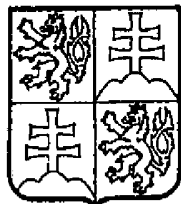


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 02748-91.P

(13) A3

(22) 06.09.91

(32) 07.09.90

(31) 90/21405

(33) IT

(40) 18.03.92

5(51) C 08 F 4/642,
4/44,
4/634,
4/654,
4/02,
10/02,
210/16,
210/18

(71) ECP ENICHEN POLIMERI s.r.l., Milan, IT

(72) Luciani Luciano, Ferrara, IT
Pondrelli Maddalena, Budrio, IT
Invernizzi Renzo, Milan, IT
Borghi Italo, Ferrara, IT

(54) Způsob přípravy pevné složky katalyzátoru pro polymerizaci ethylenů a kopolymerizaci ethylenů s alfa-olefiny a katalyzátor takto získaný

(57) Pevná složka katalyzátoru pro (ko) polymerizaci ethylenů sestává z nosiče z oxidu křemičitého a katalyticky aktivní části, zahrnující titan, hořčík, chlór a také alkoxylové skupiny. Získá se suspendováním aktivovaného oxidu křemičitého v ethanolovém roztoku chloridu hořečnatého, kontaktováním suspenze s alkoholem nebo halogenalkoholem titanu nebo s halogenidem křemíku, odstraněním ethanolu z výsledné suspenze za účelem získání pevné látky, a tím, že se tato pevná látka nechá reagovat s alkylchloridem hlinitým.

Způsob přípravy pevné složky katalyzátoru pro polymerizaci ethylenu a kopolymerizaci ethylenu s alfa-olefiny a katalyzátor takto získaný

PŘÍRODOVĚDŮ A OBJEVY	URÁD VNĚŠNÍCH VĚCÍ	11. IX. 91	42202	42202
		bošnja		

Oblast techniky

Vynález se týká pevné složky katalyzátoru, způsobu jeho přípravy a jeho použití v polymerizaci ethylenu a kopolymerizaci ethylenu s alfa-olefiny.

Stav techniky

Je známo, že ethylen, nebo obecně alfa-olefiny, mohou být polymerizovány při nízkém tlaku při použití katalyzátorů typu Ziegler-Natta. Tyto katalyzátory se obvykle skládají ze sloučeniny prvků z podskupin IV až VI periodické tabulky (sloučeniny přechodových kovů), smíšených s organokovovou sloučeninou, nebo hydridem prvků ve skupinách I až III periodické tabulky.

V oboru jsou také známé katalyzátory, v nichž je sloučení na přechodového kovu fixována na pevný nosič, buď organický nebo anorganický, a někdy je fyzikálně a/nebo chemicky zpracována. Příklady takových pevných nosičů jsou okysličené sloučeniny dvojmocných kovů (jako oxidy, anorganické okysličené soli a karboxylany) nebo hydroxychloridy nebo chloridy dvojmocných kovů. Podle amerického patentového spisu č. 3 642 746 je nosič pro katalyzátor halogenid dvojmocného kovu, zpracovaný donorem elektronu. Podle popisu v americkém patentovém spisu č. 4 421 674 je nosič katalyzátoru pevný, hladký produkt, získaný sušením rozprášením roztoku chloridu hořečnatého v ethanolu. Zejména uvádí patentový spis USA 4 421 674, že mikrokulovité částice pevné látky, jako oxidu křemičitého, mohou být suspendovány v ethanolovém roztoku chloridu hořečnatého, pro získání kuličkovitého nosiče pro katalyzátor, majícího jádro složené z mikrokulovité pevné látky, opatřené bokladem vrstvy aktivovaného chloridu hořečnatého.

Charakteristika vynálezu

Bylo zjištěno, že je možné získat pevné sloučeniny Ziegler-Natta katalyzátorů na nosiči připraveném z mikrokulovitého

oxidu křemičitého a roztoku chloridu hořečnatého v ethanolu, při použití jednoduchého a výhodného postupu, který nejen překonává obtíže a komplikace vyskytující se při sušení rozprášením, ale také získává pevné složky katalyzátorů mající překvapivě zdokonalenou katalytickou aktivitu v (ko)polymerizaci ethylenu.

V souladu s tím se vynález týká způsobu přípravy pevné složky katalyzátoru pro polymerizaci ethylenu a kopolymerizaci ethylenu s alfa-olefiny, sestávající z nosiče z oxidu křemičitého v částicích (50 až 90 hmot. o/o) a katalyticky aktivní části (50 až 10 hmot. o/o) zahrnující titan, hořčík, chlor a také alkoxylové skupiny. Způsob se vyznačuje následujícími fázemi:

(a) připraví se roztok chloridu hořečnatého v ethanolu, (b) impregnuje se aktivovaný oxid křemičitý při použití roztoku připraveného ve fázi (a), a to suspendováním částic oxidu křemičitého v roztoku, (c) k suspenzi (b) se přidá alespoň jedna titanová sloučenina zvolená z alkoholátů a halogenalkoholátů titanu a halogenidu křemičitého, s atomárním poměrem mezi hořčíkem v chloridu hořečnatém a titanem v rozmezí od 2,0/1 až 12,1/1 a poměrem mezi atomy křemíku a aloxylovými skupinami v alkoholátu nebo halogenalkoholátu titanu v rozmezí od 0,1/1 do 4,0/1, (d) vyloučí se ethanol ze získané suspenze odpařením pro získání pevné látky, (e) pevná látka získaná v (d) se nechá reagovat s alkylchloridem hlinitým s atomárním poměrem mezi atomy chloru v alkylchloridu hlinitém a alkoxylovými skupinami v alkoholátu nebo halogenalkoholátu titanu v rozmezí od 0,5/1 do 7,0/1, a (f) získá se pevná složka katalyzátoru.

