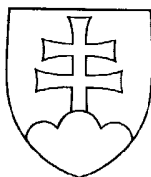


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

## PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

**280 848**

(21) Číslo prihlášky: 2748-91

(22) Dátum podania: 06.09.1991

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 21405 A/90

(32) Dátum priority: 07.09.1990

(33) Krajina priority: IT

(40) Dátum zverejnenia: 18.03.1992

(45) Dátum zverejnenia udelenia  
vo Vestníku: 14.08.2000

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl<sup>7</sup>:

C 08F 4/642  
C 08F 4/44  
C 08F 4/634  
C 08F 4/02  
C 08F 10/02  
C 08F 210/16

(73) Majiteľ patentu: POLIMERI EUROPA S.r.l., Palermo, IT;

(72) Pôvodca vynálezu: Luciani Luciano, Ferrara, IT;  
Pondrelli Maddalena, Budrio, Bologna, IT;  
Invernizzi Renzo, Milan, IT;  
Borghini Italo, Ferrara, IT;

(74) Zástupca: Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Pevná zložka katalyzátora na polymerizáciu etylénu a kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefinmi, spôsob jej prípravy, katalyzátor s jej obsahom a jej použitie**

(57) Anotácia:

Pevná zložka katalyzátora obsahuje 50 až 90 % hmotn. oxidu kremičitého a 50 až 10 % hmotn. katalyticky aktívnej časti zahŕňajúcej titán, horčík, chlór a tiež alkoxyskupiny, s nasledujúcimi atómovými pomermi: Mg/Ti od 2,0/1 do 12,0/1, Cl/Ti od 10/1 do 40/1, alkoxyskupiny/Ti od 0,1 do 20/1 a s obsahom titánu od 0,5 do 5,0 % hmotn., ku hmotnosti uvedenej pevnej zložky. Je pripraviteľná tým, že sa pripraví roztok chloridu horčičnatého v etanole, ktorým sa impregnuje aktivovaný oxid kremičitý, k vzniknutej suspenzii sa pridá najmenej jedna zlúčenina titánu zvolená z alkoxydov a halogénalkoxydov titánu obsahujúca od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkoxydovej časti, halogenid kremíka a prípadne zložka rozširujúca spektrum molekulových hmotností, s atómovým pomerom medzi horčíkom v chloride horčičnatom a titánom v rozmedzí od 2,0/1 do 12,0/1 a pomerom medzi kremíkovými atómami a alkoxyskupinami v alkoxyde alebo halogénalkoxyde titánu v rozmedzí od 0,1/1 do 4,0/1, zo vzniknutej suspenzie sa ďalej vylúči etanol odparovaním kvôli získaniu pevnej zložky, ktorá sa nechá reagovať s alkylaluminiumchloridom obsahujúcim od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkylovej časti s atómovým pomerom medzi atómami chlóru v alkylaluminiumchloride a alkoxyskupinami v alkoxyde alebo halogénalkoxyde titánu v rozmedzí od 0,5/1 do 7,0/1 a získa sa pevná zložka katalyzátora. Riešenie sa týka aj spôsobu prípravy pevnej zložky katalyzátora obsahujúceho uvedenú zložku a použitia katalyzátora na polymerizáciu etylénu s alfa-olefinmi.

## Oblasť techniky

Vynález sa týka pevnej zložky katalyzátora na polymerizáciu etylénu a kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefinmi, spôsobu jej prípravy, katalyzátora, obsahujúceho pevnú zložku a jeho použitia v polymerizácii etylénu a kopolymerizácii etylénu s alfa-olefinmi.

## Doterajší stav techniky

Je známe, že etylén alebo všeobecne alfa-olefiny môžu byť polymerizované pri nízkom tlaku pri použití katalyzátorov typu Ziegler - Natta. Tieto katalyzátory sa zvyčajne skladajú zo zlúčeniny prvkov z podskupín IV až VI periodickej tabuľky (zlúčeniny prechodných kovov), zmiešaných s organokovovou zlúčeninou alebo hydridom prvkov z skupín I až III periodickej tabuľky.

