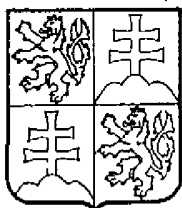


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 01007-91.0

(13) A3

5(51) C 08 F 4/642,
4/69,
3/34,
10/02

(22) 10.04.91

(32) 11.04.90

(31) 90/9001916

(33) FR

(40) 12.11.91

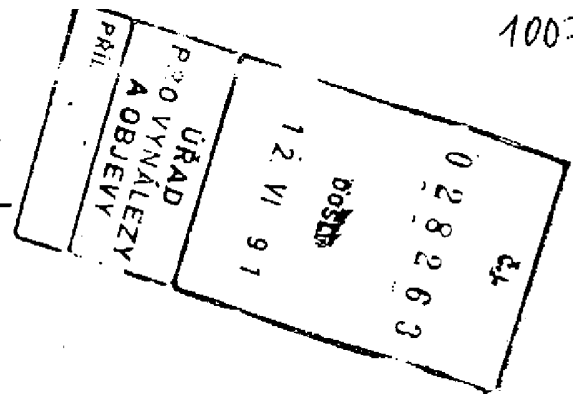
(71) BP Chemicals Limited, London, GB

(72) Daire Erick, Châteauneuf Les Mart., FR
Speakman John Gabriel, Sausset les Pins, FR

(54) Prepolymer alfa-olefinů, způsob jeho přípravy
a způsob polymerace olefinů v plynné fázi

(57) Uvedením antistatického prostředku do styku s
katalyzátorem na bázi přechodového kovu,
například titanu, vanadu, hafnia, zirkonia nebo
chromu, a organokovovou sloučeninou kovu skupiny
II nebo III před a/nebo během předpolymerace se
získá prepolymer, vhodný pro polymeraci
alfa-olefinů v plynné fázi v reaktoru s fluidním
ložem, popřípadě pro jejich kopolymeraci s
jinými alfa-olefiny, jako je kopolymerace
ethylenu s 1-butenem.

1007-91



Prepolymer alfa-olefinu, způsob jeho přípravy a způsob polymerace olefinů v plynné fázi

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu polymerace alfa-olefinů v plynné fázi, který zahrnuje předpolymerační stupeň a použití prepolymeru alfa-olefinu. Způsob podle vynálezu je vhodný zvláště pro polymeraci v plynné fázi s použitím ethylenu, propylenu nebo 1-butenu nebo jejich vzájemných směsí a/nebo popřípadě směsí s dalšími alfa-olefiny, jako je 1-hexen, 1-okten nebo 4-methyl-1-penten.

Dosavadní stav techniky

Je známo polymerovat jeden nebo více alfa-olefinů z reakční plynné směsi, obsahující příslušný alfa-olefin nebo alfa-olefiny, v reaktoru s fluidním ložem, kde se vznikající polymerní částice udržují ve fluidním stavu pomocí reakční plynné směsi, stoupající směrem vzhůru. Plynná směs, opouštějící horní část reaktoru s fluidním ložem, je recyklována do jeho spodní části prostřednictvím recyklačního potrubí a kompresoru. Během tohoto recyklování se plynná směs nejčastěji chladí pomocí tepelného výměníku, kde se odvádí teplo, vzniklé během polymerační reakce, a tak se udržuje konstantní polymerační teplota ve fluidním loži.

Je známo provádět polymerační reakci s použitím práškového prepolymeru, připraveného předem během předpolymeračního stupně, s pomocí katalytického systému Ziegler-Nattova typu, tvořeného pevným katalyzátorem na bázi přechodového kovu a kokatalyzátorem, obsahujícím organokovovou sloučeninu. Práškový prepolymer může být připraven rovněž pomocí vysoce aktivního katalyzátoru, obsahujícího oxid chromu, nanesený na granulovaném nosiči na bázi žeruvzdorného oxidu a aktivovaný

působením tepla. Při provádění tohoto procesu je však možno pozorovat, že částice polymeru ulpívají na stěně reaktoru a tvoří na ní film. Tento jev je zvláště nevýhodný vzhledem ke skutečnosti, že se tyto filmy mohou náhle odloučit od stěny reaktoru, spadnout do lože a způsobit poruchy chodu polymeračního reaktoru. Kromě toho práškový prepolymer může mít relativně střední sypkost, která znesnadňuje jeho uvádění do polymeračního reaktoru pro plynnou fázi. Rušivé následky nepravidelného přísunu katalyzátoru nebo prepolymeru do polymeračního reaktoru pro plynnou fázi, zejména nebezpečí vzniku horkých místních aglomerátů roztaveného polymeru ve fluidním loži, jsou obecně známy.

Evropská patentová přihláška EP-A-0 232 701 popisuje způsob, který umožňuje vyrábět polymery ethylenu v plynné fázi v reaktoru s použitím katalyzátoru Ziegler-Nattova typu, kokatalyzátoru a antistatického prostředku, které jsou do reaktoru přiváděny nezájem odděleně za současné kontroly přísunu jednotlivých složek. Antistatický prostředek, přiváděný do reaktoru ve formě roztoku v oleji na bázi parafinů, se navíc obtížně disperguje v loži, a jeho účinnost je tím zeslabena. Proces může dále zahrnovat stupeň ošetření reaktoru antistatickým prostředkem před přivedením katalyzátoru do reaktoru a před zahájením reakce. Tento předběžný stupeň odpovídajícím způsobem zkracuje dobu, určenou pro výrobu polyethylenu.

Nyní byl nalezen způsob /ko/polymerace alfa-olefinů, který se provádí v polymeračním reaktoru v plynné fázi a který umožňuje zejména zabránit vzniku filmů polymeru bez výše uvedených nevýhod. Při tomto způsobu se konkrétně používá katalyzátor, organokovové sloučenina a antistatický prostředek, které se do reaktoru přivádějí společně v jednom proudě. Kromě toho se používají prepolyмеры, které mají výbornou sypkost.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob /ko/polymerace jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi s pomocí prepolymeru, obsahujícího katalyzátor na bázi přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků, a organokovovou sloučeninu kovu ze skupiny II nebo III periodické soustavy prvků, přičemž tento prepolymer se získává v průběhu předpolymerace, prováděné před /ko/polymerací stykem uvedeného katalyzátoru s jedním nebo více alfa-olefiny a s uvedenou organokovovou sloučeninou, jehož podstata spočívá v tom, že prepolymer, přiváděný do /ko/polymeračního reaktoru pro plynnou fázi, obsahuje antistatický prostředek.

Podle vynálezu je nezbytné, aby /ko/polymerace alfa-olefinů v plynné fázi byla prováděna pomocí prepolymeru, obsahujícího současně alespoň jeden antistatický prostředek a alespoň jednu organokovovou sloučeninu. Bylo zjištěno, že takový prepolymer je nejen vysoce účinný při /ko/polymeraci alfa-olefinů v plynné fázi, ale také umožňuje výrobu práškových polyolefinů se sníženým množstvím filmů a aglomerátů. Vynález je založen na překvapivém objevu, že katalytická účinnost prepolymeru není podstatně snížena a může být dokonce významně zvýšena, jestliže prepolymer obsahuje antistatický prostředek a organokovovou sloučeninu. Zvýšení katalytické aktivity lze zejména pozorovat, *když* antistatický prostředek *obsahuje* alespoň jednu kovovou sůl organické karboxylové kyseliny, jako je mastná karboxylová kyselina, například s 8 až 30 uhlíkovými atomy, přičemž tato sůl má obvykle molekulovou hmotnost 150 až 1200 a kovem je obvykle alkalický kov, kov alkalických zemin, Cu, Zn, Cd, Al, Pb, Cr, Mo nebo Mn, nebo kovovou sůl, například Cr sůl C₁₀-C₂₀ alkyl- nebo alkenyl-substituované aromatické karboxylové kyseliny, nebo Cr sůl N-alkyl- nebo N-alkenylsalicylové kyseliny nebo Cr sůl stearylantilanilové kyseliny, nebo sůl alkalického kovu nebo ko-

vu alkalických zemin, například Na, K nebo Ca, alkykarboxylátem substituované sulfonové kyseliny, například dialkylsulfosukcinát vápenatý. Antistatický prostředek může fyzikálně interagovat s prepolymérem nebo chemicky nebo fyzikálně interagovat s organokovovou sloučeninou nebo katalyzátorem.

