



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244949

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 210/16

(22) Přihlášeno 22 12 82

(21) (PV 5766-84)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 12 81
(81 24 217) Francie

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 07 88

(72)
Autor vynálezu

MACHON JEAN-PIERRE, BETHUNE, LE BRASSEUR GENEVIEVE,
BULLY LES MINES, HERT MARIUS, AUBIGNY EN ARTOIS;
DECROIX JEAN-CLAUDE, ST. NICOLAS LES ARRAS (Francie)

(73)
Majitel patentu

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A., PARIS LA DEFENSE
(Francie)

(54) Způsob kontinuální přípravy modifikovaných kopolymerů ethylenu
s alespoň jedním α -olefinem

1

2

Kontinuální způsob přípravy modifikovaných kopolymerů ethylenu a alespoň jednoho α -olefinu se 3 až 12 atomy uhlíku, obsahující 0,5 až 10 % molárních strukturních jednotek odvozených od uvedeného α -olefinu a majících změřené limitní viskozitní číslo, které je 1,5- až 10násobkem jejich vypočteného limitního viskozitního čísla získaného výpočtem z distribuce molekulových hmotností, při kterém se v prvním stupni kopolymeruje ethylen s alespoň jedním α -olefinem v alespoň jednom reakčním prostoru v přítomnosti katalytického systému Zieglerova typu při teplotě 30 až 320 °C a tlaku 0,1 až 250 MPa a případně v přítomnosti až 2 % molárních vodíku, spočívající v tom, že se ve druhém stupni uvede do styku kopolymer získaný v prvním stupni s 0,01 až 1 milimolem, vztaženo na 1 kilogram kopolymeru, iniciátoru volných radikálů, zvoleného ze skupiny, zahrnující 2,2'-azo-bis(acyloxyalkany), kde acyl obsahuje 2 nebo 3 atomy uhlíku a alkany obsahují 3 nebo 4 atomy uhlíku, při teplotě 220 až 320 °C po dobu 5 až 200 sekund ve zpracovatelském stroji.

Vynález se týká kontinuálního způsobu přípravy modifikovaných kopolymerů ethylenů a alespoň jednoho α -olefinu.

Je již dlouho známo, že je možné polymerovaly ethylen za velmi vysokého tlaku a vysoké teploty v přítomnosti iniciátoru volných radikálů. Tímto způsobem se získá polyethylen o nízké hustotě. Nezávisle na indexu toku taveniny vykazuje tento polymer obstožnou tažnost při výrobě trubicového obalového materiálu a nevalnou odolnost proti roztržení. Na druhé straně umožňuje dosáhnout dobrou stabilitu bubliny během vytlačování foukáním a má znamenitou zpracovatelnost. Tato zpracovatelnost je definována jako absence předčasných trhlin v extrudátu a jako příkon během vytlačování.

Podstatného zlepšení v tažnosti a odolnosti proti roztržení bylo dosaženo výrobou kopolymerů ethylenů a alespoň jednoho α -olefinu, jakým je propylen nebo 1-buten, v přítomnosti katalytického systému Zieglerova typu. Nicméně bylo zjištěno, že i v tomto případě se při vytlačování foukáním získá nestabilní bublina, u které je spontánní tendence ke zvětšení rozměru díry v případě perforace bubliny. Rovněž bylo zjištěno předčasné trhání extrudátu během vytlačování.

Francouzský patent č. 2 132 780 popisuje kopolymer ethylenů s α -olefinem modifikované ve vytlačovacím stroji účinkem iniciátoru volných radikálů v množství 0,005 až 5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost modifikovaného polymeru, při teplotě 204 až 345 °C a tlaku 1,4 až 35 MPa.

Takto modifikované polymery mají vzhledem k polymerům, ze kterých byly získány nižší distribuci molekulových hmotností, index toku taveniny zvýšený alespoň o 50 % a sníženou střední molekulovou hmotnost.

Anglický patent č. 1 043 082 popisuje dokonalejší směs kopolymerů ethylenů a α -olefinů s 0,001 až 10 % hmotnostními iniciátory volných radikálů při teplotě 60 až 300 °C, s výhodou připravenou ve vytlačovacím stroji.