V odbore sú tiež známe katalyzátory, v ktorých je zlúčenina prechodného kovu fixovaná na pevný nosič, buď organický, alebo anorganický a niekedy je fyzikálne a/alebo chemicky spracovaná. Príklady takýchto pevných nosičov sú kyslíkaté zlúčeniny dvojmocných kovov (ako oxidy, anorganické kyslíkaté soli a karboxyláty) alebo hydroxychloridy, alebo chloridy dvojmocných kovov. Podľa amerického patentového spisu č. 3 642 746 je nosič pre katalyzátor halogenid dvojmocného kovu, spracovaný donorom elektrónu. Podľa opisu v americkom patentovom spise č. 4 421 674 je nosič katalyzátora pevný, hladký produkt, získaný sušením, rozprašením roztoku chloridu horečnatého v etanole. Hlavne uvádza patentový spis USA č. 4 421 674, že mikrogulôčkové častice pevnej látky, ako oxidu kremičitého, môžu byť suspendované v etanolovom roztoku chloridu horečnatého, kvôli získaniu gulôčkovitého nosiča pre katalyzátor, majúceho jadro zložené z mikrogulovitej pevnej látky, opatrenej obkladom vrstvy aktivovaného chloridu horečnatého.

## Podstata vynálezu

Bolo zistené, že je možné získať pevné zlúčeniny Ziegler - Natta katalyzátorov na nosiči pripravenom z mikrogulôčkovitého oxidu kremičitého a roztoku chloridu horečnatého v etanole, pri použití jednoduchého a výhodného postupu, ktorý nielen prekonáva ťažkosti a komplikácie vyskytujúce sa pri sušení rozprašovaním, ale tiež získava pevné zložky katalyzátorov majúce prekvapujúco dokonalenú katalytickú aktivitu v (ko)polymerizácii etylénu.

V súlade s tým sa vynález týka pevnej zložky katalyzátora na polymerizáciu etylénu a kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefinmi, obsahujúca 50 až 90 % hmotn. oxidu kremičitého a 50 až 10 % hmotn. katalyticky aktívnej časti zahŕňajúcej titán, horčík, chlór a tiež alkoxykupiny, s nasledujúcimi atómovými pomermi: Mg/Ti od 2,0/1 do 12,0 /1, Cl/Ti od 10/1 do 40/1, alkoxykupiny/Ti od 0,1 do 20/1 a s obsahom titánu od 0,5 do 5,0 % hmotn., vzhľadom na hmotnosť uvedených pevnej zložky, pripraviteľná tým, že sa v prvom kroku pripraví roztok chloridu horečnatého v etanole, v druhom kroku sa aktivovaný oxid kremičitý v časticiach impregnuje pri použití roztoku pripraveného v prvom kroku suspendovaním častíc oxidu kremičitého v tomto roztoku, k suspenzii z druhého kroku sa v treťom kroku pridá najmenej jedna zlúčenina titánu zvolená z alkoxidov a halogénalkoxidov titánu obsahujúca od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkoxidovej časti, halogenid kremíka a prípadne prísada rozširujúca spektrum molekulových

hmotností v polymerizačnom procese, s atómovým pomerom medzi horčíkom v chloride horečnatom a titánom v rozmedzí od 2,0/1 do 12,0/1 a pomerom medzi kremíkovými atómami a alkoxykupinami v alkoxide alebo halogénalkoxide titánu v rozmedzí od 0,1/1 do 4,0/1, zo suspenzie získanej v treťom kroku sa v štvrtom kroku vylúči etanol odparovaním kvôli získaniu pevnej zložky, pevná zložka získaná v štvrtom kroku sa nechá reagovať v piatom kroku s alkylaluminiumchloridom obsahujúcim od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkylovej časti s atómovým pomerom medzi atómami chlóru v alkylaluminiumchloride a alkoxykupinami v alkoxide alebo halogénalkoxide titánu v rozmedzí od 0,5/1 do 7,0/1 a v šiestom kroku sa získa pevná zložka katalyzátora.

Podľa ďalšieho znaku vynálezu pevná zložka pre katalyzátor obsahuje ako prísadu rozširujúcu spektrum molekulových hmotností v polymerizačnom procese prídavok zirkónia alebo hafnia, s atómovým pomerom medzi titánom a zirkóniom alebo hafniom od 0,5/1 do 2,0/1,2.

Ďalej sa vynález vzťahuje na spôsob prípravy pevnej zložky katalyzátora na polymerizáciu etylénu a kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefinmi podľa ktorého sa v prvom kroku pripraví roztok chloridu horečnatého v etanole, v druhom kroku sa aktivovaný oxid kremičitý v časticiach impregnuje pri použití roztoku pripraveného v prvom kroku suspendovaním častíc oxidu kremičitého v roztoku, k suspenzii z druhého kroku sa v treťom kroku pridá najmenej jedna zlúčenina titánu zvolená z alkoxidov a halogénalkoxidov titánu, obsahujúca od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkoxidovej časti a halogenid kremíka s atómovým pomerom medzi horčíkom v chloride horečnatom a titánom v rozmedzí od 2,0/1 do 12,1/1 a pomerom medzi kremíkovými atómami a alkoxykupinami v alkoxide, alebo halogénalkoxide titánu od 0,1/1 do 4,0/1, pričom zo suspenzie takto získanej v treťom kroku sa v štvrtom kroku vylúči etanol odparovaním na získanie pevnej zložky, pevná zložka získaná v štvrtom kroku sa nechá reagovať v piatom kroku s alkylaluminiumchloridom obsahujúcim od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkylovej časti, s atómovým pomerom medzi atómami chlóru v alkylaluminiumchloride s alkoxykupinami v alkoxide, alebo halogénalkoxide titánu v rozmedzí od 0,5/1 do 7,0/1 a v šiestom kroku sa získa pevná zložka katalyzátora.