Roztok chloridu hořečnatého v ethanolu se připravuje ve fázi (a) postupu. Pro tento účel je výhodné použít úplně nebo téměř úplně bezvodý chlorid hořečnatý, přičemž je téměř úplně obsah vody menší než přibližně 5 hmotových procent. Podobně je ethanol s výhodou bezvodý nebo může mít nízký obsah vody který je však menší než přibližně 5 hmot. o/o. Rozpuštění chloridu hořečnatého může probíhat při teplotě místnosti

(20 - 25 °C) nebo při vyšší teplotě pro dosažení bodu zpětného toku ethanolu při atmosférickém tlaku. Výhodná pracovní teplota je přibližně 60 °C při přípravě ethanolových roztoků majících koncentraci chloridu hořečnatého od 1 do 15 o/o hmotnosti.

Ve fázi (b) způsobu podle vynálezu se oxid křemičitý v částicové formě impregnuje při použití roztoku připraveného ve fázi (a) suspendováním částic oxidu křemičitého v roztoku.

Nejvhodnější oxid křemičitý pro tento účel je mikrokulovitý porézní oxid křemičitý mající velikost částic v rozmezí od 10 do 100 mikrometrů, obsah oxidu křemičitého SiO_2 menší než 90 hmot. o/o, povrchovou plochu v rozmezí od 250 do 400 m^2/g , objem pórů v rozmezí od 1,3 do 1,8 ml/g a střední průměr pórů v rozmezí od 20 do 30 nm. Tento oxid křemičitý by měl být podroben aktivačnímu zpracování před tím, než je impregnován, což může být prováděno buď ohříváním oxidu křemičitého v inertní atmosféře při teplotě od okolo 100 °C do okolo 650 °C po dobu od 1 do 20 hodin, nebo uložením oxidu křemičitého do kontaktu s organokovovou sloučeninou, jako je alkyl hořečnatý nebo alkyl hlinitý, jako je butyl hořečnatý, oktyl-magnesium-butyl a triethyl hlinitý, při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, například přibližně 60 °C. Je výhodné, aby oxid křemičitý byl aktivován působením oktyl-magnesium-butylu v množstvích přibližně 10 až 20 hmotových procent oxidu křemičitého.

Impregnace se provádí suspendováním od 10 do 20 hmotových dílů oxidu křemičitého na každých 100 dílů objemu ethanolového roztoku chloridu hořečnatého, a dotyk se udržuje, v případě potřeby za lehkého míchání, při teplotě uvedené z teploty místnosti (20 až 25 °C) na přiměřený bod varu ethanolu, s výhodou na okolo 50 až 65 °C, po dobu do 0,5 do 2,0 hodin.

Podle vynálezu se ve fázi (c) postupu přidává alespoň jedna titanová sloučenina zvolená z alkoxidů a halogenalkoxidů titanu a halogenid křemičitý do suspenze (b), s ato-

márním poměrem mezi hořčíkem ve chloridu hořečnatém a titanu v rozmezí od 2,0/1 do 12,0/1 a poměr mezi atomy křemíku a alkoxylovými skupinami v alkoholátu nebo halogenalkoholátu titanu je v rozmezí od 0,1/1 do 4,0/1.

Titanové sloučeniny, nejvhodnější pro tento účel jsou alkoholáty a chloralkoholáty titanu, obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku v alkoholátové části. Konkrétními příklady těchto sloučenin jsou tetra-n-propylát titanu, tetra-n.butylát titanu, tetra-i-propylát titanu, tetra-i-butylát titanu a odpovídající mono- nebo di-chloralkoholáty titanu. Tyto alkoholáty mohou být míchány s chloridem titaničitým, avšak je výhodné použít směs chloridu titaničitého a alkoholátu titaničitého, zvoleného z výše uvedeného seznamu, s molárním poměrem mezi oběma složkami přibližně 1/3.

Podle vynálezu se přidává k suspenzi fáze (b) halogenid křemíku, volený mezi chloridy křemičitými a halogensilany. Konkrétními příklady těchto sloučenin jsou chlorid křemičitý trichlorsilan, vinyltrichlorsilan, trichlorethoxy-silan, chlorethyl-trichlorsilan. Pro tento účel je možno považovat chlorid křemičitý jako nejvýhodnější.