Podle vynálezu je antistatický prostředek, přítomný v prepolyméru, tvořen směsí, produktem nebo sloučeninou, která je schopna omezovat výskyt jevů, spojených se statickou elektřinou. Antistatický prostředek zejména umožňuje zabránit aglomeraci polyolefinových částic mezi sebou navzájem a omezit tvorbu polymerních filmů na stěnách polymeračního reaktoru. Může se jednat o jeden ze známých antistatických prostředků, obvykle používaných pro polyolefiny, například polyethylen nebo polypropylen, které jsou uvedeny zejména v periodiku *Kunststoffe* 67 /1977/, str. 154 až 159, nebo v britském patentu GB-A-1 402 802. Antistatický prostředek může mít výhodně formu kompozice nebo směsi, obsahující alespoň jednu kovovou sůl organické karboxylové kyseliny, jako je mastné karboxylové kyselina, například s 8 až 30 uhlíkovými atomy, kterážto sůl má obvykle molekulovou hmotnost 150 až 1200, například 200 až 800, a kovem je obvykle alkalický kov, kov alkalických zemin, Cu, Zn, Cd, Al, Pb, Cr, Mo nebo Mn, výhodně Na, K, Ca nebo Cr; zejména může jít o sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, například Na, K nebo Ca, a mastné karboxylové kyseliny s 12 až 22 uhlíkovými atomy. Kovová sůl může být také sůl kovu, například Cr, a C₁₀-C₂₀alkyl- nebo alkenyl-substituované aromatické karboxylové kyseliny, výhodně substituované hydroxylem nebo aminoskupinou, nebo sůl kovu, například Cr, a N-alkyl- nebo N-alkenylanthranilové kyseliny, například sůl Cr a C₁₄-C₁₈alkylsalicylové kyseliny, nebo Cr sůl stearylanthranilové kyseliny. Kovovou solí může být rovněž alkalická sůl nebo sůl alkalického kovu, například Na, K nebo Ca sůl alkykarboxylátem substituované sulfonové kyseliny, výhodně di/C₂-C₁₂alkylkarboxylát/-

substituované alifatické sulfonové kyseliny, zejména di/ C_2 - C_{12} alkyl/sulfosukcinát, například dihexyl-, dioktyl-, didecyl- nebo di-2-ethylhexylsulfosukcinát Na, K nebo Ca.

Antistatický prostředek může rovněž obsahovat polyethyleniminovou sůl alkylované fytové kyseliny nebo kvarterní amonnou sůl fytové kyseliny. Může také obsahovat polyelektrolyt, jako je kopolymer /i/ ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny, například s 2 až 6 uhlíkovými atomy, nebo ethylenicky nenasyceného esteru, například se 3 až 22 uhlíkovými atomy, s /ii/ ethylenicky nenasycenou organickou bází, například se 6 až 10 uhlíkovými atomy, například kopolymer /i/ C_{10} - C_{24} alkylmethakrylátu s /ii/ 2-methyl-5-vinylpyridinem. Antistatický prostředek může rovněž obsahovat sůl esteru sulfonové kyseliny, polyethylenglykolester mastné karboxylové kyseliny, například s 12 až 22 uhlíkovými atomy, nebo poloxyethylenalkylether.

Výhodně je možno používat komerční antistatické prostředky, jako je "ASA3" /R/, prodávány fou Shell /Nizozemsko/, který je pokládán za směs Cr soli C_{14} - C_{18} alkylsalicylové kyseliny, Ca dialkylsulfosukcinátu a kopolymeru alkylmethakrylátu s 2-methyl-5-vinylpyridinem v roztoku v xylenu, nebo "Kerostat CE 4009" /R/ nebo "Kerostat CE 5009" /R/, popsané v evropských patentových přihláškách EP-A-0232701 a EP-A-0229368 a prodávané fou BASF /Německo/, které jsou pokládány za směs N-oleylanthranilátu Cr, Ca soli medielanové kyseliny a diterc.butylfenolu.

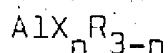
Množství antistatického prostředku, které je přítomno v prepolymeru, může záviset na charakteru antistatického prostředku a prepolymeru a na typu katalyzátoru. Antistaticky účinné množství představuje takové množství, že prepolymer obsahuje 0,01 až 10 mg, výhodně 0,02 až 5 mg a přednostně 0,025 až 1 mg antistatického prostředku na gram prepolymeru. Bylo zjištěno, že příliš nízké množství je neúčinné vůči vzní-

ku polymerních filmů, zatímco příliš vysoké množství vede k prepolymerům adhesivního charakteru, jejichž použití při polymeraci v plynné fázi, zejména ve fluidním loži, je obtížné.

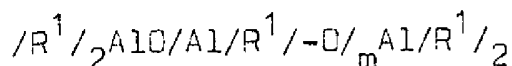
Prepolymer dále obsahuje organokovovou sloučeninu kovu skupiny II nebo III periodické soustavy prvků. Obvykle se volí z organohlinitých, organohořečnatých nebo organozinečnatých sloučenin. Organokovovou sloučeninou může být trialkylaluminium obecného vzorce



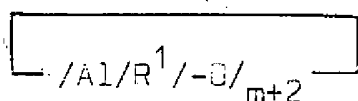
kde R znamená alkylový zbytek, obsahující 1 až 12, například 2 až 8 uhlíkových atomů, jako je triethylaluminium, triisobutylaluminium, tri-n-hexylaluminium nebo tri-n-oktylaluminium. Může se jednat rovněž o alkylaluminium halogenid nebo alokoholát obecného vzorce



kde X je atom chloru nebo bromu nebo alkoxyzbytek, obsahující 1 až 8, například 1 až 4 uhlíkové atomy, R je alkylový zbytek, obsahující 1 až 12, například 2 až 8 uhlíkových atomů a n je celé číslo nebo zlomek rovný nebo větší než 0,05 a menší než 3, například 0,05 až 2, zejména 0,1 až 1. Tato sloučenina může být volena z monochloridu diethylaluminia, seskvichloridu ethylaluminia, monochloridu diisobutylaluminia a ethoxydiethylaluminia. Může jít rovněž o alkylenaluminium, například isoprenylaluminium, nebo aluminoxan. Aluminoxan může být buď lineární, odpovídající obecnému vzorci



kde R^1 znamená alkylový zbytek, například s 1 až 5 uhlíkovými atomy, jako je methyl nebo ethyl, a m je číslo v rozmezí 2 až 40, výhodně 10 až 20, nebo cyklický, odpovídající obecnému vzorci



kde R^1 a m mají výše uvedený význam. Výhodně je aluminoxanem methylaluminoxan.

