

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

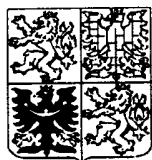
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3145-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 10. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **26.10.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/548593**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 05. 97**
(Věstník č. 5/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F10/02
C 08 F10/04

(71) Přihlášovatel:

UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS
TECHNOLOGY CORPORATION, Danbury,
CT, US;

(72) Původce:

Foster George Norris, Bloomsbury, NJ, US;
James David Edward, Milford, NJ, US;
Karol Frederick John, Belle Mead, NJ, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy polyethylenové směsi in situ

(57) Anotace:

Způsob výroby polyethylenové směsi in situ, při kterém se kontaktuje přinejmenším jeden katalytický systém na bázi metalocenu s jedním nebo více alfa-olefiny v každém ze dvou nebo více reaktorech zapojených do série v plynové fázi za polymeračních podmínek, s tím, že: (a) do každého z uvedených reaktorů se zavádí ethylen, (b) případně se do přinejmenším jednoho reaktoru zavádí jeden nebo více alfa-olefinů, které obsahují přinejmenším 3 atomy uhlíku, nebo dienový komonomer, (c) směs ethylenové polymerní matrice a katalyzátoru vytvořená v prvním reaktoru v uvedené sérii se převádí do následujících reaktorů v této sérii, a (d) polymerační podmínky v každém z těchto reaktorů v sérii se udržují takové, že se v přinejmenším jednom reaktoru získá polymer s vysokou molekulovou hmotností a v přinejmenším jednom dalším reaktoru se získá polymers nižší molekulovou hmotností.

CZ 3145-96 A3

PV 3145-96

č.j.	188598
DOŠLO	
03 XII 96	
URAD PRONĚKOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

Způsob výroby polyethylenové směsi *in situ*

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby polyethylenové směsi *in situ*, při kterém se používá přinejmenším jednoho metalocenového katalyzátoru, prováděné ve dvou nebo více reaktorech zařazených v sérii.

Dosavadní stav techniky

Podle dosavadního stavu techniky jsou známy postupy přípravy polyethylenů o různých hustotách, přičemž tyto polyethyleny jsou používány pro zhotovení fólií charakterizovaných vynikající pevností v tahu, vysokým celkovým prodloužením, dobrou rázovou houževnatostí a vynikající odolností proti protržení. Tyto vlastnosti se zlepšují společně s houževnatostí v případech, kdy se použije polyethylen s vysokou molekulovou hmotností. Ovšem s tím, jak molekulová hmotnost polyethylenu stoupá, zpracovatelnost obvykle klesá. Zachování vlastností charakteristických pro polymery o vysoké molekulové hmotnosti je možno dosáhnout tak, že se připraví směsi polymerů o vysoké molekulové hmotnosti s polymery o nízké molekulové hmotnosti, přičemž se současně zlepšuje vytlačovatelnost (což je vlastnost charakteristická pro komponenty o nízké molekulové hmotnosti).

Postup výroby směsí polymerů ve vícestupňovém reakčním systému je popsán v patentech Spojených států amerických č. 5 047 468 a 5 149 738. Ve stručnosti je možno uvést, že tento postup se týká způsobu přípravy polymerních směsí

in situ, při kterém se v jednom reaktoru připraví ethylenové kopolymery o vysoké molekulové hmotnosti a v dalším reaktoru se připraví ethylenové kopolymery s nízkou molekulovou hmotností. Tento postup obvykle zahrnuje kontinuální kontaktování směsi ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů s katalytickým systémem za polymeračních podmínek ve dvoufázovém systému vytvořeném v reaktorech s fluidním ložem, které jsou zapojeny do série, přičemž uvedený katalytický systém obsahuje :

- (i) katalytický prekurzor na bázi hořčík/titan nanesený na nosiči,
- (ii) jednu nebo více aktivačních sloučenin obsahujících hliník, a
- (iii) hydrokarbylaluminiový kokatalyzátor.

I když bylo v případě těchto *in situ* polymerních směsí, připravených shora uvedeným způsobem, zjištěno, že mají výhodné vlastnosti, běžná komerční aplikace těchto granulovaných bimodálních polymerů je velmi často omezena v důsledku určité úrovně výskytu nedispergovaných vysokomolekulárních složek, obecně nazývaných "gely", vznikajících při těchto postupech. Kromě toho je třeba uvést, že o těchto specifických katalyzátorech je známo, že při jejich aplikaci se získají polymery s velmi širokým rozmezím molekulových hmotností, což rovněž znamená určité nevýhody z hlediska přesné kontroly struktury a vlastností polymerů.

Podstata vynálezu

Cílem předmětného vynálezu je proto vyvinout nový postup přípravy polymerních směsí *in situ*, který by překonal nedostatky předchozích postupů.

Podstata tohoto postupu spočívá v kontaktování katalytického systému, který obsahuje přinejmenším jeden katalyzátor na bázi metalocenu, s jedním nebo více alfa-olefiny ve dvou nebo více reaktorech zapojených do série, v plynové fázi tohoto reaktoru za polymeračních podmínek.

Charakteristickými znaky postupu podle vynálezu jsou následující pracovní stupně :

- do každého z uvedených reaktorů se zavádí ethylen,
 - případně se do přinejmenším jednoho reaktoru zavádí jeden nebo více alfa-olefinů nebo dienů, které obsahují přinejmenším 3 atomy uhlíku,
 - v prvním reaktoru se tvoří přinejmenším jeden aktivní katalyzátor,
 - směs ethylenové polymerní matrice a katalyzátoru vytvořená v prvním reaktoru v uvedené sérii se převádí do následujících reaktorů v této sérii,
 - přičemž polymerační podmínky v každém z těchto reaktorů v sérii se udržují takové, že v přinejmenším jednom reaktoru se tvoří vysokomolekulární polymer a v přinejmenším dalším reaktoru se tvoří nízkomolekulární polymer.
- Kromě toho je přinejmenším jeden katalyzátor metalocen.

I když je možno tuto polymerní směs vyrobit ve dvou nebo více reaktorech zapojených do série, je výhodné tuto polymerní směs vyrábět ve dvou reaktorech zapojených do série, přičemž se při tomto postupu směs polymeru a katalytického prekurzoru převádí z prvního reaktoru do druhého reaktoru, ve kterém se připravuje jiný polymer a ve kterém se mísí *in situ* s polymerem z prvního reaktoru. V případě, kdy se použije více než dvou reaktorů je zřejmé,

že směs polymeru a katalyzátoru z prvního reaktoru se převádí z jednoho reaktoru do dalšího reaktoru zařazeného v sérii společně s polymerem vytvořeným v každém z dalších reaktorů. Tímto způsobem se dosahuje kontinuálního smíchávání.

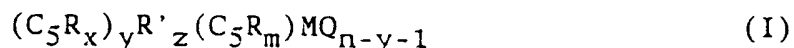
Pro účely předmětného vynálezu se termínem "reaktor" míní buďto nezávislý reaktor nebo stupeň v reaktoru. Z výše uvedeného je patrné, že tento postup je možno provést ve dvou nebo více nezávislých reaktorech, ve dvou nebo více stupních v jediném reaktoru nebo v soustavách, ve kterých jsou kombinovány reaktory a reakční stupně, přičemž všechny jsou spojeny do série. Ve výhodném provedení se ovšem tento postup podle vynálezu provádí ve dvou nezávislých reaktorech.

Polymerem, který se produkuje v libovolném z reaktorů, může být homopolymer ethylenu nebo kopolymer ethylenu a přinejmenším jednoho alfa-olefinu, který obsahuje přinejmenším 3 atomy uhlíku. Ve výhodném provedení obsahují tyto kopolymery ethylenu a přinejmenším jednoho alfa-olefinového komonomeru 3 až 12 atomů uhlíku, a nebo polymery s přinejmenším jedním dienovým komonomerem obsahují 4 až 12 atomů uhlíku. Podle nejvýhodnějšího provedení obsahují tyto alfa-olefiny 3 až 8 atomů uhlíku, přičemž těmito alfa-olefiny mohou být například propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten nebo 1-okten. Kromě toho je nutno uvést, že se kromě ethylenu doporučuje použití maximálně jednoho nebo dvou alfa-olefinových komonomerů v jednom reaktoru. Obvykle jsou vyráběny směsi homopolymer/homopolymerní směsi, homopolymer/kopolymerní směsi nebo kopolymer/kopolymerní směsi.

V této souvislosti je třeba uvést, že uvedená *in situ* směs může být charakterizována jako multimodální polymer, ve výhodném provedení podle vynálezu jako bimodální nebo trimodální polymer. Tento polymer může být multimodální pokud se týče rozdělení molekulové hmotnosti a nebo rozdělení komonomeru. Tyto vlastnosti multimodálních polymerů silně závisí na podílech jednotlivých *in situ* použitých složek směsi.