Ve fázi (c) postupu je výhodné pracovat s atomárním poměrem mezi hořčíkem a titanem od 3,5/1 do 8,5/1 a s poměrem mezi křemíkovými atomy a alkoxylovými skupinami od 0,5/1 do 4,0/1.

Podle obzvláštní aplikace vynálezu by se měla přidávat k suspenzi (b) sloučenina zirkonu nebo hafnia, zvolená z halogenidů, obzvláště tetrachloridů, alkoholátů, halogenalkoholátů, obzvláště chloralkoholátů, a to v takových množstvích, že mají atomární poměr mezi titanem a zirkonem nebo hafniem od 0,5/1 do 2,0/1. Tímto způsobem se získá pevná složka katalyzátoru, která se hodí polymerizaci ethylu při získávání polymerů s širokým rozdělením molekulové váhy.

Ve fázi (c) postupu není předepisováno konkrétní pořadí pro přidávání sloučenin titanu, křemíku a eventuelně zirkonu nebo hafnia. Toto přivádění se však provádí a výsledná sus-

penze se udržuje při teplotě od teploty místnosti (20 - 25 °C) do přibližně 100 °C po dobu od okolo 0,5 do 3 hodin, s výhodou při teplotě okolo 60 °C po dobu přibližně 1 hodinu.

Ve fázi (d) postupu se ethanol odstraňuje ze suspenze získané ve fázi (c) odpařováním. Odpařování by se mělo provádět destilací ethanolu při atmosférickém tlaku nebo při sníženém tlaku a konečně sušením pevné složky po dobu 0,5 až 2 hodiny při teplotě přibližně 120 °C při tlaku 5 - 10 mm Hg (666,6 - 1333 Pa).

Ve fázi (e) postupu se pevná složka získaná ve fázi (d) nechá reagovat s alkylchloridem hlinitým, s atomárním poměrem mezi atomy chloru v alkylchloridu hlinitém, a alkoxylovými skupinami alkoholátu nebo halogenalkoholátu titanu v rozmezí od 0,5/1 do 7,0/1.

Konkrétněji je ve fázi (e) pevná složka suspendována v inertním kapalném uhlovodíku, jako je hexan nebo heptan, a uvádí se do kontaktu s alkylchloridem hlinitým, všeobecně voleným ze skupiny tvořené diethylchloridem hlinitým, ethylchloridem hlinitým, diizobutylchloridem hlinitým a izobutyl-dichloridem hlinitým, rozpuštěným ve výše uvedeném uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v jiném uhlovodíkovém rozpouštědle. Proces se provádí při teplotě v rozmezí od 10 do 100 °C po dobu, která v závislosti na zvolené pracovní teplotě se může pohybovat od 10 minut do 24 hodin, pro získání atomárního poměru mezi chlorem a titanem v pevné složce od 10/1 do 40/1. Výhodná pracovní teplota je od 10 minut do 1 hodiny, pro získání atomárního poměru mezi chlorem a titanem v pevné složce od 12/1 do 36/1. Toto zpracování má účinek v tom, že se zvýší obsah chloru v pevné složce katalyzátoru se současnou redukcí, buď částečnou nebo úplnou, titanu ze čtyřmocného stavu do trojmocného stavu a s částečným nebo úplným vyloučením přítomných alkoxylových skupin.

Na konci zpracování se pevná složka katalyzátoru získává ve fázi (f), promývá se kapalným alifatickým uhlovodíkovým rozpouštědlem, jako je hexan nebo heptan, až jsou z pro-

mývací kapaliny odstraněny chloridy, a nakonec se suší.

Pevná složka katalyzátoru podle vynálezu se skládá z nosiče z oxidu křemičitého ve formě částic (50 až 90 hmotnostních o/o) a katalyticky aktivní části (50 až 10 hmot. o/o) zahrnující titan, hořčík a chlor, a také alkoxylové skupiny, s následujícími atomárními poměry: Mg/Ti od 2,0/1 do 12,0/1, Cl/Ti od 10/1 do 40/1, alkoxylové skupiny/Ti od 0/1 do 20/1. Tyto alkoxylové skupiny zahrnují ethoxylové skupiny pocházející z ethanolu a alkoxylové skupiny pocházející z použitého alkoholátu titanu. Množství titanu ve složce katalyzátoru se obvykle pohybuje od 0,5 do 5,0 hmot. o/o. Pevná složka katalyzátoru se s výhodou skládá z nosiče na bázi oxidu křemičitého v částicích (55 až 80 hmot. o/o), obsahujících titan, hořčík, chlor a alkoxylové skupiny, s následujícími atomárními poměry:

Mg/Ti od 3,5/1 do 8,5/1, Cl/Ti od 12/1 do 36/1, alkoxylové skupiny /Ti od 2/1 do 10/1. V této složce katalyzátorů se množství titanu obvykle pohybuje od 0,8 do 2,0 hmot. o/o.

Je-li v pevné složce katalyzátorů přítomen zirkon nebo hafnium, atomární poměr mezi titanem a zirkonem nebo hafniem bude v rozmezí od 0,5/1 do 2,0/1.