V treťom kroku sa ďalej výhodne pridáva prísada rozširujúca spektrum molekulových hmotností v polymerizačnom procese. Menovite sa v treťom kroku pridáva ako prísada rozširujúca spektrum molekulových hmotností prídavok zirkónia alebo hafnia s atómovým pomerom medzi titánom a zirkóniom alebo hafniom od 0,5/1 do 2,0/1.

Môže sa konkrétne pridávať zlúčenina zirkónia alebo hafnia, zvolená z halogenidov, výhodne tetrachloridov, alkoxidov a halogénalkoxidov, výhodne chlóralkoxidov, v takom množstve, že sa získa atómový pomer medzi titánom a zirkóniom alebo hafniom od 0,5/1 do 2,0/1. Týmto spôsobom sa získa pevná zložka katalyzátora, ktorý je vhodný na polymerizáciu etylénu, pri ktorej sa získavajú polyméry so širokým rozložením molekulovej hmotnosti.

Podľa ďalšieho znaku spôsobu podľa vynálezu sa v prvom kroku pripraví etanolový roztok s koncentráciou chloridu horečnatého od 1 do 15 % hmotn. Na tento účel je výhodné použiť úplne alebo temer úplne bezvodý chlorid horečnatý, pričom pod pojmom úplne bezvodý sa rozumie s obsahom vody menším ako približne 5 % hmotn. Podobne je etanol výhodne bezvodý, alebo môže mať nízky obsah vody, ktorý je však menší ako približne 5 % hmotn. Rozpušťanie chloridu horečnatého môže prebiehať pri teplote

miestnosti 20 až 25 °C, alebo pri vyššej teplote pri dosiahnutí teploty spätného toku etanolu pri atmosférickom tlaku.

V druhom kroku sa výhodne impregnuje mikrogulôčkový oxid kremičitý, majúci veľkosť častíc od 10 do 100 μm, obsah SiO<sub>2</sub> > 90 % hmotn., povrchovú plochu od 250 do 400 m<sup>2</sup>/g, objem pórov v rozmedzí od 1,3 do 1,8 ml/g a stredný priemer pórov v rozmedzí od 20 do 30 μm, pričom tento oxid kremičitý sa aktivuje zahrievaním v inertnej atmosfére pri teplote v rozmedzí od okolo 100 °C do okolo 650 °C, počas 1 až 20 hodín, alebo uvedením oxidu kremičitého do kontaktu s organokovovou zlúčeninou, ako je alkylmagnéziová alebo alkylalumíniová zlúčenina, výhodne butylmagnézium, butylloktylmagnézium a trietylalumínium, pri teplote miestnosti alebo vyšších teplotách, výhodne 60 °C.

Výhodne sa v druhom kroku suspenduje od 10 do 20 hmotnostných dielov oxidu kremičitého na každých 100 objemových dielov etanolového roztoku chloridu horečnatého a kontakt sa udržiava pri teplote, ktorá sa uvedie z teploty miestnosti 20 až 25 °C, k bodu varu etanolu, výhodne okolo 50 až 65 °C, počas 0,5 až 2,0 hodín.

Podľa vynálezu sa výhodne zlúčeniny titánu použité v treťom kroku, alkoxidy a chlóralkoxidy titánu, obsahujúce od 1 do 4 atómov uhlíka v alkoxidovej časti, výhodne tetrapropoxytitan, tetrabutoxytitan, tetraizopropoxytitan, tetraizobutoxytitan a zodpovedajúce mono- alebo dichlóralkoxidy titánu. Výhodne sa použije zmes chloridu titaničitého a tetraalkoxidu titánu, s molárnym pomerom medzi nimi 1/3.

Podľa ďalšieho znaku vynálezu sa halogenid kremíka v treťom kroku zvolí z halogenidov kremičitých a halogénsilánov, výhodne chloridu kremičitého, trichlórsilánu, vinyltrichlórsilánu, trichlóretoxysilánu a chlóretyltrichlórsilánu.