Prepolymer, používaný při způsobu podle vynálezu, se připravuje během předpolymeračního stupně, který může být prováděn šaržovitě nebo kontinuálně. Předpolymerace spočívá v tom, že se katalyzátor uvádí do styku s alespoň jednou organokovovou sloučeninou a alespoň jedním alfa-olefinem, obsahujícím 2 až 12 uhlíkových atomů, zejména s ethylenem, propylenem nebo 1-butenem, nebo s jejich vzájemnými směsmi nebo směsmi s jinými C_5 - C_{12} alfa-olefiny, jako je 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-okten nebo 1-dodecen. Množství organokovové sloučeniny nebo sloučenin, použitých při předpolymeraci, je takové, že atomový poměr množství kovu /kovů/ v uvedené organokovové sloučenině /sloučeninách/ k množství přechodového kovu /kovů/ katalyzátoru je 0,01 až 100, výhodně 0,1 až 50, zejména 0,2 až 10, například 0,5 až 5. Předpolymeraci je možno provádět různým způsobem. Zejména je možno ji provádět v suspenzi v kapalném uhlovodíku, jako je kapalný alfa-olefin, nebo v kapalném inertním nasyceném uhlovodíku, jako je n-pentan, isopentan, n-hexan nebo n-heptan. Může být rovněž prováděna v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem a/nebo v reaktoru, vybaveném mechanickým míchadlem. Teplota předpolymerace je nižší než teplota, při které částice prepolymeru začínají měknout. Obecně leží mezi 0 až 115 °C, výhodně 25 až 100 °C, například 40 až 80 °C. Předpolymeraci je možno provádět v jednom nebo více stupních. Zastavuje se obvykle,

když prepolymer obsahuje 0,1 až 500 g, výhodně 1 až 300 g, například 10 až 250 g polymeru na miligramatom přechodového kovu. Dále je možno předpolymeraci provádět v přítomnosti přenašeče řetězce, jako je vodík, a tak kontrolovat molekulovou hmotnost prepolymeru.

Způsobem podle vynálezu může být antistatický prostředek uveden do styku s katalyzátorem a organokovovou sloučeninou /sloučeninami/ před a/nebo během předpolymerace, výhodně na začátku předpolymerace, a/nebo s prepolymerem po předpolymeraci, ale před zavedením prepolymeru do plynného polymeračního prostředí. Celkové množství použitého antistatického prostředku je 0,1 až 200 g, výhodně 0,2 až 100 g, například 0,5 až 50 g na gramatom přechodového kovu, přítomného v katalyzátoru nebo prepolymeru. Antistatický prostředek může být v prepolymeru přítomen v množství 0,05 až 200 g, výhodně 0,1 až 100 g, zejména 0,2 až 50 g na gramatom kovu /kovů/ organokovové sloučeniny /sloučenin/, přítomné v prepolymeru nebo během předpolymerace.

Konkrétně je možno antistatický prostředek uvádět do styku s /a/ katalyzátorem na bázi alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků, a /b/ alespoň jednou organokovovou sloučeninou kovu skupiny II nebo III periodické soustavy a před a/nebo v průběhu předpolymerace, přičemž se uvedený katalyzátor uvede do styku s alespoň jedním C₂-C₁₂ alfa-olefinem a s uvedenou organokovovou sloučeninou v množství 0,1 až 200 g antistatického prostředku na gramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru a 0,01 až 100 mol uvedené organokovové sloučeniny na gramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru, a předpolymerace se provádí do doby, kdy se získá 0,1 až 500 g prepolymeru na miligramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru.

V praxi je možno kontaktu mezi antistatickým prostředkem, katalyzátorem a organokovovou sloučeninou dosáhnout

různými možnými způsoby. Výhodné je provádět kontakt v přítomnosti kapalného uhlovodíku, v němž může být antistatický prostředek v roztoku nebo v němž může být předpolymerace prováděna v suspenzi. Kapalným uhlovodíkem může být kapalný alfa-olefin, například s 2 až 12, výhodně 3 až 12 uhlíkovými atomy, nebo přednostně jeden nebo více inertních nenasycených uhlovodíků, jako jsou cykloalkany nebo alkany, jako je n-pentan, isopentan, n-hexan nebo n-heptan. Bylo zjištěno, že tímto způsobem je antistatický prostředek dispergován rovnoměrně nejen na povrchu částic prepolymeru, ale také uvnitř nich, a přitom překvapivě nedochází k obvykle pozorovanému snížení účinnosti antistatického prostředku v průběhu /ko/polymerace v plynné fázi.

Kontakt antistatického prostředku s prepolymerem po předpolymeraci lze rovněž provádět různým způsobem. Antistatický prostředek může být uveden do styku s prepolymerem, získaným po předpolymeraci, při níž se katalyzátor na bázi alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy, uvádí do styku s alespoň jednou organokovovou sloučeninou kovu skupiny II nebo III periodické soustavy a s alespoň jedním C_2-C_{12} alfa-olefinem, přičemž prepolymer obsahuje 0,002 až 10 miligram-atomů přechodového kovu uvedeného katalyzátoru a má atomový poměr kovu uvedené organokovové sloučeniny k přechodovému kovu uvedeného katalyzátoru 0,01 až 100, a antistatický prostředek se uvádí do styku s prepolymerem v množství 0,1 až 200 g na gramatom přechodového kovu, obsaženého v prepolymeru. Styku antistatického prostředku s prepolymerem lze dosáhnout zejména mísením antistatického prostředku s prepolymerem za sucha. Výhodné je však uvádět antistatický prostředek do styku s prepolymerem v přítomnosti kapalného uhlovodíku, který může být též jako během předpolymerace, například kapalný alfa-olefin nebo inertní kapalný nenasycený uhlovodík. To

představuje výhodu rozptýlení antistatického prostředku ve všech částicích prepolymeru a zejména v nejjemnějších částicích, které jsou obvykle největším zdrojem statické elektřiny a mohou podporovat tvorbu aglomerátů polymeru.

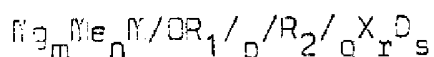
Kontakt s antistatickým prostředkem může být výhodně prováděn kombinací obou předcházejících metod, tj. stykem antistatického prostředku /i/ nejprve s katalyzátorem a organokovovou sloučeninou před nebo během předpolymerace a pak /ii/ s prepolymerem po předpolymeraci. Konkrétně může být antistatický prostředek /i/ nejprve uveden do styku s /a/ katalyzátorem na bázi alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků a /b/ alespoň jednou organokovovou sloučeninou kovu skupiny II nebo III periodické soustavy prvků před nebo během předpolymerace, výhodně na začátku předpolymerace, při níž se uvedený katalyzátor uvádí do styku s alespoň jedním C_2-C_{12} alfa-olefinem a s uvedenou organokovovou sloučeninou v množství 0,05 až 100 g, výhodně 0,1 až 50 g, například 0,5 až 20 g antistatického prostředku na gramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru a 0,01 až 100 mol uvedené organokovové sloučeniny na gramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru a předpolymerace se provádí do doby, kdy se získá 0,1 až 500 g prepolymeru na miligramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru, a /ii/ pak uveden do styku s prepolymerem, získaným po předpolymeraci, v množství 0,05 až 100 g, výhodně 0,1 až 50 g, například 5 až 50 g antistatického prostředku na gramatom přechodového kovu, obsaženého v prepolymeru. Kontakt antistatického prostředku s /a/ katalyzátorem a /b/ organokovovou sloučeninou před nebo během předpolymerace a kontakt antistatického prostředku s prepolymerem po skončení předpolymerace může být prováděn v přítomnosti kapalného uhlovodíku, kterým je buď inertní nenasycený uhlovodík nebo alfa-olefin. Tento konkrétní postup představuje výhodu snad-

ného rozptýlení antistatického prostředku v prepolymery a vede k získání prepolymery, obsahujícího antistatický prostředek, rovnoměrně rozptýlený jak uvnitř, tak na povrchu částic prepolymery.