Německé patenty č. 1 301 540 a 1 495 285 popisují zpracování roztoku nebo suspenze polyolefinu v inertním rozpouštědle při teplotě 50 až 250 °C působením iniciátoru volných radikálů (v množství 0,005 až 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost polyolefinu) v přítomnosti senzibilizátoru (siřičitan, thiosíran, hydrazin, merkaptan a podobně). Tento způsob umožňuje snížit viskozitní číslo polyolefinů z 1 až 20 na 0,3 až 5.

Cílem vynálezu je získat polymery ethylenů, které by při aplikaci pro výrobu filmu měly jak vlastnosti svrchu uvedeného polyethylenů o nízké hustotě, totiž stabilitu bubliny a zpracovatelnost, tak vlastnosti kopolymerů získaných v přítomnosti katalytických systémů Zieglerova typu, totiž tažnost a odolnost proti roztržení.

Bylo zjištěno, že tyto nedostatky nemají

modifikované kopolymer ethylenů a alespoň jednoho α -olefinu s 3 až 12 atomy uhlíku, obsahující 0,5 až 10 % molárních strukturních jednotek odvozených od uvedeného α -olefinu a mající změřené limitní viskozitní číslo, které je 1,5- až 10násobkem jejich vypočteného limitního viskozitního čísla získaného výpočtem z distribuce molekulárních hmotností.

Tyto modifikované kopolymer ethylenů a alespoň jednoho α -olefinu lze vyrobit kopolymerací ethylenů s alespoň jedním α -olefinem v alespoň jednom reakčním prostoru v přítomnosti katalytického systému Zieglerova typu při teplotě 180 až 320 °C a tlaku 30 až 250 MPa a případně v přítomnosti až 2 % molárních vodíku, přičemž doba prodloužení katalytického systému v reakčním prostoru je 1 až 120 sekund, přičemž se do poslední reakční zóny reakčního prostoru nebo do posledního reakčního prostoru sériově zapojených reakčních prostorů zavede 0,01 až 1 milimol, vztaženo na 1 kilogram kopolymeru, alespoň jednoho iniciátoru volných radikálů, zvolených ze skupiny, zahrnující peroxidické sloučeniny a benzopinakol, při teplotě 220 až 320 °C a tlaku 50 až 100 MPa. Jako peroxidické sloučeniny lze s výhodou použít diterc.butylperoxidu.

Maximální hodnota tlaku se zvolí tak, aby se zabránilo polymeraci monomeru, který nezreagoval a tedy tvorbu polyethylenů o nízké hustotě.

Kopolymerace se provádí v alespoň jednom reaktoru obsahujícím alespoň jednu reakční zónu. Reaktorem může být autoklátový nebo tubulární reaktor s několika reakčními zónami. S výhodou může být použito polymerační zařízení a zejména zařízení popsaná ve francouzských patentech číslo 2 346 374 a 2 385 745. α -olefin se přidá k reakční směsi jako takový nebo se vytvoří oligomerací ethylenů. Obsah α -olefinu v reakční směsi je závislý na charakteru tohoto α -olefinu; s výhodou může tento obsah činit 15 až 35 % hmotnostních propylenů, 5 až 65 % hmotnostních 1-butenů a 5 až 80 % hmotnostních 1-hexenů. Tento obsah nemusí být konstantní v celé délce reaktoru.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené modifikované kopolymer ethylenů a alespoň jednoho α -olefinu lze vyrobit postupem, který je předmětem vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy modifikovaných kopolymerů ethylenů a alespoň jednoho α -olefinu se 3 až 12 atomy uhlíku, obsahující 0,5 až 10 % molárních strukturních jednotek odvozených od uvedeného α -olefinu a majících změřené limitní viskozitní číslo, které je 1,5- až 10násobkem jejich vypočteného limitního viskozitního čísla získaného výpočtem z distribuce molekulových hmotností, při kterém se v prvním stupni kopolymeruje ethylen s alespoň jedním α -olefinem v alespoň jednom reakčním prostoru v přítomnosti katalytic-

kého systému Zieglerova typu při teplotě 30 až 320 °C a tlaku 0,1 až 250 MPa a případně v přítomnosti až 2 % molárních vodíku, jehož podstata spočívá v tom, že se ve druhém stupni uvede do styku kopolymer získaný v prvním stupni s 0,01 až 1 milimolem, vztaženo na 1 kilogram kopolymeru, iniciátoru volných radikálů, zvoleného ze skupiny zahrnující 2,2'-azobis(acyloxyalkany), kde acyl obsahuje 2 nebo 3 atomy uhlíku, a alkaný obsahují 3 nebo 4 atomy uhlíku, při teplotě 220 až 320 °C po dobu 5 až 200 sekund ve zpracovatelském stroji.