Metalocenovými katalyzátory, které jsou vhodné k použití podle předmětného vynálezu jsou organokovové sloučeniny představující cyklopentadienylové deriváty přechodných kovů, ve výhodném provedení kovy ze skupiny IVB, VB, VIB nebo ze skupiny VIII Periodického systému prvků, přičemž mezi tyto látky je možno zahrnout mono-, di- a tricyklopentadienylové sloučeniny a jejich deriváty s přechodnými kovy. Zejména vhodné jsou metalocenové komplexy kovů ze skupiny IVB a VB, jako jsou například titan, zirkonium, hafnium a vanad. Aluminoxany a sloučeniny boru představují všeobecně běžně známé sloučeniny z dosavadního stavu techniky sloužící jako metalocenové aktivátory, přičemž tyto složky jsou rovněž použity v případě předmětného vynálezu.

Ve výhodném provedení je možno tyto metalocenové sloučeniny charakterizovat obecným vzorcem I :



ve kterém znamená :

M kov ze skupiny IIIB až VIII Periodického systému prvků,

(C_5R_x) a (C_5R_m) znamenají stejné nebo rozdílné

cyklopentadienylové nebo substituované cyklopentadienylové skupiny připojené na M,

R má v každém z jednotlivých případů stejný nebo různý význam, přičemž znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu, jako je například alkylová skupina, alkenylová skupina, arylová skupina, alkylarylová skupina nebo arylalkylová skupina, které obsahují 1 až 20 atomů uhlíku nebo jsou dva atomy uhlíku navzájem spojeny a tvoří kruh obsahující 4 až 6 atomů uhlíku,

R' představuje substituovanou nebo nesubstituovanou alkylenovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, dialkyl nebo diarylgermanium nebo křemík, nebo znamená alkyl nebo arylfosfinový nebo aminový zbytek přemostující dva (C_5R_x) a (C_5R_m) kruhy,

Q znamená hydrokarbylovou skupinu, jako je například arylová skupina, alkylová skupina, alkenylová skupina, alkylarylová skupina nebo arylalkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, hydrokarboxyskupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo atom halogenu, přičemž tyto skupiny mohou být stejné nebo navzájem různé,

z je 0 nebo 1,

y je 0, 1 nebo 2,

z je 0 v případě, že y je 0,

n je 0, 1, 2, 3 nebo 4 v závislosti na valenčním stavu

M, a

$n - y \geq 1$.

Jako ilustrativní příklad uvedených metalocenů výše znázorněného obecného vzorce, které ovšem nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu, je možno uvést dialkylmetaloceny, jako je například dimethylbis(cyklopentadienyl)titanium, difenyl-bis(cyklopentadienyl)titanium, dimethyl-bis(cyklopentadienyl)zirkonium,

difenyl-bis(cyklopentadienyl)zirkonium,
dimethyl-bis(cyklopentadienyl)hafnium,
difenyl-bis(cyklopentadienyl)hafnium,
di-neopentyl-bis(cyklopentadienyl)titanium,
di-neopentyl-bis(cyklopentadienyl)zirkonium,
dibenzylbis(cyklopentadienyl)titanium,
dibenzylbis(cyklopentadienyl)zirkonium,
dimethylbis(cyklopentadienyl)vanadium,
dále monoalkylmetaloceny, jako je například
bis(cyklopentadienyl)titaniummethylchlorid,
bis(cyklopentadienyl)titaniummethylchlorid,
bis(cyklopentadienyl)titaniumfenylchlorid,
bis(cyklopentadienyl)zirkoniummethylchlorid
bis(cyklopentadienyl)zirkoniummethylchlorid,
bis(cyklopentadienyl)zirkoniumfenylchlorid,
bis(cyklopentadienyl)titaniummethylbromid, dále
trialkylmetaloceny, jako je například
trimethylcyklopentadienyltitanium,
trifenylcyklopentadienyltitanium a
trineopentylcyklopentadienylzirkonizum,
trimethylcyklopentadienylzirkonium,
trifenylcyklopentadienylhafnium,
trineopentylcyklopentadienylhafnium
a trimethylcyklopentadienylhafnium, dále
monocyklopentadienyly titanocenů, jako je například
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrichlorid,
pentaethylcyklopentadienyltitaniumtrichlorid,
difenylbis(pentamethylcyklopentadienyl)titanium, dále
karbenové sloučeniny reprezentované vzorcem :
bis(cyklopentadienyl)titanium=CH₂ a deriváty této reakční
látky, dále substituované bis(cyklopentadienyl)titanické
sloučeniny, jako je například bis(indenyl)titaniumdifenyl
nebo dichlorid, bis(methylcyklopentadienyl)titaniumdifenyl

nebo dihalogenidy, dialkylové, trialkylové, tetra-alkylové a penta-alkylové cyklopentadienylytitaniové sloučeniny, jako je například

bis(1,2-dimethylcyklopentadienyl)titaniumdifenyl nebo dichlorid, bis(1,2-diethylcyklopentadienyl)titaniumdifenyl nebo dichlorid, křemíkové, fosfinové, aminové nebo uhlíkové můstkové cyklopentadienové komplexy, jako je například dimethylsilyldicyklopentadienylytitaniumdifenyl nebo dichlorid, methylfosfindicyklopentadienylytitaniumdifenyl nebo dichlorid, methylendicyklopentadienylytitaniumdifenyl nebo dichlorid a další dihalogenidové komplexy, a podobné další sloučenina, a stejně tak i můstkové metalocenové sloučeniny, jako je například

isopropyl(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, isopropyl(cyklopentadienyl)(oktahydrofluorenyl)zirkoniumdichlorid,

difenylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid,

diisopropylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid,

diisobutylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid,

di-terc-butylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)-zirkoniumdichlorid,

cyklohexyliden(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid,

diisopropylmethylen(2,5-dimethylcyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid,

isopropyl(cyklopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdichlorid, difenylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdichlorid,

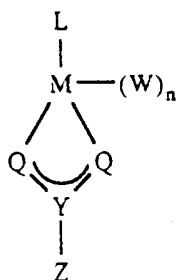
diisopropylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdichlorid,

diisobutylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdichlorid, di-terc-butylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdichlorid, cyklohexyliden(cyklopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdichlorid, diisopropylmethylen(2,5-dimethylcyklopentadienyl)(fluorenyl)hafniumdichlorid, isopropyl(cyklopentadienyl)(fluorenyl)titaniumdichlorid, difenylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)titaniumdichlorid, diisopropylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)titaniumdichlorid, diisobutylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)titaniumdichlorid, di-terc-butylmethylen(cyklopentadienyl)(fluorenyl)titaniumdichlorid, cyklohexyliden(cyklopentadienyl)(fluorenyl)titaniumdichlorid, diisopropylmethylen(2,5-dimethylcyklopentadienylfluorenyl)titaniumdichlorid, racemický dichlorid-ethylenbis(1-indenyl)zirkoničitý, racemický dichlorid-ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkoničitý, racemický dichlorid dimethylsilyl-bis(1-indenyl)zirkoničitý, racemický dichlorid dimethylsilyl-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkoničitý, racemický dichlorid 1,1,2,2-tetramethylsilanylen-bis(1-indenyl)zirkoničitý, racemický dichlorid 1,1,2,2-tetramethylsilanylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkoničitý, dichlorid ethyliden(1-indenyltetramethylcyklopentadienyl)zirkoničitý, racemický dichlorid dimethylsilyl-bis(2-methyl-terc-butyl-1-cyklopentadienyl)zirkoničitý, racemický dichlorid ethylen-bis(1-indenyl)hafničitý, racemický

dichlorid ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-hafničitý, racemický dichlorid dimethylsilyl-bis(1-indenyl)-hafničitý, racemický dichlorid dimethylsilyl-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafničitý, racemický dichlorid 1,1,2,2-tetramethylsilanylen-bis(1-indenyl)hafničitý, racemický dichlorid 1,1,2,2-tetramethylsilanylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafničitý, dichlorid ethyliden-(1-indenyl-2,3,4,5-tetramethyl-1-cyklopentadienyl)hafničitý, racemický dichlorid ethylen-bis(1-indenyl)titaničitý, racemický dichlorid ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaničitý, racemický dichlorid dimethylsilyl-bis(1-indenyl)titaničitý, racemický dichlorid dimethylsilyl-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaničitý, racemický dichlorid 1,1,2,2-tetramethylsilanylen-bis(1-indenyl)titaničitý, racemický dichlorid 1,1,2,2-tetramethylsilanylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaničitý, a dichlorid ethyliden(1-indenyl-2,3,4,5-tetramethyl-1-cyklopentadienyl)titaničitý.