Takto získaný prepolymer podle vynálezu je katalyticky účinný při /ko/polymeraci alfa-olefinů. Je tvořen částicemi o průměru v rozmezí 50 až 500 μm , výhodně 100 až 300 μm . Na gram prepolymery obsahuje 0,002 až 10, výhodně 0,003 až 0,1 miligramatomů alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků, jako je titan, vanad, hafnium, zirkonium nebo chrom. Dále obsahuje na gram prepolymery alespoň jednu organokovovou sloučeninu kovu ze skupiny II nebo III periodické soustavy prvků, jako je hliník, hořčík nebo zinek, v atomovém poměru kovu /kovů/ organokovové sloučeniny /sloučenin/ k přechodovému kovu /kovům/ 0,01 až 100, výhodně 0,1 až 50, například 0,2 až 10 nebo 0,5 až 5. Kromě toho je v prepolymery obsažen ve výše uvedeném množství antistatický prostředek. Prepolymer může být použit při /ko/polymeraci v plynné fázi ve formě suchého prášku o syoné hustotě v klidu 0,3 až 0,55 g/cm^3 , výhodně 0,35 až 0,52 g/cm^3 . Práškový prepolymer má v suchém stavu výbornou sypkost, danou dále popsaným testem tekutosti, a působením tíže volně protéká spodním ústím násypky, jehož průměr je menší nebo rovný 20 mm, výhodně 5 až 15 mm, přičemž násypka má tvar komolého kužele se svislou osou a vrcholovým úhlem 30°, směřujícím dolů.

Katalyzátorem, používaným během předpolymeračního stupně, může být katalyzátor, obsahující oxid chromu, nanesený na žáruvzdorném oxidu, jako je silika, alumina nebo silikoalumina, a aktivovaný působením tepla v neredukující atmosféře. Konkrétně může být použit katalyzátor, pospaný ve francouzských patentových přihláškách FR-A-2 609 036 a FR-A-2 570 381.

Katalyzátorem může být rovněž katalyzátor Ziegler-Nattaova typu na bázi alespoň jednoho přechodového kovu, výhodně zvoleného z titanu, vanadu, hafnia, chromu nebo zirkonia. Může jít o metallocénový katalyzátor na bázi chromu nebo zirkonia, tj. chromocenový nebo zirkonocenový katalyzátor. Katalyzátor může obsahovat atomy halogenu, například atomy chloru nebo bromu. Katalyzátor může obsahovat nebo být nanesen na sloučenině hořčíku, například oxidu, hydroxidu, alkoxydu nebo chloridu hořčíku. Může obsahovat nebo být nanesen na žáruvzdorném oxidu, například na silice, alumině nebo silikoalumině. Katalyzátor může zejména odpovídat obecnému vzorci



kde M_e je atom hliníku a/nebo zinku, M je atom přechodového kovu, náležejícího do skupiny IV, V nebo VI periodické soustavy prvků, výhodně atom titanu a/nebo vanadu, R_1 je alkyllová skupina, obsahující 1 nebo 2 až 14, například 2 až 6 uhlíkových atomů, R_2 je alkyllová skupina, obsahující 1 nebo 2 až 12, například 2 až 5 uhlíkových atomů, X je atom chloru a/nebo bromu, D je donor elektronů, obsahující alespoň jeden atom kyslíku nebo síry nebo dusíku nebo fosforu, výhodně neobsahující labilní vodík, přičemž

m je 0,5 až 50, výhodně 1 až 10,
 n je 0 až 1; výhodně 0 až 0,5
 p je 0 až 3, výhodně 0 až 2,
 q je 0 až 1, výhodně 0 až 0,5,
 r je 2 až 104, výhodně 3 až 24, a
 s je 0 až 60, výhodně 0 až 20.

Katalyzátor je možno získávat různými postupy, zvláště takovými, při nichž se sloučenina hořčíku, jako je chlorid hořečnatý, mele v přítomnosti alespoň jedné sloučeniny přechodového kovu, a nebo se sloučenina hořčíku sráží současně

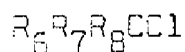
s jednou nebo více sloučeninami přechodového kovu. Může být rovněž připravován srážením sloučeniny přechodového kovu na pevných částicích, tvořených v podstatě chloridem hořečnatým, který může být získán reakcí organohořečnaté sloučeniny s organickou sloučeninou chloru. Srážení sloučeniny přechodového kovu na pevných částicích chloridu hořečnatého může být prováděno redukční reakcí sloučeniny přechodového kovu v maximálním mocenství pomocí organokovových sloučenin kovů skupin II a III periodické soustavy prvků. Tato redukce může být prováděna při teplotě mezi -30°C a 100°C za míchání v prostředí kapalného uhlovodíku a popřípadě v přítomnosti donoru elektronů D, výhodně neobsahujícího labilní vodík, který může být volen z různých látek, jako jsou aminy, amidy, fosfiny, sulfoxidy, sulfony, estery, thioethery, ethery, například alifatické ethery, cyklické nebo necyklické ethery.

Katalyzátor může být konkrétně připraven podle jednoho z postupů, popsáných ve francouzských patentových přihláškách FR-A-2 099 311, FR-A-2 116 698 a FR-A-2 628 110.

Katalyzátor Ziegler-Nattova typu může rovněž obsahovat nosič na bázi žáruvzdorného oxidu, jako je silika, alumina nebo směs těchto dvou oxidů. Konkrétně může být připraven postupem, spočívajícím v tom, že

a/ v prvním stupni se granulovaný nosič na bázi žáruvzdorného oxidu, obsahující hydroxylové skupiny, uvede do styku s dialkylmagnesiem a popřípadě trialkylalumiinem,

b/ ve druhém stupni se produkt, získaný v prvním stupni, uvede do styku s monochlororganickou sloučeninou, zvolenou z primárních, výhodně sekundárních nebo terciárních alkyl- nebo cykloalkylmonochloridů, obsahujících 2 až 19, výhodně 3 až 19 uhlíkových atomů, a ze sloučenin obecného vzorce



kde R_6 je arylový zbytek, obsahující 6 až 16, například 6 až 10 uhlíkových atomů, R_7 a R_8 jsou stejné nebo různé zbytky, zvolené z vodíku, alkylových zbytků, obsahujících 1 až 6, například 1 až 4 uhlíkové atomy, a arylových zbytků, obsahujících 6 až 16, například 6 až 10 uhlíkových atomů, stejných nebo různých od R_6 , a

c/ ve třetím stupni se produkt, získaný ve druhém stupni, uvede do styku s alespoň jednou sloučeninou čtyřmocného titanu nebo vanadu nebo sloučeninou trojmocného vanadydu, například $TiCl_4$, VCl_4 nebo $VOCl_3$.

Jestliže katalyzátor obsahuje hořčík, chlor, titan a/nebo vanad zejména nosič na bázi žáruvzdorného oxidu, například siliku, aluminu nebo silikoaluminu, a jestliže je podle vynálezu přeměněn na prepolymer, obsahující antistatický prostředek, může při /ko/polymeraci ethylenu v plynné fázi vykazovat neočekávaně vyšší katalytickou aktivitu. Aktivita prepolymeru může být konkrétně 2 až 3krát vyšší než aktivita prepolymeru, ořípraveného za stejných podmínek, ale bez antistatického prostředku. Jestliže je katalyzátor, ať už Ziegler-Natta typu nebo na bázi oxidu chromu, nanesen na žáruvzdorném oxidu, může jeden gram prepolymeru obsahovat 2 až 10000 mg, výhodně 3 až 1000 mg, zejména 4 až 200 mg žáruvzdorného oxidu, jako je silika, alumina nebo silikoalumina.