Jako 2,2'-azo-bis(acyloxyalkanu) se s výhodou použije 2,2'-azo-bis(2-aceoxypropanu).

Jakožto α -olefinu může být použito zejména propylen, 1-butan, 1-pentan, 1-hexan, methyl-1-penten, 1-hepten, 1-okten nebo jejich směsí.

Změřeným limitním viskozitním číslem η_0^m se rozumí hodnota viskozitního čísla při nulovém stříhovém gradientu získaná extrapolací křivky vyjadřující závislost měřeného limitního viskozitního čísla na stříhovém gradientu. Toto měření se provádí za pomoci vhodného vybavení a rheometrických vah popsaných ve francouzském patentu číslo 1 462 343. S výhodou se měření provádí při teplotě, při které se měří index toku taveniny podle normy ASTM D 1238-73, tj. při teplotě 190 °C.

Vypočteným limitním viskozitním číslem η_0^c se rozumí hodnota viskozitního čísla při nulovém stříhovém gradientu získaná výpočtem z distribuce stanovených molekulových hmotností, určených chromatograficky za použití permeačního gelu. Z teorie Buecheho [J. Chem. Phys. 1956 (25) 599] vyplývá, že lineární polymer v případě, že je isomolekulární, vyhovuje vztahu

$$\eta_0 = K M^{3,4}$$

ve kterém

η_0 znamená limitní viskozitní číslo,

K znamená součinitel úměrnosti závislý na teplotě, a

M znamená střední molekulovou hmotnost.

Jestliže se jedná o polydisperzní polymer, potom je třeba zavést do tohoto vztahu střední rheologickou hmotnost M_r , vyjádřenou v závislosti na hmotnostní koncentraci v procentech C_i a hmotnosti M_i každé frakce polymeru, stanovené chromatograficky gelovou permeací, vztahem:

$$M_r = \left(\sum C_i M_i^{1,21} \right) \frac{1}{1,21}$$

Při teplotě 190 °C se experimentálně zís-

ká pro kopolymery ethyleny a α -olefinu vztah:

$$\log \eta_0^c = 3,482 \log M_t - 13,342.$$

Pro libovolný kopolymer modifikovaný způsobem podle vynálezu hodnota η_0^c takto představuje limitní viskozitní číslo, které bude mít kopolymer ethyleny a α -olefinu téže střední číselné molekulové hmotnosti (M_n), téže střední hmotnostní molekulové hmotnosti (M_w), téhož indexu toku taveniny (IF) a téže objemové hmotnosti (ρ). Poměr η_0^m/η_0^c získaný pro nemodifikované kopolymery ethyleny a α -olefinu je v podstatě v rámci experimentálních chyb roven 1.

Zlepšené chování kopolymerů modifikovaných podle vynálezu v průběhu vytlačování foukáním musí být přičteno skutečnosti, že mají uvedený poměr η_0^m/η_0^c v rozmezí mezi 1,5 a 10.

Kopolymery modifikované způsobem podle vynálezu mají index toku taveniny v rozmezí 0,1 až 10 dag/min a objemovou hmotnost v rozmezí 0,910 až 0,955 g/cm³. Při použití těchto kopolymerů pro výrobu tubulárních fólií, tzn. v případě, kdy index toku taveniny nepřesahuje hodnotu asi 3 dag/min, vykazují tyto kopolymery pozoruhodnou zpracovatelnost a znamenité vlastnosti, zejména průmyslovou tažnost, definovanou jako tloušťka fólie umožňující kontinuální provoz vytlačování foukáním po dobu dvou hodin bez přerušení, přičemž uvedená tloušťka má v daném případě hodnotu 7 mikrometrů. Uvedené kopolymery jsou zcela rozpustné a extrahovatelné obvyklými rozpouštědly polyolefinů.