Další výhodný katalyzátor se získá reakcí prekurzoru katalyzátoru buďto obecného vzorce I nebo obecného vzorce II, které jsou uvedeny dále, s kokatalyzátorem, jako je například methylaluminoxan nebo modifikovaný aluminoxan, čímž se získá požadovaný katalyzátor.

Touto sloučeninou obecného vzorce I je sloučenina :



(I)

ve kterém :

M je přechodný kov, ve výhodném provedení zirkonium Zr nebo hafnium Hf,

L je substituovaný nebo nesubstituovaný π -vazebný ligand koordinovaný na M, ve výhodném provedení substituovaný cyklopentadienylový ligand,

Q mohou být stejné nebo rozdílné zbytky, které mají nezávisle význam vybraný ze souboru zahrnujícího -O- , -NR- , -CR₂- a -S-, ve výhodném provedení znamenají kyslík,

Y je buďto uhlík C nebo síra S, ve výhodném provedení uhlík C,

Z je zvolen ze souboru zahrnujícího -OR , -NR₂ , -CR₃ , -SR , -SiR₃ , -PR₂ a -H ,

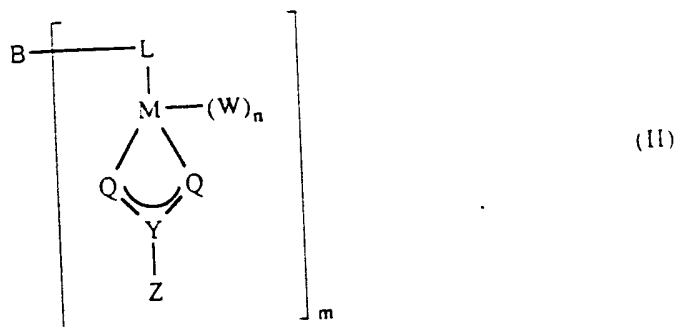
s tou podmínkou, že v případě, kdy Q je -NR- , potom Z je vybrán ze souboru zahrnujícího -OR , -NR₂ , -SR , -SiR₃ , -PR₂ a -H , ve výhodném provedení je Z zvolen ze souboru zahrnujícího -OR , -CR₃ a -NR₂,

n je 1 nebo 2,

W je jednovazná aniontová skupina v případě, že n je 2, nebo je W dvojevazná aniontová skupina v případě, že n je 1, ve výhodném provedení W znamená karbamátovou skupinu, karboxylátovou skupinu nebo jinou uvedenou heteroallylovou část vzniklou kombinací Q, Y a Z, a

R mohou být stejné nebo rozdílné zbytky, které nezávisle znamenají skupinu obsahující uhlík, křemík, dusík, kyslík a/nebo fosfor, kde jedna nebo více skupin R mohou být připojeny na substituent L, ve výhodném provedení R znamená uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, nejvýhodněji alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, přičemž jedna nebo více skupin mohou být připojeny na substituent L,

Uvedenou sloučeninou obecného vzorce II je sloučenina :



ve kterém :

M je přechodný kov, ve výhodném provedení zirkonium Zr nebo hafnium Hf,

L je substituovaný nebo nesubstituovaný π -vazebný ligand koordinovaný na M, ve výhodném provedení substituovaný cyklopentadienylový ligand,

Q mohou být stejné nebo rozdílné zbytky, které mají nezávisle význam vybraný ze souboru zahrnujícího -O- , -NR- , -CR₂- a -S-, ve výhodném provedení znamenají kyslík,

Y je buďto uhlík C nebo síra S, ve výhodném provedení uhlík C,

Z je zvolen ze souboru zahrnujícího -OR , -NR₂ , -CR₃ , -SR , -SiR₃ , -PR₂ a -H ,

s tou podmínkou, že v případě, kdy Q je -NR- , potom Z je vybrán ze souboru zahrnujícího -OR , -NR₂ , -SR , -SiR₃ , -PR₂ a -H , ve výhodném provedení je Z zvolen ze souboru zahrnujícího -OR , -CR₃ a -NR₂,

n je 1 nebo 2,

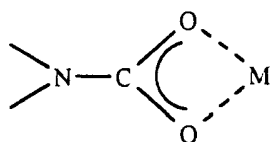
W je jednovazná aniontová skupina v případě, že n je 2, nebo je W dvojevazná aniontová skupina v případě, že n je 1, ve výhodném provedení W znamená karbamátovou skupinu, karboxylátovou skupinu nebo jinou uvedenou heteroallylovou část vzniklou kombinací Q, Y a Z, a

R mohou být stejné nebo rozdílné zbytky, které nezávisle znamenají skupinu obsahující uhlík, křemík, dusík, kyslík a/nebo fosfor, kde jedna nebo více skupin R mohou být připojeny na substituent L, ve výhodném provedení R znamená uhlovodíkovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, nejvýhodněji alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo arylovou skupinu, přičemž jedna nebo více skupin mohou být připojeny na substituent L,

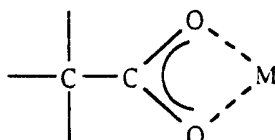
B je můstková skupina zvolená ze souboru zahrnujícího alkylenové skupiny a arylenové skupiny obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, přičemž případnými substituenty jsou uhlík nebo heteroatomy, germanium, silikon a alkylofosfory, a

m je 1 až 7, ve výhodném provedení 2 až 6, nejvýhodněji 2 nebo 3.

Nosné substituenty, které tvoří Q, Y a Z, představují jednonábojové polydentátové ligandy, které mají vzhledem ke své schopnosti polarizace elektronové účinky, podobně jako Cp' skupina. Podle nejvýhodnějšího provedení podle vynálezu se používají disubstituované karbamáty vzorce :

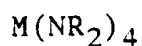


a karboxyláty vzorce :



Podle zejména výhodného provedení podle vynálezu je touto látkou indenylzirkoniumtris(diethylkarbamát).

Uvedené katalytické prekurzory podle vynálezu je možno připravit běžnými metodami podle dosavadního stavu techniky, přičemž tento postup přípravy není rozhodující. Ve výhodném provedení podle vynálezu se tento postup výroby katalyzátoru provádí tak, že se zdroj cyklopentadienylového ligandu uvede do reakce se sloučeninou kovu obecného vzorce :



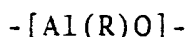
ve kterém mají M a R stejný význam jako bylo definováno shora, přičemž účelem je zavedení ligandu cyklopentadienylového typu do uvedené kovové sloučeniny. Takto získaný výsledný produkt se potom rozpustí v inertním rozpouštědle, jako je například toluen, a heterokumulen, jako je v tomto případě CO_2 , se potom uvede do kontaktu s rozpuštěným produktem za účelem zavedení do jedné nebo více $M-NR_2$ vazeb, za vzniku, v tomto případě, karbamátu. Tyto prekurzory se potom uvedou do reakce s aktivátorem, jako je například aluminoxan, za vzniku aktivního katalyzátoru.

Jako příklad dalších katalytických prekurzorů je možno uvést indenylzirkoniumtris(pivalát) nebo indenylzirkoniumtris(p-toluát)zirkoniumtris(pivalát), indenylzirkoniumtris(p-toluát), indenylzirkoniumtris(benzoát), (1-methylindenyl)zirkoniumtris(pivalát), (2-methylindenyl)zirkoniumtris(diethylkarbamát), (methylcyklopentadienyl)zirkoniumtris(pivalát),

cyklopentadienyltris(pivalát),
(pentamethylcyklopentadienyl)zirkoniumtris(benzoát).

Jak již bylo uvedeno shora, tyto katalytické prekurzory se používají ve spojení s aktivačními kokatalyzátory za vzniku katalytických kompozic vhodných pro přípravu polyolefinů. Ve výhodném provedení podle vynálezu je tímto aktivačním kokatalyzátorem některá z následujících látek :

(a) rozvětvený nebo cyklický oligomerní poly(hydrokarbylaluminiumoxid), který obsahuje opakující se jednotky obecného vzorce :



ve které R představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až asi 12 atomů uhlíku, arylovou skupinu, jako je například substituovaná nebo nesubstituovaná fenylová skupina nebo naftylová skupina, nebo

(b) boritany, jako je například tri(pentafluorfenyl)-boritan, triethyltetra(pentafluorfenyl)boritan a podobné jiné látky.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je aktivačním kokatalyzátorem podle uvedeného vynálezu rozvětvený nebo cyklický oligomerní poly(hydrokarbylaluminiumoxid). Ještě výhodněji je tímto aktivačním kokatalyzátorem aluminoxan, jako je například methylaluminoxan nebo modifikovaný methylaluminoxan.