Tretí krok spôsobu sa výhodne vykonáva s atómovým pomerom medzi horčíkom a titánom od 3,5/1 do 8,5/1 a s pomerom medzi kremíkovými atómami a alkoxyskupinami od 0,5/1 do 2,0/1.

V treťom kroku spôsobu nie je predpísané konkrétne poradie na pridávanie zlúčenín titánu, kremíka a prípadne zirkónia alebo hafnia. Toto pridávanie sa však vykonáva, a výsledná suspenzia sa udržiava pri teplote od teploty miestnosti od 20 až 25 °C do približne 100 °C, počas 0,5 až 3 hodín, výhodne pri teplote približne 60 °C počas približne 1 hodiny.

V štvrtom kroku sa výhodne etanol vylúči pomocou odparenia vykonávaného pri atmosférickom tlaku alebo pri zníženom tlaku a pevná zložka sa suší počas 0,5 až 2 hodín pri teplote približne 120 °C pri tlaku 666 až 1333 Pa.

V piatom kroku sa pevná zložka nechá reagovať s alkylalumíniumchloridom s atómovým pomerom medzi atómami chlóru v alkylalumíniumchloride a alkoxyskupinami alkoxidu alebo halogénalkoxidu titánu v rozmedzí od 0,5/1 do 7,0/1. Alkylalumínium chlorid sa výhodne volí z dietylalumíniumchloridu, etylalumínium-seskvichloridu, diizobutylalumíniumchloridu a izobutylalumíniumdichloridu. Pracuje pri teplote od 20 do 90 °C počas 10 minút až 1 hodiny. Pracuje sa v inertnej uhľovodíkovej kvapaline pri teplote od 10 do 100 °C počas 10 minút až 24 hodín na získanie atómového pomeru medzi chlóróm a titánom v pevnej zložke od 10/1 do 40/1. Výhodne sa pracuje pri teplote od 20 do 90 °C počas 10 minút až 1 hodiny na získanie atómového pomeru medzi chlóróm a titánom v pevnej zložke od 12/1 do 36/1. Toto spracovanie má účinok v tom, že sa zvýši obsah chlóru v pevnej zložke katalyzátora so súčasťou redukciou titánu, buď čiastočnou, alebo úplnou zo štvormocného do trojmocného stavu a s čiastočným alebo úplným vylúčením prírodných alkoxyskupín.

Na konci spracovania sa pevná zložka katalyzátora získaná v piatom kroku premýva kvapalným alifatickým uhľovodíkovým rozpúšťadlom, ako je hexán alebo heptán, až do odstránenia chloridov z premývacej kvapaliny a nakoniec sa suší.

Vynález sa ďalej vzťahuje na katalyzátor obsahujúci uvedenú pevnú zložku, ktorý ďalej obsahuje najmenej jednu organokovovú zlúčeninu hliníka, zvolenú z trialkylalumíniových zlúčenín a alumíniumalkylchloridov obsahujúcich od 1 do 5, výhodne od 2 do 4 atómov uhlíka v alkylovej časti, s atómovým pomerom medzi hliníkom organokovovej zlúčeniny a titánom v pevnej zložke katalyzátora od 20 : 1 do 250 : 1, výhodne od 100 : 1 do 200 : 1.

Tento katalyzátor je mimoriadne aktívny v postupoch pri polymerizácii etylénu a kopolymerizácii etylénu s alfa-olefinmi. Použitie halogenidu kremíka, za opísaných podmienok je podstatné na dosiahnutie tejto aktivity, ako môže byť zrejme z nasledujúcich experimentálnych príkladov. Hlavné sa preukázalo, že halogenid kremíka robí pevné zložky katalyzátora vysoko aktívne i v prípade vysokého obsahu alkoxyskupín a tiež v prípade pevných zložiek katalyzátorov obsahujúcich zirkónium alebo hafnium, ako prídatok k titánu.

Katalyzátor podľa vynálezu môže byť použitý v polymerizačnom procese vykonávanom pomocou suspenznej polymerizácie v inertnom rozpúšťadle alebo pri použití polymerizácie plynnej fázy, vo fluidizovanom alebo premiešavanom lôžku. Alfa-olefiny, ktoré môžu byť kopolymerizované, sú všeobecne tie, ktoré obsahujú od 3 do 10 atómov uhlíka, výhodne od 4 do 6 atómov uhlíka ako je butén-1, hexén-1 a 4-metylpentén-1. Všeobecne podmienky polymerizácie sú: teplota od 50 do 100 °C, celkový tlak od 0,5 do 4 MPa, s pomerom medzi čiastočnými tlakmi vodíka a etylénu od 0 do 10. V každom prípade dochádza k vysokej produktivite olefinového polyméru a polymér takto získaný má výborné reologické vlastnosti a hlavne je vo forme nedrobivých granúl a bez jemných častíc.