Katalytický systém Zieglerova typu zahrnuje jednak alespoň jeden aktivátor ze skupiny zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů I. až III. skupiny periodického systému prvků a jednak alespoň jednu halogenovanou sloučeninu přechodového kovu IV.a až VI.a skupiny, která je případně fixována na inertní nosič nebo smíšena se sloučeninou kovu VIII. skupiny periodického systému prvků.

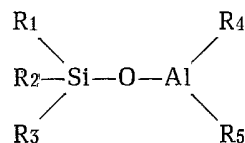
Aktivátorem může být:

alkylhlíník, jako například triethylhlíník, tributylhlíník, triisobutylhlíník a trioktylhlíník,

chlordialkylhlíník, jako například chlor-diethylhlíník,

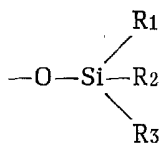
dichloralkylhlíník, jako například dichlorethylhlíník,

alkylsiloxan obecného vzorce

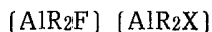


ve kterém R_1 , R_2 , R_3 a R_4 znamenají uhlovodíkové zbytky s 1 až 10 uhlíkovými atomy

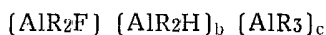
a R₅ znamená buď uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 uhlíkovými atomy, nebo skupinu typu



sloučenina na bázi alkylaluminiumfluoridu obecného vzorce



nebo



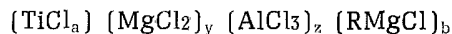
ve kterých R znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, X znamená halogen jiný než fluor, přičemž platí, že

$$0,1 \leq a \leq 0,4, 0,1 \leq b \leq 0,4 \text{ a } 0,05 \leq c \leq 0,2.$$

Halogenovanou sloučeninou přechodového kovu IV.a až VI.a skupiny periodického systému prvků, která je případně fixovaná na inertním nosiči nebo smíšena se sloučeninou kovu VIII. skupiny periodického systému prvků, může být:

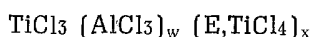
podvojný chlorid titanito-hlinitý TiCl_3 , $1/3 \text{ AlCl}_3$,

sloučenina vzorce



pro který platí, že

$2 \leq a \leq 3$, $y \geq 2$, $0 \leq z \leq 1/3$, $0 \leq b \leq 1$, přičemž tato sloučenina může být použita samotná nebo ve směsi se sloučeninou vzorce



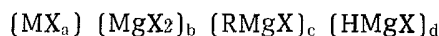
ve kterém

$$0 \leq w \leq 1/3, 0 \leq x \leq 0,03$$

a E znamená diisoomyl- nebo di-n-butyl-ether,

produkt získaný uvedením do styku komplexní sloučeniny hořčíku, zahrnující alespoň jednu sloučeninu zvolenou ze skupiny zahrnující halogenidy hořečnaté a halogenmagnesiumhydridy, s halogenidem titanu nebo vanadu, ve kterém nemá kov vyšší valenci než 3,

sloučenina vzorce

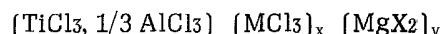


ve kterém M znamená kov IV.a nebo V.a skupiny periodického systému prvků, Z znamená halogen a R znamená uhlovodíkový zbytek, přičemž platí, že

$$2 \leq a \leq 3,5, 1 \leq b \leq 30,$$

$$1 \leq c \leq 8, 0 \leq d \leq 10$$

sloučenina vzorce

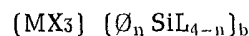


ve kterém M znamená přechodový kov V.a a VI.a skupiny periodického systému prvků a X znamená halogen, přičemž platí, že

$$0,3 \leq x \leq 3 \text{ a } 0 \leq y \leq 20$$

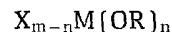
sloučenina tvořená směsnými krystaly obsahující TiCl_3 (nebo TiCl_2), AlCl_3 a další chloridy kovů, jako FeCl_2 , NiCl_2 , MoCl_3 a MgCl_2 ,

sloučenina vzorce



ve kterém M znamená přechodový kov IV.a až VI.a skupiny periodického systému prvků, Ø znamená aromatické nebo polyaromatické jádro, které je případně substituováno a které obsahuje 6 až 15 uhlíkových atomů, L znamená buď atom halogenu, nebo hydroxylovou skupinu, přičemž platí, že $1 \leq n \leq 3$, $0,2 \leq b \leq 2$ a uvedená sloučenina je případně smíšena s AlCl_3 , MgCl_2 a/nebo s halogenidem kovu VIII. skupiny periodického systému prvků, a

sloučenina vzorce



ve kterém M znamená alespoň jeden kov I.a, II.a, II.b, III.b a VII.a skupiny periodického systému prvků, X znamená monovalentní anorganický zbytek, R znamená monovalentní uhlovodíkový zbytek a m je valence M, přičemž platí, že $1 \leq n \leq m$, smíšená s halogenovaným derivátem přechodového kovu IV.a až VI.a skupiny periodického systému prvků.