Tento katalyticky aktivní materiál, je možno podle uvedeného vynálezu rozpustit ve vhodném rozpouštědle, čímž se získá roztok, který se potom zavádí do reakční zóny.

Ovšem je samozřejmé, jak již to bylo uvedeno výše, že podle nejvýhodnějšího provedení postupu podle vynálezu se reakční produkt metalocenu a aluminoxanu vhodným způsobem vytvoří *in situ* smícháním metalocenového katalyzátoru a aluminoxanového kokatalyzátoru těsně před zavedením směsi do reaktoru, přičemž se zajistí dostatečně dlouhý časový interval zdržení v tomto reaktoru aby mohla proběhnout reakce za vzniku katalyticky aktivního materiálu. I když toto řešení je vhodnější než první uvedené provedení, kdy se vytváří a odděluje pevný reakční produkt a potom se připravuje roztok tohoto reakčního produktu, který se zavádí do reakční zóny, toto uvedené provedení rovněž náleží do rozsahu předmětného vynálezu.

Množství aluminoxanu a metalocenu, výhodně používané pro přípravu katalyticky aktivního materiálu, ať již se tento aktivní materiál tvoří *in situ* při svém zavádění do plynové fáze reaktoru, nebo se vytváří v dostatečném předstihu a potom se zavádí tak jak byl připraven v kapalně formě do reaktoru, se může pohybovat ve velice širokém rozmezí. Molový poměr atomů hliníku, které jsou obsaženy v aluminoxanu, k atomům kovu obsaženým v metalocenu se obvykle pohybuje v rozmezí od asi 2 : 1 do asi 10 000 : 1, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu je tento poměr v rozmezí od asi 10 : 1 do asi 1 000 : 1 a ještě výhodněji v rozmezí od asi 50 : 1 do asi 200 : 1.

Uvedený metalocenový katalytický systém je možno zavádět do prvního reaktoru ve formě jednoho nebo více rozdílných metalocenů nebo je možno tento katalyzátor zavádět do druhého reaktoru. Podle dalšího provedení může být různorodý metalocenový katalytický systém zaváděn do každého reaktoru. Podle ještě dalšího provedení je možno

metallocenový katalytický systém zavádět do jednoho reaktoru a běžný Ziegler/Natta katalyzátor zavádět do jiného reaktoru. V tomto posledně jmenovaném provedení je uvedeným Ziegler/Natta katalyzátorem výhodně katalyzátor na bázi hořčíku a titanu, přičemž jako příklad těchto katalytických systémů je možno uvést látky popsané v patentu Spojených států amerických č. 4 302 565.

Metallocenový katalytický systém je možno použít v nenanesené formě, jako je to navrhováno v patentu Spojených států amerických č. 5 317 036, nebo ve formě produktu získaného rozprašováním sušením, jak je to popisováno v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 197 922, která byla podána 17. února 1994. Ve výhodném provedení podle vynálezu je tento katalytický systém použit v nenanesené formě. V případech, kdy je zapotřebí použít katalytických prekurzorů nebo aluminovaných uložených na nosiči, potom je ve výhodném provedení použit jako nosičový materiál oxid křemičitý (silika). Mezi další vhodné nosičové materiály patří anorganické oxidy, jako je například fosforečnan hlinitý, oxid hlinitý (alumina), směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého (silika/alumina) a oxid křemičitý modifikovaný různými reakčními složkami schopnými reakce s povrchovými silanoly, jako jsou například hlinité sloučeniny, přičemž jako příklad je možno uvést alkyhlinité sloučeniny a halogenidy hliníku, alkylové a halogenidové sloučeniny bóru dialkylzinkové sloučeniny a hexamethyldisilazan. Mezi typické nosičové materiály patří pevný, částečkový porézní materiál, který je v podstatě inertní ve vztahu k polymerační reakci. Tento nosičový materiál je obvykle použit ve formě suchého prášku, jehož průměrná velikost částic se pohybuje v rozmezí od asi 5 do asi 250 mikrometrů, a ve výhodném provedení v rozmezí od asi

10 do asi 100 mikrometrů, povrchová plocha tohoto nosičového materiálu je přinejmenším asi 50 čtverečních metrů na gram, ve výhodném provedení přinejmenším asi 250 čtverečních metrů na gram, přičemž velikost pórů je přinejmenším asi 50 Angströmů (5 nm) a ve výhodném provedení přinejmenším asi 200 Angströmů (20 nm). Obvykle se tento nosičový materiál na bázi oxidu křemičitého, jehož průměrná velikost částic je 75 mikrometrů a rozpětí rozdělení velikostí částic se pohybuje v rozmezí od 0,9 do 1,5, například získá frakcionováním oxidu křemičitého jako nosičového materiálu o průměrné velikosti částic 80 mikrometrů a o rozpětí rozdělení velikostí částic 1,9.

Při obvykle prováděném postupu přípravy polymeru, který je multimodální pokud se týče molekulové hmotnosti, se celý katalytický systém, který zahrnuje prekurzor nebo aktivovaný prekurzor a kokatalyzátor, zavede do prvního reaktoru. Tento systém může být přidáván buďto ve formě na nosičovém materiálu nebo v roztoku. Tento katalyzátor se potom vpraví do kopolymeru produkovanému v prvním reaktoru, přičemž takto získaná směs se převede do druhého reaktoru. Pokud se týče tohoto katalytického systému, potom do druhého reaktoru se z vnějšího zdroje zavádí pouze kokatalyzátor. Polymerace se provádí v podstatě v nepřítomnosti katalytických jedů, jako je například vlhkost, kyslík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a acetylen.

V prvním reaktoru se připraví polymer o relativně nízkém indexu toku taveniny (nebo vysoké molekulové hmotnosti), přičemž ve druhém reaktoru se připraví polymer s relativně vysokým indexem toku taveniny (nebo s nízkou molekulovou hmotností). Tento systém je možno označit jako "postupný způsob". V alternativním provedení se polymer

o nízké molekulové hmotnosti připravuje v prvním reaktoru, zatímco polymer o vysoké molekulové hmotnosti se připravuje ve druhém reaktoru. Tento systém je možno označit jako "zpětný způsob".

Směs polymeru a aktivního katalyzátoru se obvykle převádí z prvního reaktoru do druhého reaktoru za pomoci přechodové jednotky, ve které se jako přenosového média používá dusíku nebo recyklového plynu z druhého reaktoru.

V reaktoru, ve kterém se připravuje polymer s vyšší molekulovou hmotností (postupný způsob), jsou následující podmínky :

Index toku taveniny FI se pohybuje v rozmezí od asi 0,01 do asi 100 gramů za 10 minut, a ve výhodném provedení v rozmezí od asi 0,2 do asi 20 gramů za 10 minut. Molekulové hmotnost tohoto polymeru je obvykle v rozmezí od asi 30 000 do asi 500 000. Hustota tohoto polymeru je přinejmenším 0,860 gramu na krychlový centimetr, a ve výhodném provedení je tato hustota v rozmezí od 0,900 do 0,940 gramu na krychlový centimetr. Poměr indexů toku taveniny tohoto polymeru se může pohybovat v rozmezí od asi 16 do asi 70, a ve výhodném provedení podle vynálezu je tento poměr v rozmezí od asi 16 do asi 45.

Index toku taveniny MI se stanoví podle ASTM D-1238, podmínka E. Tato veličina se měří při teplotě 190 °C a 2,16 kilogramu a uvádí se v gramech za 10 minut. Index toku taveniny FI se stanoví podle ASTM D-1238, podmínka F. Tato veličina se měří při teplotě 190 °C a s desetinásobnou hmotností, než jaká byla použita u indexu toku taveniny MI, a uvádí se v gramech za 10 minut. Poměr indexů toku taveniny představuje poměr indexu toku taveniny FI k indexu toku

taveniny MI.

V reaktoru, ve kterém se připravuje polymer s nižší molekulovou hmotností (zpětný způsob), jsou následující podmínky :

Index toku taveniny MI se pohybuje v rozmezí od asi 0,2 do asi 3000 gramů za 10 minut, a ve výhodném provedení v rozmezí od asi 2 do asi 1000 gramů za 10 minut. Molekulové hmotnost tohoto polymeru s vyšším indexem toku taveniny je obvykle v rozmezí od asi 15 000 do asi 500 000. Hustota polymeru připraveného v tomto reaktoru je přinejmenším 0,900 gramu na krychlový centimetr, a ve výhodném provedení je tato hustota v rozmezí od 0,910 do 0,975 gramu na krychlový centimetr. Poměr indexů toku taveniny tohoto polymeru se může pohybovat v rozmezí od asi 16 do asi 70, a ve výhodném provedení podle vynálezu je tento poměr v rozmezí od asi 16 do asi 45.