Vynález sa preto vzťahuje tiež na použitie uvedenej pevnej zložky katalyzátora v katalyzátore na polymerizáciu etylénu alebo kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefinmi.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

V experimentálnych príkladoch, ktoré nasledujú a ktoré sú určené na poskytnutie lepšej ilustrácie vynálezu, sa použije mikrogulôčkový nosič na báze oxidu kremičitého, majúceho veľkosť častíc v rozmedzí od 20 do 60 mikrometrov a obsah oxidu kremičitého väčší ako 99 hmotn. %, povrchovú plochu 320 m<sup>2</sup>/g, objem pórov 1,65 ml/g a priemerný priemer pórov 25 - 26 nm.

#### Príklad 1 (porovnávací)

4,5 g (47,3 mmól) bezvodého chloridu horečnatého a 100 ml čistého etanolu zbaveného vody na hliníku sa naplní do 250 ml fľaše s refluxným chladičom, mechanickým miešačom a teplomerom. Zmes sa zahrieva na 60 °C počas 30 minút, aby sa umožnilo úplné rozpustenie chloridu horečnatého.

15 g mikrogulôčkovitého oxidu kremičitého, predtým aktivovaného dotykcom počas 30 minút pri teplote 60 °C roztokom obsahujúcim 17 ml (20 hmotn. %) butylloktylmagnézia v heptáne a 150 ml n-hexánu sa suspendujú v takto získanom roztoku. Suspenzia sa udržiava pri teplote 60 °C počas 30 minút.

2,4 g (7,05 mmól) tetrabutoxytitanu a 0,445 g (2,35 mmól) chloridu titaničitého sa pridá do suspenzie a kontakt sa udržiava pri teplote 60 °C počas 1 hodiny.

Potom sa vykonáva sušenie odparovaním rozpúšťadla a získaná pevná zložka sa zahrieva vo vákuu (5 - 10 mm Hg, t. j. 666 až 1333 Pa) pri teplote 120 °C počas 1 hodiny.

12 g takto získanej pevnej zložky sa suspenduje v 40 ml bezvodého n-hexánu a 9,6 ml roztoku 50 % hmotn. etylaluminium-seskvichloridu (3,23 g, 13,03 mmól) v n-dekáne sa pridá k výslednej suspenzii. Udržiava sa kontakt počas 15 minút pri teplote 25 °C. Pevná zložka sa potom získa filtráciou, premyje sa bezvodým n-hexánom, až boli odstránené z premývacej kvapaliny všetky chloridy a konečne sa suší odparovaním rozpúšťadla.

Získa sa tak približne 10 g pevnej zložky katalyzátora v pevnej granulovanej forme, obsahujúcej 58 hmotn. % oxidu kremičitého a majúcej pomer Mg : Ti : Cl : alkoxy skupiny 1,2 : 1,0 : 16,6 : 9,4.

Pevná zložka katalyzátora pripraveného uvedeným spôsobom sa použije v pokuse polymerizácie etylénu. Konkrétnejšie sa polymerizácia vykonáva v 5 litrovom autokláve obsahujúcom 2 litre n-hexánu. Postup sa vykonáva pri tlaku 1,5 MPa za prítomnosti vodíka, s pomerom medzi tlakom vodíka a etylénu 0,47/1, pri teplote 90 °C a počas 2 hodín, pri použití 100 mg pevnej zložky katalyzátora a trietylaluminia ako kokatalyzátora, s atomárnym pomerom medzi hliníkom v kokatalyzátore a titánom v pevnej zložke katalyzátora 190/1.

Získa sa tak výtťažok rovnajúci sa 2,4 kg polyetylénu na gram pevnej zložky katalyzátora a polyetylén má nasledujúce vlastnosti:

- merná hmotnosť (ASTM D-1505)	0,9595 g/ml,
- MFI (2,16 kg):	
(index tavného toku - ASTM D-1238)	1,38 g/10,
- sypaná merná hmotnosť (ASTM D-1895)	0,315 g/ml,
- MFR	30,0,

(MFR - pomer indexov tavného toku, definovaný ako MFI (21,6 kg)/MFI (2,16 kg)).