Inertní nosič, na kterém je deponován Zieglerův katalyzátor, obsahuje například alespoň jednu z následujících sloučenin: chlorid hořečnatý, oxid hlinitý, oxid molybdenový, chlorid manganatý, oxid křemičitý a oxid hořečnatý.

V následující části popisu bude vynález objasněn uvedením několika konkrétních příkladů provedení způsobu podle vynálezu (příklady 8 až 10). Za účelem srovnání jsou zde rovněž uvedeny příklady provedení, kdy se iniciátor volných radikálů přidává do reaktoru, ve kterém probíhá kopolymerace ethylenu a α -olefinu (příklady 1, 3, 4, 6, 7 a 11) a příklady provedení, kdy se iniciátor volných radikálů nepřidává vůbec. Tento posledně uvedený způsob provedení je zahrnut v příkladech 2 a 5.

Příklad 1

Ve válcovém autoklávovém reaktoru o objemu 3 l rozděleném pomocí kovových přepážek na tři reakční zóny se kopolymeruje za tlaku 98 MPa směs tvořená 60 % hmot. ethylenem a 40 % hmot. 1-butenu. V první reakční zóně je teplota 250 °C, v druhé reakční zóně je teplota 258 °C a ve třetí reakční zóně je teplota 256 °C. Katalytický systém je tvořen katalyzátorem TiCl_3 , $1/3 \text{ AlCl}_3$, VCl_3 aktivovaným dimethylethyldiethylsiloxalanem (dále jen aktivátor A) v poměru $\text{Al/Ti} + \text{V} = 3$; tento katalyzátor je injikován do první a druhé zóny. Do třetí zóny se zavede 0,065 milimolu diterc.butylperoxidu, vztaženo na jeden kilogram kopolymeru, ve formě roztoku v methylcyklohexanu.

V následující tabulce I jsou kromě použitého množství iniciátoru volných radikálů v milimolech/kg kopolymeru uvedeny ještě vlastnosti získaných modifikovaných kopolymerů (a kopolymerů získaných také podle dalších příkladů). V této tabulce jsou uvedeny následující vlastnosti kopolymerů:

— množství strukturních jednotek odvozených od α -olefinu v získaném modifikovaném kopolymeru, stanovené infračervenou spektroskopií a vyjádřené v molárních procentech, výtěžek kopolymeru vztažený na katalyzátor, v kilogramech na miligram atomu titanu,

— objemová hmotnost ρ v g/cm^3 ,
— index toku taveniny IF v dag/min , měřený při teplotě 190 °C podle normy ASTM D 1238-73,

— limitní viskozitní číslo měřené při teplotě 190 °C pomocí rheometrických vah popsaných ve francouzském patentu číslo 1 462 343 a vyjádřené v Pa . s,

— poměr η_0^m/η_0^c .

Příklad 2

Postupuje se stejně jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že se do třetí zóny nezavádí diterc.butylperoxid.

Příklad 3

Kopolymerace se provádí v reaktoru popsaném v příkladě 1, jehož reakční zóny jsou udržovány na teplotách 185 °C, 230 °C a 270 °C a tlaku 60 MPa, přičemž použitá směs je tvořena 70 % hmot. ethylenem a 30 procent hmot. 1-butenu.

Do prvních dvou zón se injikuje katalytický systém obsahující katalyzátor TiCl_3 , $1/3 \text{ AlCl}_3$, 2 VCl_3 aktivovaný aktivátorem A v poměru $\text{Al/Ti} + \text{V} = 3$.

Do třetí reakční zóny se injikuje stejný katalytický systém, ke kterému se přidá 0,031 milimolu benzopinakolu na jeden kilogram kopolymeru.