Prepolymer podle vynálezu může být do polymeračního prostředí při polymeraci v plynné fázi zaveden buď ve formě suspenze v kapalném uhlovodíku, jako je inertní nasycený uhlovodík nebo alfa-olefin, nebo ve formě suchého prášku. Provádí-li se předpolymerace v suspenzi v kapalném uhlovodíku, může být suspenze prepolymeru použita jako taková a přímo zavedena do polymeračního prostředí. Prepolymer může být rovněž od kapalného uhlovodíku oddělen, výhodně odpařením uhlovodíku v inertní atmosféře, například dusíkové, zejména za částečného vakua. Tak se polymer získá ve formě suchého

orášku, který může být přímo uváděn do polymeračního prostředí. Provádí-li se předpolymerace v plynné fázi, má získaný prepolymer formu suchého prášku, který může být jako takový přímo uváděn do polymeračního prostředí. Antistatický prostředek, který může být mísen s prepolymerem po předpolymeraci, ale před /ko/polymerací v plynné fázi, může být uváděn do styku s prepolymerem jako suchým práškem nebo výhodně se suspenzí prepolymeru. Po proběhnutém kontaktu antistatického prostředku se suspenzí prepolymeru je možno prepolymer oddělit od kapalného uhlovodíku, tvořícího suspenzi, výhodně odpařením uhlovodíku v inertní atmosféře, a tak je možno získat prepolymer ve formě suchého prášku.

/Ko/polymeraci v plynné fázi je možno provádět v reaktoru, opatřeném mechanickým míchadlem pro oráškovou směs nebo výhodně v reaktoru s fluidním ložem, kde jsou vznikající částice /ko/polymeru udržovány ve fluidním stavu pomocí vzestupného plynného proudu, hnaného rychlostí 2 až 10krát, výhodně 5 až 8krát větší než je minimální fluidizační rychlost. Tato rychlost může mít hodnotu 15 až 100 cm/s, výhodně 40 až 70 cm/s. Vzestupný plynný proud je tvořen reakční plynou směsí, která obsahuje zejména polymerovaný alfa-olefin /olefiny/ a popřípadě dien, přenašeč řetězce, jako je vodík, a inertní plyn, jako je dusík, ethan nebo jiné vyšší alkeny. Při průchodu fluidním ložem je pouze část alfa-olefinu /olefinů/ /ko/polymerována stykem s roustoucími částicemi /ko/polymeru. Podíl alfa-olefinů, který nezreagoval, opouští fluidní lože a prochází chladicím systémem, určeným k odvedení tepla, vzniklého během reakce, načerž se pomocí kompresoru recykluje do reaktoru s fluidním ložem.

Průměrný tlak v reaktoru může být blízký atmosférickému tlaku, ale výhodně je vyšší, aby se dosáhlo vyšší rychlosti polymerace. Může mít hodnotu 0,1 až 5 MPa, výhodně 0,2 až 3 MPa.

Teplota v reaktoru se udržuje na hodnotě, dostatečné k rychlé /ko/polymeraci, avšak tak, aby nebyla příliš blízko teplotě měknutí polymeru. Obecně má hodnotu 0 až 135 °C, výhodně 20 až 110 °C, například 70 až 110 °C.

V praxi je možno prepolymer zavádět do reaktoru ve formě suchého prášku nebo jako suspenzi v inertním kapalném nasyceném uhlovodíku nebo v kapalném alfa-olefinu. Zavádění prepolymeru se může dít kontinuálně nebo přerušovaně. Odvádění vyrobeného /ko/polymeru se může rovněž provádět kontinuálně nebo přerušovaně.

Během /ko/polymerace v plynné fázi může být do reaktoru přiváděna další organokovová sloučenina kovu, náležejícího do skupiny II nebo III periodické soustavy prvků, zejména organohlinitá, organohořečnatá nebo organozinečnatá sloučenina. Může být stejná jako sloučenina, obsažená v prepolymeru, nebo odlišná. Tato další organokovová sloučenina může být do reaktoru přiváděna v kapalném nebo plynném stavu a rovněž může být přidávána k prepolymeru před jeho vstupem do polymeračního reaktoru. Dále může být použit donor elektronů, například výše uvedeného vzorce D. Tato látka může být přidávána k prepolymeru před jeho vstupem do polymeračního reaktoru. Může být rovněž přímo uváděna do polymeračního reaktoru nebo mísená s další organokovovou sloučeninou.

Způsobem podle vynálezu je možno polymerovat nebo kopolymerovat alfa-olefiny, obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, zejména ethylen, propylen nebo 1-buten, nebo jejich směsi navzájem a/nebo s dalšími C₅-C₁₂ alfa-olefiny, jako je 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten, 1-decen nebo 1-dodecen, nebo s dieny. Způsob je vhodný zejména pro polymeraci nebo kopolymeraci ethylenu nebo propylenu v plynné fázi ve fluidním loži.

Stanovení tekutosti práškového prepolymeru:

Tekutost práškového prepolymeru se stanovuje pomocí série

osmi násypky tvaru rotačnicko komolého kužele se svislou osou a vrcholovým úhlem 30° , směřujícím dolů. Tyto násypky se navzájem liší průměrem malé kruhové základny, odpovídající spodnímu ústí násypky, který se rovná 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 nebo 40 mm, a výškou komolého kužele, rovnající se 107, 100, 90, 80, 73, 65, 58 nebo 52 mm.

Spodní ústí násypky je uzavřeno skleněnou deskou. Práškový prepolymer, který byl předem provzdušněn a rozvolněn, se bez pýchování vsype horním ústím do násypky. Když je násypka plná, výška prášku se vyrovná s výškou horního ústí násypky do vodorovné roviny odstraněním přebytku. Pak se oddálí skleněná deska, uzavírající spodní ústí, a zjišťuje se, zda se prášek volně sype či ne.

Tekutost práškového prepolymeru určuje nejmenší průměr spodního ústí násypky, z níž se vlivem tíže může prášek sypat volně. Podle této metody se práškový prepolymer považuje za dobře sypaný (= tekutost/, jestliže vlivem tíže volně prochází spodním otvorem násypky o průměru menším nebo rovném 20 mm.

Pro ilustraci vynálezu jsou uvedeny neomezuující příklady provedení.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava prepolymeru ethylenu v suspenzi v n-hexanu

Do reaktoru o objemu 1000 l z nerezové oceli, opatřeného pláštěm a míchadlem, otáčejícím se rychlostí 140 otáček za minutu, a udržovaného na 30°C , bylo v dusíkové atmosféře postupně zavedeno 500 l n-hexanu, 1 l n-hexanového roztoku, obsahujícího antistatický prostředek obchodního označení

"ASA 3", prodávajícího firmou Shell Company /Nizozemsko/, 0,5 l roztoku, obsahujícího 1 mol/l tri-n-oktylaluminia v n-hexanu, a nakonec množství katalyzátoru, připraveného přesně jako v příkladu 1 francouzské patentové přihlášky FR-A-2 570 381, obsahující 2,3 gramatomy chromu. Pak byl reaktor zahřát na 75 °C a v průběhu 3 h byl v podstatě konstantní rychlostí 15 kg/h přiváděn ethylen. Na konci této doby byla získána suspenze prepolymeru, která byla 30 min udržována na teplotě 75 °C, aby bylo spotřebováno co nejvíce nezreagovaného ethylenu. Pak byl reaktor odplyněn a pak ochlazen na 50 °C.