Polyetylén je v granulovanej forme s nasledujúcim rozdelením veľkosti častíc v μm:

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

#### Príklad 2 (porovnávací)

4,5 g (47,3 mmól) bezvodého chloridu horečnatého a 100 ml čistého etanolu zbačeného vody na hliníku sa naplní v dusíkovej atmosfére do 250 ml-ovej fľaše opatrenej refluxným chladičom, mechanickým miešadlom a teplomerom. Zmes sa zahrieva na 60 °C počas 30 minút, aby sa umožnilo úplné rozpustenie chloridu horečnatého.

15 g mikrogulovitého oxidu kremičitého, predtým aktívovaného kontaktom počas 30 minút pri teplote 60 °C a roztokom obsahujúcim 17 ml 20 hmotn. % butyloxytitanu v heptáne a 150 ml n-hexánu, sa suspenduje v takto získanom roztoku. Suspenzia je udržiavaná pri teplote 60 °C počas 30 minút.

Potom sa pridá do suspenzie 2,4 g (7,05 mmól) tetrabutoxytitanu a 0,445 g (2,35 mmól) chloridu titaničitého a kontakt sa udržiava pri teplote 60 °C počas 1 hodiny.

Potom sa vykonáva sušenie odparovaním rozpúšťadla a získa sa pevná zložka, ktorá sa zahrieva vo vákuu (5 - 10 mm Hg, t. j. 666 - 1333 Pa) na teplotu 120 °C počas 1 hodiny.

12 g takto získanej pevnej zložky sa suspenduje v 40 ml bezvodého n-hexánu a 19,2 ml roztoku 40 hmotn. % etylchloridu hlinitého v n-dekáne (6,45 g, 26,06 mmól) sa pridá do výslednej suspenzie. Kontakt sa udržiava počas 1 hodinu pri teplote 65 °C. Pevná zložka sa potom získa filtráciou, premyje sa bezvodým n-hexánom, až všetky chloridy v premývacej kvapaline sú odstránené a konečne sa suší odparovaním rozpúšťadla.

Získa sa tak približne 10 g pevnej zložky katalyzátora v pevnej granulovanej forme, obsahujúcej 56 hmotn. % oxidu kremičitého a majúcej pomer Mg : Ti : Cl : alkoxy skupiny 6,3 : 1,0 : 18,9 : 6,0.

Pevná zložka katalyzátora pripravená uvedeným spôsobom sa použije v skúške pre polymerizáciu etylénu. Konkrétnejšie sa polymerizácia vykonáva v 5 litrovom autokláve obsahujúcom 2 litre n-hexánu. Postup sa vykonáva pri tlaku 1,5 MPa za prítomnosti vodíka, s pomerom medzi tlakom vodíka a etylénu 0,47/1, pri teplote 90 °C počas 2 hodín, pri použití 100 mg pevnej zložky katalyzátora a trietylaluminia ako kokatalyzátora, s atomárnym pomerom medzi hliníkom v kokatalyzátore a titánom v pevnej zložke katalyzátora 180/1.

Získa sa tak výtťažok rovnajúci sa 4,2 kg polyetylénu na gram pevnej zložky katalyzátora a polyetylén má nasledujúce vlastnosti:

- merná hmotnosť	0,9606 g/ml,
- MFI (2,16 kg)	2,16 g/10,
- sypaná merná hmotnosť	0,30 g/ml,
- MFR	31.

Polyetylén je v granulovanej forme s nasledujúcim rozdelením veľkosti častíc v μm:

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

#### Príklad 3

4,5 g (47,3 mmól) bezvodého chloridu horečnatého a 100 ml čistého etanolu zbačeného vody na hliníku sa naplní v dusíkovej atmosfére do 250 ml-ovej fľaše vybavenej refluxným chladičom, mechanickým miešadlom a teplomerom. Zmes sa zahrieva na 60 °C počas 30 minút, aby sa umožnilo úplné rozpustenie chloridu horečnatého.

15 g mikrogulovitého oxidu kremičitého, predtým aktívovaného kontaktom počas 30 minút pri teplote 60 °C a roztokom obsahujúcim 17 ml 20 hmotn. % butyloxytitanu v heptáne a 150 ml n-hexánu, sa suspenduje v takto získanom roztoku. Suspenzia sa udržiava pri teplote 60 °C počas 30 minút.

2,4 g (7,05 mmól) tetrabutoxytitanu, 0,445 g (2,35 mmól) chloridu titaničitého a 3,3 ml (4,84 g, 28,52 mmól) chloridu kremičitého sa potom pridá do suspenzie a kontakt sa udržiava pri teplote 60 °C počas 1 hodiny.