Vynález se také týká katalyzátoru pro (ko)polymerizaci ethylenu, sestávajícího z výše uvedené složky katalyzátoru, kombinované s organokovovou sloučeninou hliníku (ko-katalyzátor), zvolenou z trialkyl- nebo alkylhalogenidů hlinitých (zejména chloridů), obsahujících od 1 do 5 atomů uhlíku v alkylové sekci. Mezi těmito látkami jsou nejvýhodnější trialkylhalogenidy s 2 až 4 atomy uhlíku v alkylové sekci, jako je triethylhalogenid hlinitý, tributylhalogenid hlinitý a triizobutyl hlinitý. Katalyzátor podle vynálezu má atomární poměr mezi hliníkem (v ko-katalyzátoru) a titanem (v pevné složce katalyzátoru), který se obvykle pohybuje v rozmezí od 20:1 do 250:1, s výhodou od 100:1 do 200:1.

Tento katalyzátor je mimořádně aktivní v postupech pro polymerizaci ethylenu a kopolymerizaci ethylenu s alfa-olefiny.

Použití halogenidu křemičitého, za podmínek popsaných výše, je podstatné pro dosažení této aktivity, jak může být patrné z následujících experimentálních příkladů. Zejména se prokázalo, že halogenid křemičitý činí pevné složky katalyzátoru vysoce aktivní i v případě vysokého obsahu alkoxylových skupin a také v případě pevných složek katalyzátorů obsahujících zirkon nebo hafnium přídatně k titanu.

Katalyzátor podle vynálezu může být použit v polymerizačním procesu prováděném pomocí suspenzní techniky v inertním rozpouštědle nebo při použití metody plynné fáze, ve fluidizovaném nebo promíchaném loži. Alfa-olefiny, které mohou být kopolymerizovány, jsou všeobecně ty, které obsahují od 3 do 10 atomů uhlíku, s výhodou od 4 do 6 atomů uhlíku, jako je buten-1, hexen-1 a 4-methylpenten-1. Obecné podmínky polymerizace jsou: teplota od 50 do 100 °C, celkový tlak od 5 do 40 barů, s poměrem mezi částečnými tlaky vodíku a ethylenu od 0 do 10. V každém případě dochází k vysoké produktivitě olefinového polymeru a polymer takto získaný má výborné rheologické vlastnosti a zejména je ve formě nedrobivých granulí a bez jemných částic.

Provedení vynálezu

V experimentálních příkladech, které následují a které jsou určeny pro poskytnutí lepší ilustrace vynálezu, se použije mikrokulovitého nosiče na bázi oxidu křemičitého, majícího velikost částic v rozmezí od 20 do 60 mikrometrů, a obsah oxidu křemičitého větší než 99 hmot. o/o, povrchovou plochu 320 m²/g, objem pórů 1,65 ml/g a průměrný průměr pórů 25 - 26 nm.

PŘÍKLAD 1 (srovnávací)

4,5 g (47,3 mol) bezvodého chloridu hořečnatého a 100 ml čistého ethanolu zbaveného vody na hliníku se naplní do 250 ml láhve s refluxním chladičem, mechanickým míchačem a teploměrem. Směs se zahřívá na 60 °C po dobu 30 minut, aby se umožnilo

úplného rozpuštění chloridu hořečnatého.

15 g mikrokulovitého oxidu křemičitého, před tím aktivovaného dotykem po dobu 30 minut při teplotě 60 °C roztokem obsahujícím 17 ml 20 hmot o/o oktyl-magnesium-butylu v heptanu a 150 ml n-hexanu, se suspendují v takto získaném roztoku. Suspenze se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 30 minut.

2,4 g (7,05 mmol) tetrabutylátu titanu a 0,445 g (2,35 mmol) chloridu titaničitého se přidá do suspenze a kontakt se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny.

Po té se provádí sušení odpařováním rozpouštědla a získaná pevná složka se zahřívá ve vakuu (5 - 10 mm Hg, tj. 666 až 1333 Pa) při teplotě 120 °C po dobu 1 hodiny.

12 g takto získané pevné složky se suspenduje ve 40 ml bezvodého n-hexanu a 9,6 ml roztoku 50 o/o hmot. procent ethylchloridu hlinitého (3,23 g, 13,03 mmol) v n-dekanu se přidá k výsledné suspenzi. Udržuje se kontakt po dobu 15 minut při teplotě 25 °C. Pevná složka se po té získá filtrací, promyje se bezvodým n-hexanem, až byly odstraněny z promývací kapaliny všechny chloridy, a konečně se suší odpařením rozpouštědla.

Získá se tak přibližně 10 g pevné složky katalyzátoru v pevné granulární formě, obsahující 58 hmot. o/o oxidu křemičitého a mající poměr Mg:Ti:Cl:alkoxylové skupiny 1,2:1,0:16,6:9,4.

Pevná složka katalyzátoru připraveného výše uvedeným způsobem se použije v pokudu polymerizace ethylenu. Konkrétněji se polymerizace provádí v 5 litrovém autoklávu obsahujícím 2 litry n-hexanu. Postup se provádí při tlaku 1,5 MPa za přítomnosti vodíku, s poměrem mezi tlakem vodíku a ethylenu 0,47/1, při teplotě 90 °C a po dobu 2 hodin, při použití 100 mg pevné složky katalyzátoru a triethylu hlinitého jako ko-katalyzátoru, s atomárním poměrem mezi hliníkem v ko-katalyzátoru a titanem v pevné složce katalyzátoru 190/1.