K suspenzi prepolymeru byl přidáno 300 l n-hexanu, předehřátého na 60 °C, 0,3 mol tri-n-oktylaluminia a 10 g "ASA 3". Suspenze prepolymeru se za těchto podmínek míchala dalších 15 min. Po 15minutovém usazení bylo z této suspenze extrahováno přibližně 300 l kapaliny. Celá operace byla 4krát opakována, pak byla suspenze prepolymeru ochlzena na teplotu místnosti /20 °C/ a bylo k ní přidáno 0,3 mol tri-n-oktylaluminia. Sušením pod dusíkem se získalo přibližně 120 kg prepolymeru, tvořeného neadhezivním práškem o velmi dobré tekutosti a sypané hustotě 0,4 g/cm³. Tento prášek byl tvořen částicemi o hmotnostních středním průměru 250 μm a obsahoval 0,019 miligramatomů chromu, 0,021 miligramatomů hliníku a 0,43 mg antistatického prostředku na gram prepolymeru.

Polymerace ethylenu ve fluidním loži

Operace byla prováděna s pomocí fluidního reaktoru z nerazové oceli o průměru 45 cm se vzestupnou plynnou směsí, poháněnou rychlostí 52 cm/s, při teplotě 103 °C. Plynná směs byla tvořena vodíkem, ethylenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky /pp/ složek:

pp vodíku	0,36 MPa
pp ethylenu	1,05 MPa
pp dusíku	0,593 MPa

Do reaktoru bylo zavedeno 70 kg odplyněného bezvodého oráškového polyethylenu jako prášková násada a pak 1 l molárního roztoku tri-n-aluminia v n-hexanu. Postupně bylo do reaktoru uváděno 4 g předem připraveného prepolymu každých 5 minut.

Po uolynutí přibližně 3 hodin po ustálení výstupu polyethylenu bylo do reaktoru kontinuálně zaváděno 10 ml/h molárního roztoku tri-n-oktylaluminia v n-hexanu. Za těchto podmínek bylo postupným odebíráním shromážděno přibližně 28 kg/h práškového polyethylenu a nebyl pozorován vznik polymerních fólií kolem stěn reaktoru. Po 3 h chodu byla orášková násada, původně zavedená do reaktoru, prakticky úplně odebrána a získal se práškový polyethylen o těchto charakteristikách:

hustota	0,953 g/cm ³ /oři 20 °C/
obsah chromu	nižší než 2 ppm
tavný index /MI5/, měřený při 190 °C pod zatížením 5 kg podle ASTM-D-1238, podmínka P	1,5 g/10 min
sypaná hustota	0,40 g/cm ³
distribuce mol. hmotností /Mw/Mn/	7,7

Příklad 2

Přiorava prepolymu ethylenu v suspenzi v n-hexanu

Postupovalo se přesně jako v příkladu 1.

Kopolymerace ethylenu s 1-butenem ve fluidním loži

Operace byla prováděna s použitím nerezového reaktoru s fluidním ložem o průměru 45 cm, kde je fluidizace zajištěna vzestupným proudem plynné směsi, poháněným rychlostí 52 cm/s oři teplotě 90 °C; plynná směs byla tvořena vodíkem, ethylemem, 1-butenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky složek:

pp vodíku	0,204 MPa
pp ethylenu	1,05 MPa
pp 1-butenu	0,021 MPa
pp dusíku	0,725 MPa

Do reaktoru bylo zavedeno 70 kg bezvodého práškového polyethylenu jako prášková násada a pak 1 l molárního roztoku tri-n-oktylaluminia v n-hexanu. Poté bylo do reaktoru postupně uváděno 3,2 prepolymery, přioraveného předem, s frekvencí jednou za 5 minut.

Po uolynutí přibližně 3 hodin, kdy došlo k ustálení výstupu kopolymeru ethylenu a 1-butenu, bylo do reaktoru kontinuálně uváděno 10 ml/h molárního roztoku tri-n-oktylaluminia v n-hexanu. Za těchto podmínek bylo postupným odebíráním shromážděno při blížně 30 kg/h práškového kopolymeru a nebyl pozorován vznik filmů kopolymeru podél stěn reaktoru. Po 3 h chodu za těchto podmínek byla prášková násada, původně zavedená do reaktoru, prakticky úplně odebrána a byl získán prášek kopolymeru ethylenu a 1-butenu o těchto charakteristikách:

hustota	0,938 g/cm ³ /při 20 °C/
hmotnostní obsah jednotek, odvozených od 1-butenu	1,3 %
obsah chromu	méně než 2 ppm

Příklad 3

Příprava katalyzátoru

Byl použit granulovaný nosič, tvořený práškovou silikou, prodáváný pod označením "SG 332" fou W.R. Grace Company /USA/, o specifickém povrchu /BET/ 300 m²/g a objemu pórů 1,7 ml/g. Byl tvořen částicemi o hmotnostním středním průměru 80 μm. Nosič byl sušen 5 h při 200 °C v atmosféře vzduchu a byla získána prášková silika, zbavená volné vody a obsahující přibližně 2 mmol hydroxylových skupin na gram. Všechny následu-

jící operace byly prováděny v dusíkové atmosféře.

Do 1litrového reaktoru z nerezové oceli, opatřeného míchadlem o rychlosti 250 otáček za minutu, bylo uvedeno 600 ml n-hexanu a 60 g předem vysušené siliky, načež bylo v průběhu 1 h při teplotě 20 °C pomalu přidáno 133,6 mmol dibutylmagnesia. Takto získaná směs byla 1 h míchána při 20 °C a byl získán pevný produkt /A/.

Reaktor, obsahující suspenzi pevného produktu /A/ v n-hexanu, pak byl zahřát na 50 °C. V průběhu 1 h bylo do reaktoru za míchání pomalu uvedeno 277,2 mmol terc.butylchloridu. Po skončení této doby byla směs 1 h míchána při 50 °C a pak ochlazená na teplotu místnosti /20 °C/. Byla získána suspenze pevného produktu /B/ v n-hexanu, která obsahovala chlor a hořčík v atomovém poměru Cl/Mg rovném 1,69 a která neobsahovala v podstatě žádné funkční skupiny, redukující vůči chloridu titaničitému.

Reaktor, obsahující suspenzi pevného produktu /B/ v n-hexanu, byl pak zahřát na 50 °C. V průběhu 2 h bylo pomalu přidáno 69,3 mmol chloridu titaničitého. Takto získaná směs byla míchána 1 h při 50 °C a pak byla ochlazená na teplotu místnosti. Byl získán pevný katalyzátor /C/ v suspenzi v n-hexanu, který po třech promytích pokaždé s 600 ml n-hexanu obsahoval 2,81 miligramatomů hořčíku, 5,7 miligramatomů chloru a 0,65 miligramatomu čtyřmocného titanu na gram siliky.

Příprava prepolymery ethylenu v suspenzi v n-hexanu

Do nerezového 1000 l reaktoru, opatřeného pláštěm a míchadlem o rychlosti 140 otáček za minutu a zahříváného na 70 °C, bylo uvedeno postupně 450 l n-hexanu, 1 l roztoku, obsahujícího 2,8 g antistatického prostředku obchodního označení "ASA 3" /R/ v n-hexanu, 3,5 mol tri-n-oktylalumínia a nakonec předem připravený katalyzátor v množství, obsahujícím 3 gramatomy titanu. Do tohoto reaktoru byl pak zaveden vodík v množství, umožňujícím dosáhnout parciálního tlaku vodíku

0,05 MPa, a ethylen v podstatě konstantní rychlostí 15 kg/h v průběhu 8 h. Po uplynutí druhé a čtvrté hodiny reakce bylo do reaktoru zavedeno množství vodíku, odpovídající parciálnímu tlaku 0,04 MPa. Po 8 h reakce byl zastaven přívod ethylenu a do reaktoru bylo zavedeno 67 g "ASA 3" /R/. Byla získána suspenze 120 kg prepolymeru, která byla dále 15 min míchána. Odpařením n-hexanu a dušením pod dusíkem bylo získáno přibližně 120 g neadhesivního práškového prepolymeru o velmi dobré tekutosti a sypné hustotě 0,45 g/cm³. Tento prášek byl tvořen částicemi o hmotnostním středním průměru 240 μm a obsahoval 0,58 mg antistatického prostředku, 0,03 miligram-atomů hliníku a 0,025 miligramatomů titanu na gram prepolymeru.

