridu horečnatého ako nosiča pripraveného vyššie, ktorý bol premytý dvakrát 500 ml n-hexánu pred zavádzaním pod atmosférou dusíka do 1-litrového skleneného reaktora, vybaveného miešacím systémom, otáčajúcim sa rýchlosťou 450 otáčok za minútu. Reaktor sa zahrieva na 50 °C a udržiava na tejto teplote 1 hodinu. Získaná pevná látka sa premyje dvakrát 0,5 litra n-hexánu pri teplote 50 °C a potom dvakrát pri 25 °C 0,5 litra n-hexánu. Objem suspenzie sa zníži na 250 ml odstránením n-hexánu. Suspenzia aktivovaného nosiča-chloridu horečnatého sa získa týmto spôsobom a nosič obsahuje, molárne, 0,6 % diizoamyléteru a 99,4 % chloridu horečnatého a je tvorený časticami, majúcimi rozmery v podstate identické s rozmermi predaktívovaného nosiča.

(c) Príprava katalyzátora

0,020 molu trietylorthoacetátu, obsiahnutého v 50 moloch n-hexánu sa zavádza pri 25 °C a počas 1 hodiny do reaktora, obsahujúceho suspenziu aktivovaného nosiča. Po udržiavaní počas 1 hodiny pri 25 °C sa získaná pevná látka premyje štyrikrát pri 25 °C 0,5 litra n-hexánu. Objem suspenzie sa zníži na 250 ml odstránením n-hexánu. Ďalej sa počas 1 hodiny pri 50 °C zavedie 238 ml n-hexánu, obsahujúceho 0,2 molu trietylalumínia. Po udržiavaní počas 1 hodiny na

50 °C sa získaná pevná látka premyje 0,5 litra n-hexánu pri 50 °C a dvakrát 0,5 litra n-hexánu pri 25 °C. Objem suspenzie sa zníži na 250 ml. Počas ďalšej hodiny sa zavedie 100 ml n-hexánu obsahujúceho zmes 20 milimolov chloridu titaničitého a 20 milimolov tetra-n-propoxidu pri 25 °C. Po udržiavaní počas 1 hodiny na 80 °C sa získaná pevná látka premyje štyrikrát pri 80 °C 0,5 litra n-hexánu a potom štyrikrát pri 25 °C 0,5 litra n-hexánu. Získa sa tak katalyzátor, majúci nasledujúce molárne pomery:

- titán/horčík: 0,190
- hliník/horčík: 0,021
- trojmocný titán/titán: 0,39
- chlorid/horčík: 2,35
- DIAE/horčík: 0

(d) Príprava etylénového prepolyméru

Do 5-litrového reaktora z nehrdzavejúcej ocele, vybaveného miešacím zariadením, otáčajúcim sa rýchlosťou 750 otáčok za minútu sa zavedie, pod atmosférou dusíka, 2 litre n-hexánu, ktorý bol zahriaty na 50 °C, potom sa zavedie 1,6 milimolov tri-n-oktylalumínia a množstvo skôr pripraveného katalyzátora, odpovedajúce 2,0 milimolom titánu. Teplota reaktora sa zvýši na 70 °C a zavádza sa vodík až sa dosiahne parciálny tlak 0,25 MPa. Potom sa zavádza etylén konštantnou rýchlosťou 24 g/h počas 6 hodín a 40 minút. Po uplynutí tejto doby sa získa prepolymér, ktorý sa udržiava pod atmosférou dusíka.

(e) Polymerizácia etylénu v plynnej fáze

200 g prepolymerezovaného prášku z predchádzajúcej polymerizácie a uchovávaného pod dusíkom sa zavedie pod atmosférou dusíka ako prášková vsádzka do 2,5-litrového reaktora z nehrdzavejúcej ocele, vybaveného špirálovým mie-

žacím systémom pre suchý prášok, otáčajúcim s: rýchlosťou 500 otáčok za minútu. Po zahriatí reaktora na 50°C sa zaviedú 2 milimoly trietylaluminia a potom množstvo skôr pripraveného prepolyméru, odpovedajúce 0,138 milimolu titánu. Teplota reaktora sa potom zvýši na 80°C a zavádza sa také množstvo vodíka, až sa dosiahne parciálny tlak 0,4 MPa a také množstvá etylénu, až sa dosiahne celkový tlak 0,8 MPa. Etylén sa zavádza do reaktora počas reakcie tak, že sa udržiava celkový tlak konštantný. Po 3 hodinách reakcie sa z reaktora vyberie 200 g prášku polyméru. Polymerizačná reakcia sa potom vykonáva za týchto podmienok 1 hodinu a 40 minút, pred vybratím 200 g polyméru z reaktora. V polymerizačnej reakcii sa pokračuje za týchto podmienok 6 hodín a 40 minút. Po uplynutí tejto doby sa získaný polymér vyberie z reaktora a analyzuje sa. Výsledky analýzy sú nasledujúce:

- obsah titánu: 6 ppm
- tavný index MI 2,16 : 5,4 g/10 minút
- tavný index MI 2,5 : 36,6 g/10 minút
- tavný index MI 0,325 : 0,50 g/10 minút
- parameter toku: 1,31
- číselný priemerný priemer: 545 mikrometrov
- Malvernova šírka distribúcie veľkosti častíc pre častice polyméru: 0,64
- percentá častíc polyméru, majúcich priemer menší než 125 mikrometrov: 0,0 %
- zjavná hustota: $0,44 \text{ g/cm}^3$

Príklad 6

(a) Priprava aktivovaného nosiča

Operácie sa vykonávajú ako v príklade 5 (b).