Získá se tak výtěžek rovný 2,4 kg polyethylenu na gram

pevné složky katalyzátoru a polyethylen má následující vlastnosti:

- měrná hmotnost 0,9595 g/ml
(ASTM D-1505)
- MFI (2,16 kg(: 1,38 g/10⁵
(index tavného toku - ASTM D-1238)
- sypná měrná hmotnost 0,315 g/ml
(ASTM D-1895)
- MFR 30,0
(MFR = poměr indexů tavného toku, definovaný jako MFI (21,6 kg)/MFI (2,16 kg)).

Polyethylen je v granulární formě s následujícím rozdělením velikosti částic v μm :

> 2000	0,1
2000 < > 1000	6,9
1000 < > 500	77,0
500 < > 250	14,0
< 250	2,0

PŘÍKLAD 2 (srovnávací)

4,5 g (47,3 mmol) bezvodého chloridu hořečnatého a 100 ml čistého ethanolu zbaveného vody na hliníku se naplní v dusíkové atmosféře do 250 ml-ové láhve opatřené refluxním chladičem, mechanickým míchadlem a teploměrem. Směs se zahřívá na 60 °C po dobu 30 minut, aby se umožnilo úplné rozpuštění chloridu hořečnatého.

15 g mikrokulovitého oxidu křemičitého, před tím aktivovaného kontaktem po dobu 30 minut při teplotě 60 °C a roztokem obsahujícím 17 ml 20 hmot. o/o oktyl-magnesium-butylu v heptanu a 150 ml n-hexanu, se suspenduje v takto získaném roztoku. Suspenze je udržována při teplotě 60 °C po dobu 30 minut.

Po té se přidá do suspenze 2,4 g (7,05 mmol) tetrabutylátu titanu a 0,445 g (2,35 mmol) chloridu titaničitého a

kontakt se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny.

Po té se provádí sušení odpařováním rozpouštědla a získá se pevná složka, která se zahřívá ve vakuu (5 - 10 mm Hg, tj. 666 - 1333 Pa) na teplotu 120 °C po dobu 1 hodiny.

12 g takto získané pevné složky se suspenduje ve 40 ml bezvodého n-hexanu a 19,2 ml roztoku 40 hmot. o/o ethylchloridu hlinitého v n-dekánu (6,45 g, 26,06 mmol) se přidá do výsledné suspenze. Kontakt se udržuje po dobu 1 hodiny při teplotě 65 °C. Pevná složka se potom získává filtrací, promyje se bezvodým n-hexanem, až všechny chloridy v promývací kapalině jsou odstraněny, a konečně se suší odpařováním rozpouštědla.

Získá se tak přibližně 10 g pevné složky katalyzátorů, v pevné granulární formě, obsahující 56 o/o hmot. oxidu křemičitého a mající poměr Mg:Ti:Cl:alkoxylové skupiny 6,3:1,0:18,9:6,0.

Pevné složky katalyzátoru připravené výše uvedeným způsobem se použije ve zkoušce pro polymerizaci ethylenu. Konkrétněji se polymerizace provádí v 5 litrovém autoklávu obsahujícím 2 litry n-hexanu. Proces se provádí při tlaku 1,5 MPa, v přítomnosti vodíku, s poměrem mezi tlakem vodíku a ethylenu 0,47/1, při teplotě 90 °C po dobu 2 hodin, při použití 100 mg pevné složky katalyzátorů a triethylu hlinitého jako ko-katalyzátoru, s atomárním poměrem mezi hliníkem v ko-katalyzátoru a titanem v pevné složce katalyzátoru 180/1.

Získá se výtěžek rovný 4,2 kg polyethylenu na gram pevné složky katalyzátoru a polyethylen má následující vlastnosti:

- měrná hmotnost: 0,9606 g/ml
- MFI (2,16 kg): 2,16 g/10⁵
- sypná měrná hmotnost: 0,30 g/ml
- MFR: 31

Polyethylen je v granulární formě s následujícím rozložením velikostí částic v um:

>2000	8,4
2000 < >1000	19,9
1000 < >500	63,7
500 < >250	6,9
< 250	1,1

PŘÍKLAD 3

4,5 g (47,3 mmol) bezvodého chloridu hořečnatého a 100 ml čistého ethanolu zbaveného vody na hliníku se plní v dusíkové atmosféře do 250 ml-ové láhve vybavené refluxním chladičem, mechanickým míchadlem a teploměrem. Směs se zahřívá na 60 °C po dobu 30 minut, aby se umožnilo úplné rozpuštění chloridu hořečnatého.

15 g mikrokulovitého oxidu křemičitého, před tím aktivovaného dotykem po dobu 30 minut při teplotě 60 °C s roztokem obsahujícím 17 ml roztoku 20 hmot. o/o butyloktylu hořečnatého v neptanu a 150 ml n-hexanu, se suspenduje v takto získaném roztoku. Suspenze se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 30 minut.