Získaná směs neboli konečný produkt, ve stavu kdy je odveden z druhého reaktoru, má index toku taveniny MI v rozmezí od asi 0,02 do asi 20 gramů za 10 minut a ve výhodném provedení se tento index toku taveniny MI (21,2 N) pohybuje v rozmezí od asi 0,04 do asi 5,0 gramů za 10 minut, nebo se index toku taveniny FI (212 N) pohybuje v rozmezí od asi 4 gramů do asi 165 gramů za 10 minut. Poměr indexů toku taveniny je přinejmenším asi 25, a ve výhodném provedení podle vynálezu se pohybuje tento poměr indexů toku taveniny v rozmezí od asi 25 do asi 100. Molekulová hmotnost konečného produktu je obvykle v rozmezí od asi 50 000 do asi 500 000. Hustota této směsi je přinejmenším 0,900 gramu na krychlový centimetr, a ve výhodném provedení se tato hustota pohybuje v rozmezí od 0,910 do 0,960 gramu na krychlový centimetr.

Při provádění postupu podle vynálezu je výhodné, jestliže se v podstatě eliminují jemné podíly, což je možno provést například proséváním směsi běžným způsobem. Za tyto jemné podíly se obvykle považují částice, které mají velikost menší než asi 200 mikrometrů.

Jak již bylo uvedeno výše, tato směs může mít úzké až široké rozdělení molekulových hmotností, které je možno charakterizovat jako multimodální. Toto rozdělení molekulových hmotností se odráží v poměru M_w/M_n , který je v rozmezí od asi 2,5 do asi 40, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu se pohybuje v rozmezí od asi 3,0 do asi 30. Symbol M_w označuje hmotnostní průměr molekulové hmotnosti, symbol M_n je číselný průměr molekulové hmotnosti a hodnota M_w/M_n vymezuje oblast, kterou je možno označit jako index polydisperzity, což je měřítko rozsahu rozdělení molekulových hmotností. Hmotnostní poměr polymeru připraveném v reaktoru na přípravu polymeru o vyšší molekulové hmotnosti k polymeru připraveném v reaktoru na přípravu nižší molekulové hmotnosti se pohybuje v rozmezí od asi 0,4 : 1 do asi 2 : 1, a ve výhodném provedení se toto rozmezí pohybuje v rozmezí od asi 0,75 : 1 do asi 1,6 : 1. Optimální hmotnostní poměr je asi 1 : 1. Tento poměr je znám pod označením mísící poměr (neboli rozdělovací poměr).

Při provádění obvyklého *in situ* postupu, při kterém se provádí smíchávání polymerů, se katalytický systém, ethylen, alfa-olefin a vodík kontinuálním způsobem zavádí do prvního reaktoru, směs polymeru a katalyzátoru se kontinuálním způsobem převádí z prvního reaktoru do druhého reaktoru, a do druhého reaktoru se kontinuálním způsobem zavádí ethylen, alfa-olefin a vodík, a stejně tak kokatalyzátor.

Konečný produkt se odvádí ze druhého reaktoru.

V reaktoru, ve kterém je nižší index toku taveniny MI, což se obráží v indexu toku taveniny FI, se pracuje následujícím způsobem. V případě, kdy je zapotřebí připravit kopolymer, se molární poměr alfa-olefinu k ethylenu může pohybovat v rozmezí od asi 0,001 : 1 do asi 0,4 : 1, přičemž tento poměr je ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od asi 0,001 : 1 do asi 0,2 : 1. Molární poměr vodíku (v případě, kdy je použit) k ethylenu se může pohybovat v rozmezí od asi 0,0003 : 1 do asi 0,3 : 1, a ve výhodném provedení podle vynálezu je tento poměr v rozmezí od asi 0,0007 : 1 do asi 0,1 : 1. Provozní teplota se obvykle pohybuje v rozmezí od asi 60 °C do asi 100 °C. Výhodná provozní teplota se mění v závislosti na požadované hustotě, to znamená nižší teplota se používá pro polymery s nižší hustotou a vyšší teplota se používá pro polymery s vyšší hustotou.

V reaktoru, ve kterém je vyšší index toku taveniny MI, se pracuje následujícím způsobem. V případě, kdy je zapotřebí připravit kopolymer, se molární poměr alfa-olefinu k ethylenu může pohybovat v rozmezí od asi 0,001 : 1 do asi 0,6 : 1, přičemž tento poměr je ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od asi 0,001 : 1 do asi 0,42 : 1. Molární poměr vodíku k ethylenu se může pohybovat v rozmezí od asi 0,003 : 1 do asi 3 : 1, a ve výhodném provedení podle vynálezu je tento poměr v rozmezí od asi 0,007 : 1 do asi 2,2 : 1. Provozní teplota se obvykle pohybuje v rozmezí od asi 70 °C do asi 110 °C. Jak již bylo uvedeno výše, provozní teplota se ve výhodném provedení určuje v závislosti na požadované hustotě.

Mezi polymerní produkty, které je možno vyrobit tímto postupem podle předmětného vynálezu, je možno zahrnout jak zlepšené lineární nízkohustotní polyethyleny tak nízkohustotní polyethyleny, které mají charakteristiky podobné polymerům vyrobeným vysokotlakým postupem.

Tlak, to znamená celkový tlak v každém reaktoru, se může pohybovat v rozmezí od asi 1,38 MPa do asi 3,103 MPa, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu je tento tlak v rozmezí od asi 1,93 MPa do asi 2,41 MPa. Parciální tlak ethyleny v prvním reaktoru a parciální tlak ethyleny ve druhém reaktoru se upraví podle požadovaného produkovaného množství polymeru v každém z těchto reaktorů, to znamená tak, aby bylo dosaženo výše uvedeného mísícího poměru (neboli rozdělovacího mísícího poměru). Doplněk do celkové hodnoty požadovaného tlaku se dosahuje alfa-olefinem, který je jiný než ethylen, a inertním plynem, jako je například dusík.

Polymerace podle vynálezu se ve výhodném provedení provádí v plynové fázi ve dvou nebo více reaktorech pracujících s fluidním ložem, přičemž tyto reaktory jsou zapojeny do série, ovšem rovněž je možno provádět tento postup v jednom nebo více míchaných tankových reaktorech. Typický reaktor pracující s fluidním ložem je možno popsat následujícím způsobem. Lože je obvykle tvořeno ze stejného granulovaného polymeru, který se vyrábí v tomto reaktoru. Takže během provádění této polymerační reakce toto lože obsahuje vyrobené polymerní částice, narůstající částice polymeru a katalytické částice, které jsou fluidizovány při provádění polymeračního procesu, přičemž se do tohoto reaktoru zavádí modifikační plynové složky takovou průtočnou rychlostí nebo v takovém průtočném množství, které je

dostatečné k udržování částic v odděleném stavu a k fungování jako tekutina. Tento fluidizační plyn obsahuje výchozí nástřikovou surovinu, výrobní čerstvou nástřikovou surovinu (přidavnou surovinu) a recyklovaný plyn, to znamená komonomery a v případě potřeby modifikátory a/nebo inertní nosičový plyn.

Podstatnými částmi tohoto reakčního systému jsou reakční nádoba, lože, deska na rozdělování plynu, vstupní a výstupní potrubí, kompresor, chladič recyklovaného plynu a systém na odvádění produktu. V uvedené reakční nádobě je nad ložem uspořádána zóna na snižování rychlosti a v loži je vytvořena reakční zóna. Tyto obě zóny jsou uspořádány nad deskou pro rozdělování plynu. Takovýto typický reaktor s fluidním ložem je popsán v patentu Spojených států amerických č. 4 482 687 a typický polymerační postup prováděný ve fluidním loži je popsán v patentu Spojených států amerických č. 4 302 565.

Plynové nástřikové proudy ethylenu, dalších plynných alfa-olefinů a vodíku, v případě, že je použit, jsou ve výhodném provedení podle vynálezu zaváděny do reaktorového recyklového potrubí společně s kapalnými alfa-olefiny a s roztokem kokatalyzátoru. Případně je možno kapalný kokatalyzátor zavádět přímo do fluidního lože. Částečně aktivovaný nebo úplně aktivovaný prekurzor katalyzátoru se ve výhodném provedení nastřikuje do fluidního lože ve formě pevné látky nebo ve formě suspenze v minerálním oleji. V případě částečné aktivace se do reaktoru přidává aktivátor. Složení produktu je možno měnit změnou molárních poměrů jednotlivých komonomerů zaváděných do fluidního lože. Získaný produkt je kontinuálně odváděn v granulované formě nebo ve formě částic z reaktoru postupně s tím, jak

s postupující polymerací narůstá lože. Výrobní výkon se kontroluje úpravou hodnoty parciálního tlaku. Kontrolování průměrné molekulové hmotnosti je možno provádět úpravou molárního poměru vodíku k ethylenu. Uvedené alfa-olefiny (jiné než ethylen) mohou být přítomny v celkovém množství odpovídajícímu až 20 procentům hmotnostním kopolymeru, přičemž v případě, kdy jsou použity, jsou ve výhodném provedení obsaženy v kopolymeru v celkovém množství v rozmezí od asi 1 do asi 15 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost kopolymeru.