Polymerace ethylenu ve fluidním loži

Operace byla prováděna s použitím nerezového reaktoru s fluidním ložem o průměru 45 cm s fluidizací dosahovanou vzestupným plynným proudem, poháněným rychlostí 40 cm/s při teplotě 85 °C. Tato plynná směs byla tvořena vodíkem, ethylenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky složek:

pp vodíku	0,45 MPa
pp ethylenu	0,70 MPa
pp dusíku	0,45 MPa

Do reaktoru bylo zavedeno 100 kg odplyněného a bezvodého práškového polyethylenu jako prášková násada a pak 0,3 l molárního roztoku triethylaluminia v n-hexanu. Do tohoto reaktoru bylo pak postupně uváděno s frekvencí každých 5 minut 15 g prepolymeru, připraveného předem, a kontinuálně 9 ml/h molárního roztoku triethylaluminia v n-hexanu. Produkovaný polyethylen byl získáván postupným odebíráním při zachování konstantní výšky fluidního lože.

Po 20 hodinách chodu za těchto podmínek byla původně zavedená prášková násada prakticky zcela odebrána a rychlos-

tí 18 kg/h byl získáván práškový polyethylen o těchto charakteristikách:

hustota	0,960 g/cm ³ /při 20 °C/
obsah titanu	12 ppm
obsah siliky	400 ppm
tavný index /MI2,16/, měřený při 190 °C pod zatížením 2,16 kg podle ASTM-D-1238, podmínka E	4 g/10 min
sypaná hustota	0,40 g/cm ³
distribuce molekulových hmotností jako poměr Mw/Mn	5,4

Po 12 dnech provozu byl reaktor zastaven a nebyly zjištěny žádné polymerní fólie.

Příklad 4

Příprava katalyzátoru

Bylo postupováno přesně podle příkladu 3.

Příprava prepolymery ethylenu

Bylo postupováno přesně jako v příkladu 3.

Kopolymerace ethylenu s 1-butenem ve fluidním loži

Operace byla prováděna s použitím nerezového reaktoru s fluidním ložem o průměru 45 cm s fluidizací dosahovanou vzestupnou plynnou směsí, poháněnou rychlostí 40 cm/s při teplotě 80 °C. Plynná směs byla tvořena vodíkem, ethylenem, 1-butenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky složek:

pp vodíku	0,42 MPa
pp ethylenu	0,32 MPa
pp 1-butenu	0,08 MPa
pp dusíku	1,16 MPa

Do reaktoru bylo jako prášková násada zavedeno 100 kg odplyněného a bezvodého práškového kopolymeru ethylenu a 1-

-butenu a pak 0,3 l molárního roztoku triethylaluminia v n-hexanu. Do tohoto reaktoru pak bylo postupně uváděno s frekvencí každých 6 min 15 g předem připraveného prepolymeru a kontinuálně 9 ml/h molárního roztoku triethylaluminia v n-hexanu. Produkovaný kopolymer byl postupně odebírán za zachování konstantní výšky fluidního lože.

Po 15 hodinách chodu za těchto podmínek byla původně zavedená prášková násada prakticky zcela odebrána a bylo získáváno 20,5 kg/h kopolymeru ethylenu a 1-butenu s těmito charakteristikami:

hustota	0,919 g/cm ³ /při 20 °C/
obsah titanu	8 ppm
obsah siliky	250 ppm
řávný index /MI2,16/, měřený při 190 °C se zatížením 2,16 podle ASTM-D-1238, podmínka E	

sytná hustota	1,1 g/10 min
	0,30 g/cm ³
distribuce molekulových hmotností jako poměr Mw/Mn	5,4

Po 12denním chodu byl reaktor zastaven a nebyly nalezeny žádné polymerní filmy.

Příklad 5 /srovnávací/

Příprava katalyzátoru

Bylo postupováno přesně jako v příkladu 3.

Příprava prepolymeru ethylenu

Bylo postupováno přesně jako v příkladu 3, kromě skutečnosti, že nebyl použit antistatický prostředek "ASA 3" /R/. Takto získaný prepolymer měl špatnou tekutost, charakterizovanou faktem, že pod vlivem tíže volně popadával spodním ústím násypky o průměru vyšším nebo rovném 40 mm.

Kopolymerace ethylenu s 1-butenem ve fluidním loži

Bylo postupováno přesně jako v příkladu 4, kromě toho, že místo prepolymeru, použitého v příkladu 4, byl použit prepolymer, připravený výše popsaným způsobem.

Za těchto podmínek byl výstup kopolymeru 16 kg/h a po 2 dnech chodu byl pozorován vznik kopolymerních filmů, které vyvolaly nutnost zastavení kopolymerační reakce.

Příklad 6

Příprava prepolymeru ethylenu v suspenzi v n-hexanu

Do nerezového 1000 l reaktoru, opatřeného pláštěm a míchadlem s rychlostí 140 otáček za minutu a zahříváného na 70 °C, bylo postupně uvedeno 450 l n-hexanu, 1 l roztoku, obsahujícího 3 g antistatického prostředku obchodního označení "ASA 3" /R/ v n-hexanu, 3,15 mol tri-n-oktylaluminia a nakonec katalyzátor v množství, obsahujícím 3 g titanu, připravený přesně podle příkladu 4 francouzské patentové přihlášky FR-A-2 405 961. Do tohoto reaktoru byl uváděn vodík v množství, odpovídajícím parciálnímu tlaku vodíku 0,01 MPa, a ethylen v podstatě konstantní rychlostí 15 kg/h. Po 8 h reakce byl přívod ethylenu zastaven.

Byla získána suspenze 120 kg prepolymeru, která byla 15 min míchána. Odpařením n-hexanu a sušením pod dusíkem bylo získáno přibližně 120 kg neadhesivního práškového prepolymeru, který měl velmi dobrou tekutost a sytnou hustotu 0,35 g/cm³. Tento prášek byl tvořen částicemi o hmotnostním středním průměru 220 μm a obsahoval 0,025 mg antistatického prostředku, 0,026 miligramatům hliníku a 0,025 miligramatům titanu na gram prepolymeru.

Kopolymerace ethylenu s 1-butenem ve fluidním loži

Operace byla prováděna s použitím nerezového reaktoru s fluidním ložem o průměru 45 cm s fluidizací pomocí vzestup-

ného plynného proudu, poněkud rychlostí 40 cm/s při teplotě 80 °C. Tato plynná směs byla tvořena vodíkem, ethylenem, 1-butenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky složek:

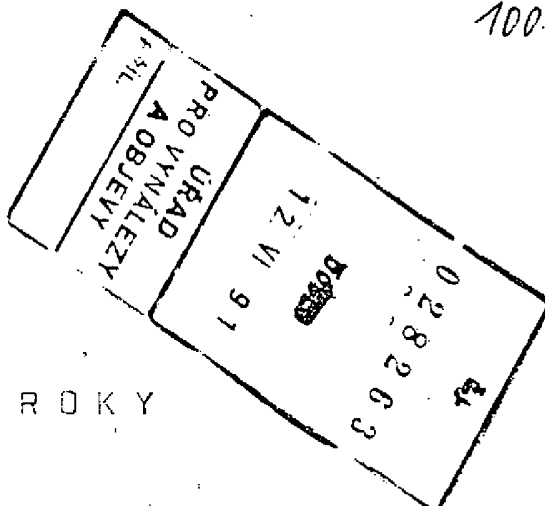
pp vodíku	0,10 MPa
pp ethylénu	0,55 MPa
pp 1-butenu	0,21 MPa
pp dusíku	0,73 MPa

Do reaktoru bylo jako prášková násada zavedeno 100 kg odplyněného a bezvodého práškového kopolymeru ethylénu a 1-butenu a pak 1 l molárního roztoku triethylaluminia v n-hexanu. Do tohoto reaktoru bylo postupně přiváděno 15 g předem připraveného prepolymeru s frekvencí jednou za 5 min. Produkováný polyethylen byl odebírán postupně za zachování konstantní výšky fluidního lože.