Potom sa vykonáva sušenie odparovaním rozpúšťadla a získa sa pevná zložka, ktorá sa zahrieva vo vákuu (5 - 10 mm Hg, t. j. 666 - 1333 Pa) na teplotu 120 °C počas 1 hodiny.

13,5 takto získanej pevnej zložky sa suspenduje v 50 ml bezvodého hexánu a 12,7 ml roztoku 40 hmotn. % etylaluminium-seskvichloridu v n-dekáne (4,03 g, 16,29 mmól) sa pridá do výslednej suspenzie. Udržiava sa kontakt počas 15 minút pri teplote 25 °C. Potom sa znova získa pevná zložka filtráciou, premyje sa bezvodým n-hexánom, až sa odstráni z premývacej kvapaliny všetky chloridy a nakoniec sa sušia odparovaním rozpúšťadla.

Získa sa tak 12 g pevnej zložky katalyzátora v pevnej granulárnej forme, obsahujúcej 62 hmotn. % oxidu kremičitého a majúcej pomer Mg : Ti : Cl : alkoxy skupiny 7,2 : 1,0 : 18,9 : 5,4.

Pevná zložka katalyzátora pripraveného uvedeným spôsobom sa použije v pokuse na polymerizáciu etylénu. Konkrétnejšie sa polymerizácia vykonáva v 5 litrovom autokláve obsahujúcom 2 litre n-hexánu. Proces prebieha pri tlaku 1,5 MPa, za prítomnosti vodíka, s pomerom medzi tlakom vodíka a tlakom etylénu 0,47/1, pri teplote 90 °C, počas 2 hodín, pri použití 50 mg pevnej zložky katalyzátora a trietylaluminia ako kokatalyzátora s atomárnym pomerom medzi hliníkom v kokatalyzátore a titánom v pevnej zložke katalyzátorov rovnajúcim sa 200/1.

Získa sa tak výťažok rovnajúci sa 10,4 kg polyetylénu na gram pevnej zložky katalyzátora a polyetylén má nasledujúce vlastnosti:

- merná hmotnosť	0,9589 g/ml,
- MFI (2,16 kg)	2,2 g/10,
- sypaná merná hmotnosť	0,28 g/ml,
- MFR	29,9.

Polyetylén je v granulovanej forme s nasledujúcim rozdelením veľkosti častíc v  $\mu\text{m}$ :

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

#### Príklad 4 (porovnávací)

4,5 g (47,3 mmól) bezvodého chloridu horečnatého a 100 ml čistého etanolu zbaveného vody na hliníku sa naplní v dusíkovej atmosfére do 250 ml-ovej fľaše opatrenej refluxným chladičom, mechanickým miešadlom a teplomerom. Zmes sa zahrieva na 60 °C počas 30 minút, aby sa umožnilo úplné rozpustenie chloridu horečnatého.

15 g mikroguľovitého oxidu kremičitého, predtým aktivovaného kontaktom počas 30 minút pri teplote 60 °C a roztokom obsahujúcim 17 ml 20 hmotn. % butyloxytymagnézia horečnatého v heptáne a 150 ml n-hexánu, sa suspenduje v takto získanom roztoku. Suspenzia sa udržiava pri teplote 60 °C počas 30 minút.

3,2 g (9,40 mmól) tetrabutoxytitánu a 3,60 g (9,38 mmól) tetrabutoxyzirkónu sa potom pridá do suspenzie a udržiava sa kontakt pri teplote 60 °C počas 1 hodiny.

Potom sa vykonáva sušenie odparovaním rozpúšťadla a získa sa pevná zložka, ktorá sa zahrieva vo vákuu (5 - 10 mm Hg, t. j. 666 - 1333 Pa) pri teplote 120 °C počas 1 hodiny.

11 g pevnej zložky, takto získanej, sa suspenduje v 100 ml bezvodého n-hexánu a 30 ml roztoku 40,5 hmotn. % izobutylaluminiumdichloridu v n-hexáne (9,72 g, 62,7 mmól) sa pridá do výslednej suspenzie. Kontakt sa udržiava počas 1 hodinu pri teplote 65 °C. Pevná zložka sa potom získa filtráciou, premyje sa bezvodým n-hexánom, až sú odstránené všetky chloridy v premývacej kvapaline a konečne sa sušia odparením rozpúšťadla.

Získa sa tak 10 g pevnej zložky katalyzátora v pevnej granulárnej forme, obsahujúcej 53,5 hmotn. % oxidu kremičitého a majúcej pomer Mg : Ti : Zr : Cl : alkoxy skupiny 6,5 : 1,0 : 1,0 : 24 : 8 : 4,1.