Doba zdržení této směsi reakčních složek, včetně plyných a kapalných reakčních složek, katalyzátoru a polymeru se může v každém fluidním loži pohybovat v rozmezí od asi 1 do asi 12 hodin, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu je tato doba zdržení v rozmezí od asi 2 do asi 5 hodin.

Popis typického promíchávaného tankového reaktoru a postupu prováděného v tomto reaktoru je následující. Tímto promíchávaným tankovým reaktorem je dvoufázový (plyn/pevná látka) reaktor se zpětně promíchávaným ložem (fluidního typu). Na centrálním hřídeli je uspořádána sada čtyř stěračů uchycených na tomto centrálním hřídeli horizontálně, přičemž tento hřídel se otáčí rychlostí 200 otáček za minutu a tímto způsobem se udržují částice v reaktoru v mechanickém fluidním stavu. Válec stíraný těmito stěrači má výšku 40,6 centimetru a v průměru má 39,7 centimetru, přičemž mechanicky fluidizovaný prostor má objem 46 litrů. Objem plynu, který je větší než je mechanicky fluidizovatelný objem vzhledem k vertikální válcové komoře, je celkem 54,6 litru. Na horním konci vertikálního válce reaktoru je uspořádána rozdružovací nádoba. Tato nádoba má plynový objem

68 litrů, což více než zdvojnásobuje objem plynu v reaktoru. Plyn je kontinuálně recirkulován oběma reaktory a rozdružovací nádobou za pomoci dmyhadla, takže plynová směs při tomto postupu zůstává homogenní.

V reaktoru se používá tlak, který se obvykle pohybuje v rozmezí od 2,07 MPa do 3,103 MPa. Monomery a vodík (pro kontrolování molekulové hmotnosti) se přivádí do reaktoru kontinuálním způsobem prostřednictvím kontrolních ventilů. Parciální tlak monomeru se pohybuje obvykle v rozmezí od 1,034 MPa do 2,07 MPa. Obsah komonomeru (v případě, že je nějaký použit) v polymeru se kontroluje úpravou nástřikových rychlostí a tímto způsobem se udržuje konstantní molární poměr komonomer/monomer v plynové fázi. Složení plynové směsi se měří ve čtyřminutových až šestiminutových intervalech plynovým chromatografem. Molekulová hmotnost polymeru se kontroluje úpravou nástřikového množství vodíku, přičemž se udržuje konstantní molární poměr vodíku k monomeru v plynové fázi. Celkové složení tohoto plynu doplňuje dusík, který se přivádí společně s katalyzátorem a odvádí se prostřednictvím mírného odvětrávání reakčních plynů. Otvor pro odvětrávání se ovládá pomocí počítače tak, aby byl v reaktoru udržován stále konstantní celkový tlak.

Tento reaktor se chladí pomocí vnějšího pláště s chladícím glykolem. Teplota lože se měří pomocí RTD teplotní sondy zabudované v teploměrné jímce prostupující do lože reaktoru v úhlu 60° pod horizontální rovinou v místě mezi soustavou shrnovačů uspořádaných uvnitř reaktoru. Teplota v reaktoru se kontroluje na hodnotách v rozmezí od 10 °C do 110 °C. Prekurzor katalyzátoru je možno zavádět buďto v suchém stavu nebo ve formě suspenze. Suchý prekurzor katalyzátoru se odměřuje po dávkách do dusíkového proudu

použitému v množství 0,23 kg až 0,46 kg za hodinu a tento proud se zavádí do reaktoru prostřednictvím trubky 0,32 centimetru. Suspenze prekurzoru katalyzátoru se odměřuje po dávkách do kontinuálního proudu buďto isopentanu nebo roztoku kokatalyzátoru v isopentanu prostřednictvím trubky 0,32 centimetru a tato směs se přivádí do reaktoru současně s proudem dusíku v množství 0,23 kg až 0,46 kg za hodinu, což zabraňuje polymeru aby se tvořil v místě nástřikové trubice. V každém případě se katalyzátor nastříkuje do lože v úhlu přibližně 45° pod vertikálou do středové zóny mezi předními a zadními shrnovači.

V obvyklém vsázkovém provedení se získává podíl granulovaného polymeru v množství 9,1 kilogramu až 11,3 kilogramu, přičemž horní limit je v rozmezí od 13,6 kilogramu do 15,9 kilogramu. Tato produkce se získá obvykle v intervalu 3 až 6 hodin. V alternativním provedení je možno reaktor provozovat kontinuálním způsobem, při kterém se granulovaný polymer odtahuje obvykle v dávkách 0,18 kilogramu, přičemž polymerace probíhá dále. Při kontinuálním postupu je možno systém pro odvádění produktu uvést do chodu až teprve poté, co hmotnost lože dosáhne 6,8 kilogramu až 11,3 kilogramu, přičemž rychlost odvádění se přizpůsobuje tak, aby byla hmotnost lože udržována konstantní.

Obvyklý postup probíhá tak, že se monomery uvádí do reaktoru a nástřikové proudy se upravují tak dlouho, dokud se nedosáhne požadovaného složení plynové směsi. Počáteční vsázka kokatalyzátoru se přidává před zahájením nastřikování prekurzoru katalyzátoru za účelem vychytání veškerých katalytických jedů přítomných v tomto reaktoru. Po zahájení nastřikování prekurzoru katalyzátoru se do reaktoru přivádí monomery, přičemž jejich množství je dostatečné k udržení

jejich koncentrace v plynu a požadovaných poměrů. Se zvyšujícím se množstvím katalyzátoru vzrůstá produkované množství polymeru až na 0,23 kilogramu až 0,46 kilogramu za hodinu, přičemž v tomto okamžiku se nástřik prekurzoru katalyzátor upraví tak, aby bylo udržováno vyráběné množství polymeru na konstantní úrovni. Nastříkované množství kokatalyzátoru se udržuje v poměru k nastříkovanému množství prekurzoru katalyzátoru. K usnadnění promíchávání a dispergování katalyzátoru během počáteční fáze provozování tohoto postupu je možno použít spouštěcí lože. Po vytvoření požadované hmotnosti vsázky se reaktor rychle odventiluje a monomery se vyčistí od polymeru za pomoci dusíku. Tato vsázka se potom odvede do boxu, který je otevřen do atmosféry, pokud není zapotřebí provést deaktivaci katalyzátoru jiným způsobem. V případě vícesložkového reakčního postupu, jako je například příprava směsi *in situ*, se požadovaná frakce polymeru připraví za počátečních reakčních podmínek, tyto podmínky se potom změni na podmínky vhodné k provedení následujícího stupně polymerace a reakce potom dále pokračuje. V této souvislosti je třeba poznamenat, že tento postup je možno provozovat kondenzačním způsobem, jak je to uvedeno v patentech Spojených států amerických č. 5 588 790, 5 352 749 a 5 436 304.

Polymerní směs získaná libovolným výše uvedeným způsobem může být vytlačována běžným způsobem v běžném extrudéru (s hladkým nebo drážkovým pouzdrem), který je přizpůsoben pro daný účel. Tyto extrudéry a postupy vytlačování jsou popsány například v patentech Spojených států amerických č. 4 814 135, 4 857 600, 5 076 988 a 5 153 382. Jako příklad různých extrudérů, kterých je možno použít pro vytlačování fólie, je možno uvést jednošnekový extrudér, jak je například typ modifikovaný

s hubicí na rozfukování fólie a vzduchovým prstencem a zařízením na kontinuální odebrání, zařízení na vyfukování fólie a extrudér pro výrobu ploché fólie. Typický jednošnekový extrudér je možno popsat jako zařízení, které má na svém horním konci násypku a na svém dolním konci má hubicí. Tato násypka ústí do pouzdra, ve kterém je umístěn šnek. Na spodním konci, mezi koncem šneku a hubicí je uspořádána sada sít a rozražeč. Doporučuje se rozdělit část extrudéru, ve které je umístěn šnek, na tři sekce, to znamená nástřikovou sekci, kompresní sekci a odměřovací sekci, a na několik zahřívacích zón ve směru od zadní zahřívací zóny k přední zahřívací zóně, přičemž tyto soustavy sekcí a zón jsou uspořádány ve směru od horního konce k dolnímu konci. V případě použití více pouzder jsou tato pouzdra uspořádána v sérii. Poměr délky k průměru každého pouzdra se pohybuje v rozmezí od asi 16 : 1 do asi 30 : 1. Vytlačování je možno provádět při teplotách v rozmezí od asi 160 °C do asi 270 °C, přičemž ve výhodném provedení se toto vytlačování provádí při teplotách v rozmezí od asi 180 °C do asi 240 °C.