Po 20 h chodu za těchto podmínek byla původně zavedená prášková násada prakticky zcela odebrána a rychlostí 20 kg/h byl získáván práškový kopolymer o těchto charakteristikách:

hustota	0,918 g/cm ³ /při 20 °C/
obsah titanu	16 ppm
tavný index /M12,16/, měřený při 190 °C se zatížením 2,15 kg podle ASTM-D-1238, podmínka E	0,9 g/10 min
sypané hustota	0,33 g/cm ³
distribuce molekulové hmotnosti jako poměr Mw/Mn	4,6

Po 17 dnech chodu byl reaktor zastaven a nebyly v něm nalezeny žádné polymerní fólie.



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prepolymer jednoho nebo více C_2-C_{12} alfa-olefinů, katalyticky účinný při /ko/polymeraci alfa-olefinů, tvořený částicemi o hmotnostním středním průměru v rozmezí 50 až 500 μm a obsahující 0,002 až 10 miligramatů alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků, na gram prepolymeru, anti-statický prostředek a alespoň jednu organokovovou sloučeninu kovu skupiny II nebo III periodické soustavy prvků v atomovém poměru kovu /kovů/ organokovové sloučeniny /sloučenin/ k přechodovému kovu /kovům/ 0,01 až 100.

2. Prepolymer podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje 0,01 až 10 mg antistatického prostředku na gram prepolymeru.

3. Prepolymer podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že antistatický prostředek obsahuje alespoň jeden produkt nebo sloučeninu, zvolenou ze skupiny zahrnující

kovovou sůl C_8-C_{30} karboxylové kyseliny, kde kovem je alkalický kov, kov alkalických zemin, měď, zinek, kadmium, hliník, olovo, chrom, molybden nebo mangan,

sůl chromu a $C_{10}-C_{20}$ alkyl- nebo alkenyl-substituované aromatické karboxylové kyseliny,

sůl chromu a N-alkyl- nebo N-alkenylanthranilové kyseliny,

sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin a alkylkarboxylát-substituované sulfonové kyseliny,

polyethyleniminovou sůl alkylované fytové kyseliny,

kvarterní amonnou sůl fytové kyseliny,

kopolymer /i/ ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny nebo ethylenicky nenasyceného esteru s /ii/ ethylenicky nenasycenou organickou bází,

sůl esteru sulfonové kyseliny,

ester polyethylenglykolu a mastné karboxylové kyseliny

a polyoxyethylenalkylether.

4. Prepolymer podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že obsahuje 2 až 10000 mg žáruvzdorného oxidu na gram prepolymeru.

5. Prepolymer podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že má formu prášku o sypané hustotě 0,3 až 0,55 g/cm³.

6. Způsob přípravy prepolymeru podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že antistatický prostředek se uvede do styku s /a/ katalyzátorem na bázi alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků, a /b/ alespoň jednou organokovovou sloučeninou kovu skupiny II nebo III periodické soustavy prvků před a/nebo během prepolymerace, zahrnující uvedení tohoto katalyzátoru do styku s alespoň jedním C₂-C₁₂ alfa-olefinem a s uvedenou organokovovou sloučeninou v množství 0,1 až 200 g antistatického prostředku na gram atom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru a 0,01 až 100 mol uvedené organokovové sloučeniny na gramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru, přičemž se předpolymerace provádí do doby, než se získá 0,1 až 500 g prepolymeru na miligramatom přechodového kovu katalyzátoru.

7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že antistatický prostředek se uvádí do styku s /a/ katalyzátorem a

/b/ organokovovou sloučeninou v přítomnosti kapalného uhlovodíku, tvořeného buď inertním nasyceným uhlovodíkem nebo alfa-olefinem.

8. Způsob přípravy prepolymeru podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že antistatický prostředek se uvádí do styku s prepolymerem získaným po předpolymeraci, zahrnující uvedení do styku katalyzátoru na bázi alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků a alespoň jednou organokovovou sloučeninou kovu ze skupiny II nebo III periodické soustavy prvků a s alespoň jedním C_2-C_{12} alfa-olefinem, přičemž prepolymer obsahuje 0,002 až 10 miligramatomů přechodového kovu uvedeného katalyzátoru a má atomový poměr kovu uvedené organokovové sloučeniny k přechodovému kovu uvedeného katalyzátoru 0,01 až 100 a antistatický prostředek se uvádí do styku s prepolymerem v množství 0,1 až 200 g na gramatom přechodového kovu, obsaženého v prepolymeru.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že antistatický prostředek se uvádí do styku s prepolymerem v přítomnosti kapalného uhlovodíku, tvořeného buď inertním nasyceným uhlovodíkem nebo alfa-olefinem.

10. Způsob přípravy prepolymeru podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že antistatický prostředek /1/ se nejprve ze všeho uvede do kontaktu s /a/ katalyzátorem na bázi alespoň jednoho přechodového kovu, náležejícího do jedné ze skupin IV, V nebo VI periodické soustavy prvků, a /b/ alespoň jednou organokovovou sloučeninou kovu skupiny II nebo III periodické soustavy prvků před nebo v průběhu předpolymerace, zahrnující uvedení tohoto katalyzátoru do styku s alespoň jedním C_2-C_{12} alfa-olefinem a s uvedenou organokovovou sloučeninou v množství 0,05 až 100 g antistatické-

ho prostředku na gramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru a 0,01 až 100 mol uvedené organokovové sloučeniny na gramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru, přičemž se předpolymerace provádí do doby, kdy se získá 0,1 až 500 g prepolymeru na miligramatom přechodového kovu uvedeného katalyzátoru, a /11/ pak se uvede do styku s prepolymerem, získaným po skončení předpolymerace, v množství 0,05 až 100 g antistatického prostředku na gramatom přechodového kovu, obsaženého v prepolymeru.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že kontakt antistatického prostředku s /a/ katalyzátorem a /b/ organokovovou sloučeninou před nebo v průběhu předpolymerace a kontakt antistatického prostředku s prepolymerem po skončení předpolymerace se provádí v přítomnosti kapalného uhlovodíku, tvořeného buď inertním nasyceným uhlovodíkem nebo alfa-olefinem.

12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 6 až 11, vyznačující se tím, že katalyzátorem je buď katalyzátor Ziegler-Natta typu, obsahující alespoň jeden přechodový kov, zvolený ze skupiny zahrnující titan, vanad, hafnium, zirkonium a chrom, a popřípadě nosič ze žáruvzdorného oxidu, nebo katalyzátor, obsahující oxid chromu, nanesený na žáruvzdorném oxidu a aktivovaný působením tepla v neredukující atmosféře.

13. Způsob /ko/ polymerace jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi, vyznačující se tím, že se provádí uváděním prepolymeru podle kteréhokoli z nároků 1 až 5 do plynného /ko/ polymeračního prostředí.

14. Způsob podle nároku 13, vyznačující se tím, že prepolymer se do plynného /ko/ polymeračního prostředí uvádí ve formě suspenze v kapalném uhlovodíku, tvořeném inertním nasyceným uhlovodíkem nebo alfa-olefinem, nebo v práškové formě.