2,4 g (7,05 mmol) tetrabutylátu titanu, 0,445 g (2,35 mmol) chloridu titaničitého a 3,3 ml (4,84 g, 28,52 mmol) chloridu křemičitého se potom přidá do suspenze a kontakt se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny.

Po té se provádí sušení odpařováním rozpouštědla a získá se pevná složka, která se zahřívá ve vakuu (5 - 10 mmHg, tj. 666 až 1333 Pa) na teplotu 120 °C po dobu 1 hodinu.

13,5 g takto získané pevné složky se suspenduje v 50 ml bezvodého hexanu a 12,7 ml roztoku 40 hmot. o/o ethylchloridu hlinitého v n-dekanu (4,03 g, 16,29 mmol) se přidá do výsledné suspenze. Udržuje se kontakt po dobu 15 minut při teplotě 25 °C. Po té se znovu získá pevná složka filtrací, promyje se bezvodým n-hexanem, až se odstraní z promývací kapaliny všechny chloridy, a nakonec se suší odpařováním rozpouštědla.

Získá se tak 12 g pevné složky katalyzátoru v pevné gra-

nulární formě, obsahující 62 hmot. o/o oxidu křemičitého a majícího poměr Mg:Ti:Cl:alkoxylové skupiny 7,2:1,0:18,9:5,4.

Pevná složka katalyzátoru připraveného výše uvedeným způsobem se použije v pokusu pro polymerizaci ethylenu. Konkrétněji se polymerizace provádí v 5 litrovém autoklávu obsahujícím 2 litry n-hexanu. Proces probíhá při tlaku 1,5 MPa, za přítomnosti vodíku, s poměrem mezi tlakem vodíku a tlakem ethylenu 0,47/1, při teplotě 90 °C, po dobu 2 hodin, při použití 50 mg pevné složky katalyzátoru a triethylu hlinitého jako ko-katalyzátoru, s atomárním poměrem mezi hliníkem v ko-katalyzátoru a titanem v pevné složce katalyzátorů rovným 200/1.

Získá se výtěžek rovný 10,4 kg polyethylenu na gram pevné složky katalyzátoru a polyethylen má následující vlastnosti:

- měrná hmotnost:	0,9589 g/ml
- MFI (2,16 kg):	2,2 g/10 ⁻²
- sypná měrná hmotnost:	0,28 g/ml
- MFR:	29,9

Polyethylen je v granulární formě s následujícím rozdělením velikostí částic v um:

> 2000	4,1
2000 < > 1000	31,2
1000 < > 500	52,2
500 < > 250	8,1
< 250	4,4

PŘÍKLAD 4 (srovnávací)

4,5 g (47,3 mmol) bezvodého chloridu hořečnatého a 100 ml čistého ethanolu, zbaveného vody na hliníku, se naplní v dusíkové atmosféře do 250 ml-ové láhve opatřené refluxním chladičem, mechanickým míchadlem a terploměrem. Směs se zahřívá na teplotu 60 °C po dobu 30 minut, aby se umožnilo úplné rozpuštění chloridu hořečnatého.

15 g mikrokulovitého oxidu křemičitého, před tím aktivovaného dotykem po dobu 30 minut při teplotě 60 °C s roztokem

obsahujícím 17 ml roztoku 20 hmot. o/o butyloktylu hořečnatého v heptanu a 150 ml n-hexanu, se suspenduje v takto získaném roztoku. Suspenze se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 30 minut.

3,2 g (9,40 mmol) tetrabutylátu titanu a 3,60 g (9,38 mmol) tetrabutylátu zirkonu se potom přidá do suspenze a udržuje se kontakt při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny.

Po té se provádí sušení odpařováním rozpouštědla a získá se pevná složka, která se zahřívá ve vakuu (5 - 10 mm Hg, tj. 666 - 1333 Pa) při teplotě 120 °C po dobu 1 hodiny.

11 g pevné složky, takto získané, se suspenduje ve 100 ml bezvodého n-hexanu a 30 ml roztoku 40,5 hmot o/o izobutyldi-chloridu hlinitého v n-hexanu (9,72 g, 62,7 mmol) se přidá do výsledné suspenze. Kontakt se udržuje po dobu 1 hodiny při teplotě 65 °C. Pevná složka se potom získá filtrací, promyje se bezvodým n-hexanem, až jsou odstraněny všechny chloridy v promývací kapalině, a konečně se suší odpařením rozpouštědla.

Získá se tak 10 g pevné složky katalyzátoru v pevné granulární formě, obsahující 53,5 hmot. o/o oxidu křemičitého a mající poměr Mg:Ti:Zr:Cl:alkoxylové skupiny 6,5:1,0:1,0:24:8:4,1.