Příklad 4

V zařízení tvořeném 2 reaktory zapojenými do série, přičemž první reaktor obsahuje tři reakční zóny udržované na teplotách 200 °C, 225 °C a tlaku 120 MPa a druhý reaktor obsahuje 2 reakční zóny udržované na teplotách 235 °C a 280 °C a tlaku 90 MPa, se polymeruje ethylen v přítomnosti 6 % obj. propanu. Katalytický systém, uvedený v příkladě 1, se injikuje do první a třetí reakční zóny prvního reaktoru. Do první reakční zóny druhého reaktoru se injikuje katalyzátor TiCl_3 , $1/3 \text{ AlCl}_3$, 2 VCl_3 aktivovaný ekvimolární směsí $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ v poměru $\text{Al/Ti} = 3$.

Do druhé reakční zóny druhého reaktoru se injikuje 0,2 milimolu na jeden kilogram kopolymeru diterc.butylperoxidu ve formě roztoku ve směsi nasycených uhlovodíků C_{11} — C_{12} .

Použije se takových provozních podmínek a katalytického systému, že se ethylen částečně dimeruje na 1-buten, který se potom kopolymeruje s ethylenem k vytvoření kopolymeru obsahujícího 0,6 % hmot. strukturních jednotek odvozených od 1-butenu.

Příklad 5

V reaktoru popsaném v příkladě 1, jehož reakční zóny jsou udržovány na teplotách 250 °C, 260 °C a 260 °C, se kopolymeruje směs 55 % hmot. ethylenem a 45 % hmot. 1-butenu za tlaku 95 MPa a v přítomnosti 0,1 % obj. vodíku.

Do první a druhé reakční zóny se zavádí katalyzátor TiCl_3 , $1/3 \text{ AlCl}_3$, 2 VCl_3 aktivovaný aktivátorem A v poměru $\text{Al/Ti} = 3$.

Na zpracovatelském stroji se potom vytlačuje tubulární film tloušťky 50 mikrometrů při teplotě 240 °C a stupni nafouknutí 2. V následující tabulce II jsou uvedeny tyto vlastnosti:

— odolnost proti roztržení RD (vyjádřená v gramech) v podélném směru L a příčném směru T, stanovená podle normy ASTM D 1922-67,

— průmyslová tažnost EI (vyjádřená v μm),

— odolnost proti tečení RF stanovená podle normy UTE 33209 za tlaku 0,4 MPa a při teplotě 150 °C po dobu 10 minut a vyjádřená kvalitativně,

— rázová odolnost RI (vyjádřená v gramech) změřená podle normy ASTM D 1709/67,

— zákal T (vyjádřený v %) měřený podle normy E2421 a

— příkon W (vyjádřený v kWh/kg).

Příklad 6

Postupuje se za stejných podmínek jako

v příkladě 5 s tím rozdílem, že se navíc do třetí reakční zóny zavádí 0,1 milimolu di-terc.butylperoxidu (ve formě roztoku v methylocyklohexanu) na 1 kilogram vyrobeného kopolymeru. Modifikuje se také obsah vodíku, který v tomto případě činí 0,3 % obj., vztaženo na směs ethylenu a 1-buteny, čímž se získá kopolymer, jehož objemová hmotnost je identická s objemovou hmotností kopolymeru získaného v příkladě 5. Získaný modifikovaný kopolymer se potom vytlačuje za stejných podmínek, jaké jsou uvedeny v příkladě 5. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v tabulce II.

Příklad 7

Postupuje se za stejných podmínek jako v příkladě 5, avšak v nepřítomnosti vodíku.

Příklad 8

Postupuje se za stejných podmínek jako v příkladě 5 a v přítomnosti 0,15 % obj. vodíku. Do vytlačovacího stroje se injikuje 0,3 milimolu 2,2'-azo-bis(2-acetoxypropanu) ve formě roztoku ve směsi nasycených uhlovodíků C₁₂—C₁₄, vztaženo na jeden kilogram kopolymeru. Vytlačený modifikovaný kopolymer má vlastnosti uvedené v tabulce I.