Různé další detaily postupů a zařízení, které jsou zmiňovány ve shora uvedeném textu, je možno nalézt v patentech Spojených států amerických č. 4 684 703, 4 293 673 a 4 354 009.

Jako příklad běžně používaných aditiv, která je možno zavádět podle vynálezu do produkované směsi, je možno uvést antioxidanty, absorbéry ultrafialového záření, antistatická činidla, pigmenty, barviva, nukleační činidla, plniva, kluzná činidla, retardanty hoření, plastifikátory, zpracovávací pomocné látky, maziva, stabilizátory, inhibitory tvorby kouře, činidla pro kontrolu viskozity

a zesíťovací činidla, dále katalyzátory a aktivátory, látky pro dosažení lepivosti (adheziva) a antiblokovací činidla. Kromě plniv mohou být tato aditivní činidla přítomna ve směsi podle vynálezu v množství v rozmezí od asi 0,1 dílu hmotnostního do asi 10 dílů hmotnostních aditiva na každých 100 dílů hmotnostních polymerní směsi. Plniva je možno přidávat v množství až 200 dílů hmotnostních nebo více na každých 100 dílů polymerní směsi.

Příklady provedení vynálezu

Postup přípravy polyethylenové směsi *in situ* podle předemtného vynálezu bude v dalším blíže popsán s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu byl připraven impregnovaný prekurzor katalyzátoru následujícím způsobem. Na nosičový materiál na bázi oxidu křemičitého (silika) byla z roztoku (v toluenu) impregnována bis(cyklopentadienyl)zirkonium-ethylchloridová směs. Oxid křemičitý byl nejdříve usušen při teplotě 600 °C za účelem odstranění vody a většiny povrchových silanolů a potom byl tento materiál chemicky zpracován triethylhliníkem (TEAL) za účelem dalšího pasivování před zbývajícím podílem silanolů. Takto zpracovaný nosičový materiál měl průměrnou velikost částic 80 mikrometrů a hodnotu rozpětí 1,2 (rozpětí rozdělení velikostí částic). Takto vysušený volně tekoucí impregnovaný prekurzor byl potom použije k provedení polymerace postupem podle vynálezu.

Polymerace byla v každém z uvedených příkladů prováděna ve stupních v promíchávaném reaktoru, který byl popsán výše. Polymerace byla zahájena nastříkáním 8 gramů podílu vsázky výše uvedeného prekurzoru katalyzátoru na nosiči a kontinuálním nastříkáním kokatalyzátoru do reaktoru společně s ethylenem, 1-hexenem a vodíkem. V okamžiku, kdy bylo vyrobeno potřebné množství polymeru v prvním stupni byly reakční podmínky změněny, přičemž byla produkována složka odpovídající druhému stupni tohoto procesu. Reakční teplota, poměry ethylenu, 1-hexenu a vodíku byly upraveny tak, aby byl získán konečný produkt o požadovaném poměru složek a aby bylo dosaženo požadované kompozice složky ve druhém stupni. V případě, kdy reakční rychlost začínala klesat byl do druhého stupně polymeračního procesu zaváděn další katalyzátor. Tato směs kopolymerů vyrobená *in situ* byla produkována v granulované formě. Reakční podmínky v každém stupni tohoto dvoustupňového postupu jsou uvedeny v následující tabulce č. I.

T A B U L K A I

Reaktor	Typ katalyzátoru	
	Metalocen (první stupeň)	Metalocen (druhý stupeň)
Celkový tlak (MPa)	2,41	2,41
Teplota (°C)	70	85
H ₂ /C ₂ (molární poměr)	0,000	0,001
C ₆ /C ₂ (molární poměr)	0,025	0,025
parciální tlak C ₂ (MPa)	1,72	1,24

Vlastnosti polymeru jsou uvedeny v následující tabulce č. II. Tyto vlastnosti se týkají vlastností polyethylenu vyrobeného v prvním stupni a vlastností konečné směsi.

T A B U L K A II

	Příklad 1	
	1. stupeň	2. stupeň
Index toku taveniny MI (g/10 minut)	0,05	1,6
Index toku taveniny FI (g/10 minut)	1	90
Poměr indexů toku taveniny	20	56
Hustota (g/cm ³)	0,920	0,920
Sypná hustota (g/cm ³)	--	0,352
APS (cm)	--	0,082
Rozdělení při smísení (% hmotnostní)	50	50

Polymery připravené podle výše uvedeného postupu byly potom vytlačovány na fólie o tloušťce 35 mikrometrů ve 20 mililimetrovém Brabenderově extrudéru vybaveném 150 milimetrovou hubicí na výrobu pásu, přičemž vytlačování bylo prováděno při teplotě 200 °C. V každé fólii bylo identifikováno postupně 100 "gelů", přičemž rozměr

a distribuce těchto gelů byly stanoveny video-mikroskopickou metodou. Frekvence výskytu gelů o dané velikosti (vzat byl buďto průměr nebo plocha gelu) byla vynesena proti rozměru gelu. Počet velkých gelů (to znamená větších než 75 mikrometrů) a počet malých gelů (to znamená menších než 75 mikrometrů) byl zjištěn na ploše fólie o rozměru 150 čtverečních centimetrů. Měření bylo provedeno dvakrát a výsledky byly zprůměrovány.

Charakteristiky těchto polymerů, to znamená *in situ* vyrobených směsí a vyrobených fólií jsou uvedeny v následující tabulce č. III.

T A B U L K A I I I

Příklad 1	
Index toku taveniny MI (g/10 minut)	1,4
Poměr indexů toku taveniny	58
Kolísání indexu toku taveniny	1,1 až 1,7
APS (mikrometry)	980
Procentuální podíl jemných částic (menších než 200 mikrometrů)	1,8
Počet gelů (na 150 cm ²)	22
HMW/LMW	6,62
Rozpětí	1,4

P ř í k l a d 2

Podle tohoto příkladu byl připraven prekurzor katalyzátoru rozstřikovacím sušením následujícím způsobem. Roztok indenylzirkoniumtris(pivalátu) v aromatickém roztoku byl podroben rozstřikovacím sušení ze suspenze koloidního oxidu křemičitého SiO_2 obsahujícího neporézní hydrofobní koloidní oxid křemičitý o zanedbatelném objemu pórů. Zředění odpovídalo 7 hmotnostním procentům pevné látky, přičemž hmotnostní poměr kovové soli k plnivu byl asi 50 : 50. Výsledný prekurzor vysušený rozstřikováním byl oddělen proséváním. Rozdělení velikostí částic a rozdělení velikosti částic prekurzoru katalyzátoru je uvedeno v tabulce č. IV, kde jsou rovněž uvedeny vlastnosti konečné polymerní směsi. Tyto polymery byly vyrobeny v promíchávaném reaktoru v plynové fázi při v podstatě stejných podmínkách, jako je uvedeno v tabulce I.

T A B U L K A I V

	Příklad 2
Prosetá frakce prekurzoru katalyzátoru	(prošla sítím)
APS prekurzoru katalyzátoru (mikrometry)	10
Rozpětí prekurzoru katalyzátoru	1,5
Index toku taveniny FI (g/10 minut)	1,7
Hustota (g/cm ³)	0,920
HMV/LMV	5,68
Počet gelů (gely/150 m ²)	90

P ř í k l a d 3

Podle tohoto příkladu byla polymerace provedena ve dvoustupňovém reaktoru s fluidním ložem za použití metalocenových prekurzorů impregnovaných na oxidu křemičitém jako nosičovém materiálu, jehož průměrná velikost částic je uvedena dále. Tento oxid křemičitý byl nejdříve dehydratován při teplotě 600 °C a potom byl pasivován. Obsah kovu odpovídal 0,22 až 0,25 milimolům zirkonia na gram prekurzoru a poměr Al/Zr byl asi 200.