(b) Priprava katalyzátora

Operácie sa vykonávajú ako v príklade 5 (c).

(c) Polymerizácia etylénu v suspenzii

Do 5-litrového reaktora vybaveného miešacím zariadením, otáčajúcim sa rýchlosťou 750 otáčok za minútu sa zaviedie, pod atmosférou dusíka, 2 litre n-hexánu, ktorý bol zahriaty na 50 °C, a potom 2 milimoly trietylalumínia a množstvo vyššie pripraveného katalyzátora, odpovedajúce 0,3 milimolu titánu. Teplota reaktora sa zvýši na 80 °C a zavádza sa vodík tak dlho, až sa dosiahne parciálny tlak 0,14 MPa, nasledovaný etylénom do získania parciálneho tlaku 0,26 MPa. Celkový tlak reaktora sa udržiava konštantný na 0,5 MPa prídávaním etylénu počas 2 hodín. Polymér získaný v reaktore bol potom analyzovaný. Výsledky analýzy sú nasledujúce:

- výstup polyméru: 670 g
- priemerná aktivita katalyzátora: 430 g polyetylénu /mm h 0,1 MPa
- tavný index MI 2,16: 4,34 g/10 minút
- tavný index MI 2,5: 26,5/10 minút
- tavný index MI 0,325: 0,51 g/10 minút
- parameter toku: 1,21
- číselný priemerný priemer častíc polyméru: 361 mikrometrov
- Malvernova šírka distribúcie veľkosti častíc polyméru: 0,42
- percentá častíc, majúcich priemer menší než 125 mikrometrov: 0,0 %
- zjavná hustota: 0,40 g/cm³

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy katalyzátora typu Ziegler-Natta na báze zlúčeniny titánu vyzráčenej redukciou titánu na chlorid horečnatý ako nosič, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje impregnačný stupeň, ktorý zahŕňa u-vedenie do kontaktu nosiča na báze chloridu horečnatého s elektróndonorovou zlúčeninou D3, ktorá je bez obsahu labilného vodíka.
2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že redukcia zahŕňa uvedenie do kontaktu aspoň jednej zlúčeniny titánu s chloridom horečnatým ako nosičom, ktorý bol pred tým uvedený do kontaktu s organokovovou zlúčeninou.
3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zlúčenina D3 je lineárna alebo cyklická polyfunkčná zlúčenina, alebo cyklická monofunkčná zlúčenina.
4. Spôsob podľa nároku 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zlúčeninou D3 je silán, diéter alebo orto-ester.
5. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa použije chlorid horečnatý ako nosič, ktorý je predaktivovaný elektróndonorovou zlúčeninou D1, neobsahujúcou labilný vodík.
6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že chlorid horečnatý ako nosič je pripravený zrážacíou reakciou medzi dialkylmagnéziom a organickou zlúče-

nou chlóru za prítomnosti zlúčeniny D1.

7. Spôsob podľa nároku 5 alebo 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zlúčenina D3 má komplexačnú silu voči chloridu horečnatému vyššiu než zlúčenina D1.

8. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 5 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pred tým, ako sa použije v procese, je chlorid horečnatý ako nosič zahrievaný za podmienok, ktoré dovoľujú extrakciu aspoň časti zlúčeniny D1 z nosiča.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že chlorid horečnatý ako nosič je zahrievaný v kvapalnom uhľovodíku, obsahujúcom menej než 0,1 % hmotnostného zlúčeniny D1.

10. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 5 až 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrnuje stupne
/1/ kontaktu nosiča na báze chloridu horečnatého so zlúčeninou D3,
/2/ kontakt nosiča na báze chloridu horečnatého vzniknutého v stupni /1/ s aspoň jednou organokovovou zlúčeninou,
/3/ kontakt chloridu horečnatého vzniknutý v stupni /2/, poprípade premytého, s jednou alebo viacerými zlúčeninami titánu.

11. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrnuje prídavný stupeň, počas ktorého sa nosič na báze chloridu horečnatého uvedie do kontaktu s aspoň jednou elektróndonorovou zlúčeninou D2, obsahujúcou labilný vodík.

12. Použitie katalyzátora pripraveného spôsobom podľa

ktoréhokolvek z nárokov 1 až 11, v (ko)polymerizácii olefínov.

13. Katalyzátor typu Ziegler-Natta, pripraviteľný spôsobom podľa ktoréhokolvek z nárokov 1 až 11.

14. Spôsob výroby aktivovaného chloridu horečnatého ako nosiča; v y z n a č u j á c i s a t ý m, že sa predaktivovaný nosič, obsahujúci častice chloridu horečnatého, obsahujúce chlorid horečnatý a elektrón donorovú zlúčeninu D1, bez labilného vodíka, zahrieva za podmienok, ktoré umožňujú extrakciu aspoň časti elektrón donorovej zlúčeniny D1 z nosiča.

15. Spôsob podľa nároku 14, v y z n a č u j á c i s a t ý m, že sa predaktivovaný nosič zahrieva na teplotu vyššiu než 40 °C.

16. Použitie aktivovaného nosiča získaného spôsobom podľa nároku 14 alebo 15, na výrobu katalyzátora typu Ziegler-Natta.

17. Polyolefínové častice, majúce Malvernovu šírku distribúcie veľkosti častíc menšiu než 0,5.