Příklad 9

Ke kopolymeru získanému v příkladě 5

se přidá v okamžiku jeho průchodu vytlačovacím strojem při teplotě 240 °C 0,59 milimolu 2,2'-azo-bis(2-acetoxypropanu) ve formě roztoku ve směsi nasycených uhlovodíků C₁₂—C₁₄, vztaženo na 1 kg kopolymeru. Získaný vytlačený modifikovaný kopolymer má vlastnosti uvedené v tabulce I.

Příklad 10

Jestliže se do vytlačovacího stroje injikuje 0,2 milimolu/kg kopolymeru z příkladu 5 2,2'-azo-bis(2-acetoxypropanu) ve formě předsměsi připravené za sucha na bázi stejného kopolymeru obsahujícího 4 000 ppm tohoto iniciátoru, potom se získá modifikovaný kopolymer, jehož vlastnosti jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 11

Za podmínek popsanych v příkladě 1 se kopolymeruje směs 75 % hmot. ethylenu a 25 % hmot. 1-buteny obsahující 0,4 % obj. vodíku. Di-terc.butylperoxid ve formě roztoku v methylocyklohexanu se zavádí do třetí reakční zóny reaktorů v množství 0,1 milimolu na kg kopolymeru. Vlastnosti takto modifikovaného kopolymeru jsou uvedeny v tabulce I.

TABULKA I

Příklad	Množství iniciátoru (mmol/ /kg)	Množství strukt. jednotek α -olefinu (mol. %)	Výtěžek kopolymeru (kg/mg Tl) vztažený na katalyzátor	Objemová hmotnost (g/cm ³)	Index toků ta- veniny IF (dag/ /min)	Změřené limitní viskozitní číslo η_o^m (Pa . s)	Poměr η_o^m/η_o^c
1	0,065	1,8	6,5	0,930	0,85	13 800	1,6
2	—	1,8	7,1	0,930	2,40	3 450	0,95
3	0,031	3,0	5,8	0,922	1,25	17 300	1,8
4	0,2	0,6	7,5	0,955	1,20	9 600	2,5
5	—	3,8	5,5	0,919	1,20	6 600	1,0
6	0,1	3,8	5,2	0,919	1,20	16 000	2,3
7	—	3,8	6,2	0,919	0,70	11 000	1,05
8	0,3	3,8	5,7	0,919	0,70	25 000	2,3
9	0,59	3,8	5,5	0,919	0,45	48 100	5,9
10	0,2	3,8	5,5	0,919	1,0	14 400	3,0
11	0,1	0,9	7,2	0,940	8,0	2 900	2,2

TABULKA II

Příklad	Odolnost proti roztržení RD		Odolnost proti tečení RF	Rázová odolnost RI [g]	Průmyslová tažnost EI [μm]	Zákal T [%]	Příkon W (kWh/kg)
	v podélném směru L	v příčném směru T [g]					
5	350	650	střední	250	7	5	0,380
6	430	580	velmi dobrá	240	7	4,5	0,335

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuální přípravy modifikovaných kopolymerů ethylenů s alespoň jedním α -olefinem se 3 až 12 atomy uhlíku, obsahujících 0,5 až 10 % molárních strukturních jednotek odvozených od uvedeného α -olefinu a majících změřené limitní viskozitní číslo, které je 1,5- až 10násobkem jejich vypočteného limitního viskozitního čísla získaného výpočtem z distribuce molekulových hmotností, při kterém se v prvním stupni kopolymeruje ethylen s alespoň jedním α -olefinem v alespoň jednom reakčním prostoru v přítomnosti katalytického systému Zieglerova typu při teplotě 30 až 320 °C a tlaku 0,1 až 250 MPa a případně v přítomnosti až 2 % molárních vodíku, vyznačený

tím, že se v druhém stupni uvede do styku kopolymer získaný v prvním stupni s 0,01 až 1 dílem molárním, vztaženo na 1 díl hmotnostní kopolymeru, iniciátoru volných radikálů, zvoleného ze skupiny zahrnující 2,2'-azo-bis(acyloxyalkany), kde acyl obsahuje 2 nebo 3 atomy uhlíku a alkan obsahuje 3 nebo 4 atomy uhlíku, při teplotě 220 až 320 °C po dobu 5 až 200 sekund ve zpracovatelském stroji, přičemž díly molární se mají k dílům hmotnostním jako milimoly ke kilogramům.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako 2,2'-azo-bis(acyloxyalkanu) použije 2,2'-azo-bis-(2-acetoxypropanu).