Polymerace byla zahájena v prvním stupni kontinuálním přiváděním výše uvedeného impregnovaného prekurzoru a kokatalyzátoru do fluidního lože tvořeného

polyethylenovými granulemi společně s plynnými komonomery a vodíkem. Výsledné částice tvořené vznikajícím kopolymerem a dispergovaným aktivním katalyzátorem byly odváděny z tohoto prvního stupně a transportovány do druhého stupně za použití buďto dusíku nebo plynové směsi z druhého stupně jako nosného média. Ve druhém stupni bylo při zahájení rovněž přítomno fluidizované lože polymerních částic. Do druhého stupně byly přidávány opět komonomer a vodík, přičemž v tomto stupni se uváděly do kontaktu s částicemi přiváděnými z prvního stupně. Rovněž byl do tohoto stupně přiváděn další kokatalyzátor. Polymerní částice obsahující směs složek z prvního stupně a z druhého stupně byly odváděny kontinuálním způsobem. Jednotlivé proměnné hodnoty pokud se týče prekurzoru katalyzátoru a použitých podmínek, a rovněž tak i vlastnosti polymerního produktu jsou uvedeny v následující tabulce č. V. Jako komonomeru bylo použito 1-hexenu.

Z polymeru byly připraveny fólie, přičemž optické vlastnosti byly stanoveny stejným způsobem jako je uvedeno výše.

T A B U L K A V

Příklad 3

Prekurzor katalyzátoru :		
Nosičový materiál (APS)	75	
Nosičový materiál (rozpětí)	0,91	
Reaktor :	1	2
Typ katalyzátoru	metallocen	metallocen
Reakční podmínky :		
Teplota (°C)	60	85
Tlak (MPa)	2,41	2,07
Molární poměr H ₂ /C ₂	0,000	0,0005
Molární poměr C ₆ /C ₂	0,04	0,018
Parciální tlak C ₂ (MPa)	1,72	0,69
Rozdělení mísení (% hmotnostní)	60	40
Vlastnosti polymeru :		Konečná směs
Index toku taveniny MI (g/10 minut)	0,03	0,4
Index toku taveniny FI (g/10 minut)	0,6	20,8
Poměr indexů toku taveniny	20	52
Hustota (g/cm ³)	0,905	0,915
Zbytkový obsah Zr (ppm)	2,4	1,7
HMV/LMV		5,92
APS (cm)	0,127	0,11
FAR		plus 40/50
Gely na 150 cm ²		14

P ř í k l a d 4

Podle tohoto příkladu byla polymerace provedena ve dvoustupňovém reaktoru s fluidním ložem za použití Ziegler-Natta a metallocenových prekurzorů impregnovaných na oxidu křemičitém jako nosičovém materiálu, jehož průměrná velikost částic a rozpětí jsou uvedena dále. Tento oxid křemičitý byl nejdříve dehydratován při teplotě 600 °C a potom byl pasivován. Obsah kovu odpovídal 0,22 až 0,25 milimolům zirkonia na gram prekurzoru a poměr Al/Zr byl asi 200.

Polymerace byla zahájena v prvním stupni kontinuálním přiváděním výše uvedeného impregnovaného Ziegler-Natta prekurzoru a kokatalyzátoru do fluidního lože tvořeného polyethylenovými granulemi společně s plynnými komonomery a vodíkem. Výsledné částice tvořené vznikajícím kopolymerem a dispergovaným aktivním katalyzátorem byly odváděny z tohoto prvního stupně a transportovány do druhého stupně za použití buďto dusíku nebo plynové směsi z druhého stupně jako nosného média. Ve druhém stupni bylo při zahájení rovněž přítomno fluidizované lože polymerních částic. Do druhého stupně byly přidávány opět komonomer a vodík, přičemž v tomto stupni se uváděly do kontaktu s částicemi přiváděnými z prvního stupně. Metallocenový prekurzor a aluminoxan (MAO) jako aktivátor byly přiváděny do druhého reaktoru. Polymerní částice obsahující směs složek z prvního stupně a z druhého stupně byly odváděny kontinuálním způsobem. Jednotlivé proměnné hodnoty pokud se týče prekurzoru katalyzátoru a použitých podmínek, a rovněž tak i vlastnosti polymerního produktu jsou uvedeny v následující tabulce č. VI. Jako komonomeru bylo použito 1-hexenu.

Z takto vyrobeného polymeru byly připraveny fólie, přičemž optické vlastnosti byly stanoveny stejným způsobem jako je uvedeno výše.

T A B U L K A VI

Příklad 4

Prekurzor katalyzátoru :		
Nosičový materiál (APS)	75	
Nosičový materiál (rozpětí)	0,91	
Reaktor :	1	2
Typ katalyzátoru	metallocen	Ziegler-Natta
Reakční podmínky :		
Teplota (°C)	60	90
Tlak (MPa)	2,41	2,07
Molární poměr H ₂ /C ₂	0,0015	0,060
Molární poměr C ₆ /C ₂	0,040	0,050
Parciální tlak C ₂ (MPa)	1,72	0,344
Rozdělení mísení (% hmotnostní)	50	50
Vlastnosti polymeru :		Konečná směs
Index toku taveniny MI (g/10 minut)	0,05	1,6
Index toku taveniny FI (g/10 minut)	1,4	99
Poměr indexů toku taveniny	28	62
Hustota (g/cm ³)	0,905	0,915
Zbytkový obsah Zr (ppm)	3,0	1,5
HMW/LMW		8,60
APS (cm)	0,127	0,11
FAR		plus 40/50
Gely na 150 cm ²		18

Poznámky k tabulkám :

1. Index toku taveniny MI (g/10 minut) byl stanoven podle ASTM D-1238, podmínka E. Tato veličina byla měřena při teplotě 190 °C, přičemž je uváděna v gramech za 10 minut.

2. Index toku taveniny FI byl stanoven podle ASTM D-1238, podmínka F. Tato veličina byla měřena s desetkrát větší hmotností než v případě indexu toku taveniny MI, viz výše. Kolísání indexu toku taveniny FI : index toku taveniny prosetých frakcí od největších (větších než 10 mesh) do nejmenších (menších než 140 mesh).

3. Poměr indexů toku taveniny je poměr indexu toku taveniny FI k indexu toku taveniny MI.

4. Hustota (g/cm³) představuje hustotu kopolymeru ethylenu a 1-hexenu v gramech na krychlový centimetr.

5. Sypná hustota každého z polymerů (nikoliv směsi) je uvedena v gramech na krychlový centimetr.

6. Rozdělení mísení neboli rozdělovací poměr mísení (v % hmotnostních) : Tato hodnota představuje hmotnostní procento polyethylenu ve směsi vztaženo na hmotnost směsi.

7. Velikost částic prekurzoru katalyzátoru a velikost částic polymeru byla zjištěna pomocí přístroje Malvern 2600 particle size analyzer. Analýzy pokud se týče velikosti částic polymeru byly rovněž provedeny na přístroji Rotap sieving device.

8. Počet gelů představuje průměr ze dvou měření, přičemž zahrnuje jak velké tak malé gely ovlivňující hodnotu FAR. Tato hodnota představuje počet gelů na plochu 150 čtverečních centimetrů fólie.

9. APS = průměrná velikost částic.

10. HMW = hmotnost vysokomolekulárního podílu

11. LMV = hmotnost nízkomolekulárního podílu.

12. FAR představuje ohodnocení vzhledu fólie, přičemž toto hodnocení se týká vizuálního vyhodnocení fólie, jak již bylo diskutováno výše.

13. Rozpětí : charakterizuje rozpětí distribuce velikostí částic.

PV 3795-96

č.j.	88598
DOŠLO	
03 XII 96	
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
Příl.	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby polyethylenové směsi *in situ*, vyznačující se tím, že se kontaktuje přinejmenším jeden katalytický systém na bázi metalocenu s jedním nebo více alfa-olefiny v každém ze dvou nebo ve více reaktorech zapojených do série v plynové fázi za polymeračních podmínek, s tím, že :

(a) do každého z uvedených reaktorů se zavádí ethylen,

(b) případně se do přinejmenším jednoho reaktoru zavádí jeden nebo více alfa-olefinů, které obsahují přinejmenším 3 atomy uhlíku, nebo dienový komonomer,

(c) směs ethylenové polymerní matrice a katalyzátoru vytvořená v prvním reaktoru v uvedené sérii se převádí do následujících reaktorů v této sérii, a

(d) polymerační podmínky v každém z těchto reaktorů v sérii se udržují takové, že se získá výsledný multimodální polymer pokud se týče rozdělení molekulové hmotnosti nebo rozdělení komonomerní kompozice nebo obou těchto charakteristik.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že katalytický systém na bázi metalocenu se přidává pouze do prvního reaktoru.

3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že katalytický systém na bázi metalocenu se přidává do každého reaktoru.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že katalytický systém na bázi metalocenu se přidává se přidává do reaktoru na přípravu polyethylenu s nižší molekulovou