Pevná složka katalyzátoru, připravená výše uvedeným způsobem, se použije v pokusu pro polymerizaci ethylenu. Konkrétněji se polymerizace provádí v 5 litrovém autoklávu obsahujícím 2 litry n-hexanu. Proces se provádí při tlaku 1,5 MPa za přítomnosti vodíku, s poměrem mezi tlakem vodíku a tlakem ethylenu 0,47/1, při teplotě 90 °C, po dobu 2 hodin, při použití 150 mg pevné složky katalyzátoru a triethylu hlinitého jako ko-katalyzátoru, s atomárním poměrem mezi hliníkem v ko-katalyzátoru a titanem v pevné složce katalyzátoru rovném 140/1.

Získá se výtěžek 4,1 kg polyethylenu na gram pevné složky katalyzátoru a polyethylen má následující vlastnosti:

- měrná hmotnost:	0,9636 g/ml
- MFI (2,16 kg):	2,9 g/10 ⁵
- sypná měrná hmotnost	0,30 g/ml
- MFR:	37,8

Polyethylen je v granulární formě s následujícím rozdělením velikosti částic v μm :

> 2000	0,1
2000 < > 1000	26,7
1000 < > 500	64,7
500 < > 250	7,4
< 250	1,1

PŘÍKLAD 5

4,5 g (47,3 mmol) bezvodého chloridu hořečnatého a 1000 ml čistého ethanolu zbaveného vody na hliníku se plní v dusíkové atmosféře do 250 ml-vé láhve opatřené refluxním chladičem, mechanickým míchadlem a teploměrem. Směs se zahřívá na 60 °C po dobu 30 minut, aby se umožnilo úplné rozpuštění chloridu hořečnatého.

15 g mikrokulovitého oxidu křemičitého, před tím aktivovaného kontaktnem po dobu 30 minut při teplotě 60 °C s roztokem obsahujícím 17 ml roztoku 20 o/o hmot. butyloktylu hořečnatého v heptanu a 150 ml n-hexanu, se suspenduje v takto získaném roztoku. Suspenze se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 30 minut.

Po té se přidá do suspenze 3,2 g (9,4 mmol) tetrabutylátu titanu, 3,6 g (9,38 mmol) tetrabutylátu zirkonu a 8,0 ml (11,74 g, 69,13 ml) chloridu křemičitého a kontakt se udržuje při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny.

Po té se provádí sušení odpařením rozpouštědla a získá se pevná složka, která se zahřívá ve vakuu (5 - 10 mm Hg, tj. 666 až 1333 Pa) při teplotě 120 °C po dobu 1 hodiny.

18,6 g takto získané pevné složky se suspenduje v 100 ml

bezvodého n-hexanu a 37 ml roztoku. 40,5 hmot. o/o izobutyl-dichloridu hlinitého v n-hexanu (11,9 g, 77,34 mmol) se přidá do výsledné suspenze. Udržuje se dotyk po dobu 1 hodiny při teplotě 65 °C. Pevná složka se získá filtrací, promývá se bezvodým n-hexanem, až byly odstraněny všechny chloridy v promývací kapalině, a konečně se suší odpařováním rozpouštědla.

Takto se získá přibližně 17 g pevné složky katalyzátoru v pevné granulární formě, obsahujícího 50 hmot. o/o křemíku a majícího poměr Mg:Ti:Zr:Cl:alkoxylové skupiny 8,2:10:1,0:36,2:17,1.

Pevné složky katalyzátoru, připravené výše uvedeným způsobem, se použije v pokusu pro polymerizaci ethylenu. Konkrétněji se polymerizace provádí v 5 litrovém autoklávu obsahujícím 2 litry n-hexanu. Proces se provádí při tlaku 1,5 MPa, v přítomnosti vodíku, s poměrem mezi tlakem vodíku a tlakem ethylenu 0,47/1, při teplotě 90 °C, po dobu 2 hodin, při použití 50 mg pevné složky katalyzátor a triethylu hlinitého jako ko-katalyzátoru, s atomárním poměrem mezi hliníkem, v ko-katalyzátoru a titanem v pevné složce katalyzátoru rovným 200/1.

Získá se výtěžek rovný 11 kg polyethylenu na gram pevné složky katalyzátoru a polyethylen má následující vlastnosti:

- měrná hmotnost	0,9591 g/ml
- MFI (2,16 kg):	1,22 g/10 ⁵
- sypná měrná hmotnost:	0,23 g/ml
- MFR:	35,1

Polyethylen je v granulární formě a má následující rozdělení velikostí částic v um:

>2000	6,6
2000 < >1000	40,0
1000 < >500	42,7
500 < >250	8,4
< 250	2,3

tyl hořečnatý, butyloktylhořečnatý a triethyl hlinitý, při teplotě místnosti nebo vyšších teplotách, s výhodou přibližně 60 °C.

4. Způsob podle nároku 3 vyznačený tím, že ve výše uvedené fázi (b) se od 10 do 20 hmotových dílů oxidu křemičitého na každých 100 objemových dílů ethanolového roztoku chloridu hořečnatého suspenduje a kontakt se udržuje při teplotě, která je uvedena z teploty místnosti (20 - 25 °C) k přibližně bodu varu ethanolu, s výhodou okolo 50 - 65 °C, po dobu 0,5 až 2,0 hodiny.

5. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že titanové sloučeniny použité ve fázi (c) jsou alkoholáty a chloralkoholáty titanu, obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku v alkoholátové části, s výhodou tetra-n-propylát titanu, tetra-n-butylát titanu, tetra-i-propylát titanu, tetra-i-butylát titanu a odpovídající mono- nebo di-chloralkoholáty titanu.

6. Způsob podle nároku 5 vyznačený tím, že se použije směs chloridu titaničitého a tetraalkoholátu titanu s molárním poměrem mezi nimi přibližně 1/3.

7. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že halogenid křemíku ve fázi (c) se zvolí z halogenidů křemičitých a halogenových silanů, s výhodou chlorodu křemičitého, trichlorsilanu, vinyltrichlorsilanu, trichlorethoxysilanu a chloethyltrichlorsilanu.

8. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že fáze (c) způsobu se provádí s atomárním poměrem mezi hořčíkem a titanem od 3,5/1 do 8,5/1 a s poměrem mezi křemíkovými atomy a alkoxylovými skupinami od 0,5/1 do 2,0/1.

9. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že se ve fázi (c) přidává sloučenina zirkonu nebo hafnia, zvolená z halogenidů, s výhodou tetrachloridů, alkoholátů a halogenalkoholátů, s výhodou chloralkoholátů, v takovém množství, že se získá atomární poměr mezi titanem a zirkonem nebo hafniem od 0,5/1 do 2,0/1.

10. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že pracovní

teplota ve fázi (c) je v rozmezí od teploty místnosti (20 - 25 °C) do přibližně 100 °C, po dobu od 0,5 do 3 hodin, s výhodou při teplotě přibližně 60 °C po dobu okolo 1 hodiny.

11. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že ve fázi (d) způsobu se ethanol vyloučí pomocí odpaření prováděného při atmosférickém tlaku nebo při sníženém tlaku a pevná složka se suší po dobu 0,5 až 2 hodiny při teplotě přibližně 120 °C při tlaku 5 až 10 mm Hg (666 až 1333 Pa).

12. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že ve fázi (e) způsobu se pevná složka nechá reagovat s alkylchloridem hlinitým, a atomárním poměrem mezi atomy chloru v alkylchloridu hlinitém alkoxylovými skupinami alkoholátu nebo halogenalkoholátu titanu v rozmezí od 0,5/1 do 7,0/1, přičemž se pracuje v inertní uhlovodíkové kapalitě při teplotě od 10 do 100 °C po dobu od 10 minut do 24 hodin.

13. Způsob podle nároku 12 vyznačený tím, že alkylchlorid hlinitý se volí z diethylchloridu hlinitého, ethylchlorodu hlinitého, diizobutylchloridu hlinitého a izobutyldi-chlorodu hlinitého, přičemž se pracuje při teplotě od 20 do 90 °C po dobu od 10 minut do 1 hodiny.

14. Pevná složka katalyzátoru získaná způsobem podle bodů 1 až 13, s 50 až 90 hmot. o/o oxidu křemičitého a 50 až 10 hmot. o/o katalyticky aktivní části zahrnující titan, hořčík a chlor, a také alkoxylové skupiny s následujícími atomárními poměry: Mg/Ti od 2,0/1 do 12,0/1, Cl/Ti od 10/1 do 40/1, alkoxylové skupiny/Ti od 0,5 do 5,0 hmot. o/o, vzhledem k hmotnosti výše uvedené pevné složky.

15. Pevná složka katalyzátoru podle nároku 14 vyznačená tím, že obsahuje od 55 do 80 hmot. o/o oxidu křemičitého a od 45 do 20 o/o katalyticky aktivní části, zahrnující titan, hořčík, chlor a alkoxylové skupiny, s následujícími atomárními poměry: Mg/Ti od 3,5/1 do 8,5/1, Cl/Ti od 12/1 do 36/1, alkoxylové skupiny/Ti od 2/1 do 10/1 a s obsahem titanu od 0,8 do 2,0 hmotových o/o, s ohledem na hmotnost výše uvedené pevné složky.

16. Pevná složka katalyzátoru podle nároku 14 nebo 15 vyznačená tím, že obsahuje přídavek zirkonu nebo hafnia s atomárním poměrem mezi titanem a zirkonem nebo hafniem od 0,5/1 do 2,0/1.

17. Katalyzátor pro polymerizaci ethylenu nebo pro polymerizaci ethylenu s alfa-olefiny, sestávající z pevné složky katalyzátoru podle kteréhokoli z předchozích nároků a organokovové sloučeniny hliníku, zvolené z trialkylů hlinitých a alkylchloridů hlinitých, obsahující od 1 do 5, s výhodou od 2 do 4 atomů uhlíku v alkylové sekci, s atomárním poměrem mezi hliníkem, organokovovou sloučeninou hliníku a titanu v pevné složce katalyzátoru od 20:1 do 250:1, s výhodou od 100:1 do 200:1.

18. Způsob polymerizace ethylenu nebo kopolymerizace ethylenu s alfaolefiny, vyznačený tím, že se použije katalyzátoru podle nároku 17.

JUDr. Otakar ŠVORČÍK
advokát