Pevná zložka katalyzátora pripravená uvedeným spôsobom sa použije v pokuse na polymerizáciu etylénu. Konkrétnejšie sa polymerizácia vykonáva v 5 litrovom autokláve obsahujúcom 2 litre n-hexánu. Proces sa vykonáva pri tlaku 1,5 MPa za prítomnosti vodíka, s pomerom medzi tlakom vodíka a tlakom etylénu 0,47/1, pri teplote 90 °C

počas 2 hodín, pri použití 150 mg pevnej zložky katalyzátora a trietylaluminia ako kokatalyzátora, s atomárnym pomerom medzi hliníkom v kokatalyzátore a titánom v pevnej zložke katalyzátora 140/1.

Získa sa tak výťažok 4,1 kg polyetylénu na gram pevnej zložky katalyzátora a polyetylén má nasledujúce vlastnosti:

- merná hmotnosť	0,9636 g/ml,
- MFI (2,16 kg)	2,9 g/10,
- sypaná merná hmotnosť	0,30 g/ml,
- MFR	37,8.

Polyetylén je v granulárnej forme s nasledujúcim rozdelením veľkosti častíc v  $\mu\text{m}$ :

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

#### Príklad 5

4,5 g (47,3 mmól) bezvodého chloridu horečnatého a 1000 ml čistého etanolu zbaveného vody na hliníku sa plní v dusíkovej atmosfére do 250 ml-ovej fľaše opatrenej refluxným chladičom, mechanickým miešadlom a teplomerom. Zmes sa zahrieva na 60 °C počas 30 minút, aby sa umožnilo úplné rozpustenie chloridu horečnatého.

15 g mikroguľovitého oxidu kremičitého, predtým aktivovaného kontaktom počas 30 minút pri teplote 60 °C s roztokom obsahujúcim 17 ml 20 % hmotn. butyloxytymagnézia v heptáne a 150 ml n-hexánu, sa suspenduje v takto získanom roztoku. Suspenzia sa udržiava pri teplote 60 °C počas 30 minút.

Potom sa pridá do suspenzie 3,2 g (9,4 mmól) tetrabutoxytitánu, 3,6 g (9,38 mmól) tetrabutoxyzirkónu a 8,0 ml (11,74 g, 69,13 ml) chloridu kremičitého a kontakt sa udržiava pri teplote 60 °C počas 1 hodiny.

Potom sa vykonáva sušenie odparovaním rozpúšťadla a získa sa pevná zložka, ktorá sa zahrieva vo vákuu (5 - 10 mm Hg, t. j. 666 - 1333 Pa) pri teplote 120 °C počas 1 hodiny.

18,6 takto získanej pevnej zložky sa suspenduje v 100 ml bezvodého n-hexánu a 37 ml roztoku 40,5 hmotn. % izobutylaluminiumdichloridu v n-hexáne (11,9 g, 77,34 mmól) sa pridá do výslednej suspenzie. Udržiava sa dotyk počas 1 hodiny pri teplote 65 °C. Pevná zložka sa potom získa filtráciou, premyje sa bezvodým n-hexánom, až sa odstránia všetky chloridy v premývacej kvapaline a konečne sa sušia odparením rozpúšťadla.

Takto sa získa približne 17 g pevnej zložky katalyzátora v pevnej granulárnej forme, obsahujúcej 50 hmotn. % oxidu kremičitého a majúcej pomer Mg : Ti : Zr : Cl : alkoxylovej skupiny 8,2 : 10 : 1,0 : 36,2 : 17,1.

Pevná zložka katalyzátora, pripravená uvedeným spôsobom, sa použije v pokuse na polymerizáciu etylénu. Konkrétnejšie sa polymerizácia vykonáva v 5 litrovom autokláve obsahujúcom 2 litre n-hexánu. Postup sa vykonáva pri tlaku 1,5 MPa, v prítomnosti vodíka, s pomerom medzi tlakom vodíka a tlakom etylénu 0,47/1, pri teplote 90 °C počas 2 hodín, pri použití 50 mg pevnej zložky katalyzátora a trietylaluminia ako kokatalyzátora, s atomárnym pomerom medzi hliníkom v kokatalyzátore a titánom v pevnej zložke katalyzátora 200/1.

Získa sa tak výťažok rovnajúci sa 11 kg polyetylénu na gram pevnej zložky katalyzátora a polyetylén má nasledujúce vlastnosti:

- merná hmotnosť	0,9591 g/ml,
- MFI (2,16 kg)	1,22 g/10,

- sypaná merná hmotnosť 0,23 g/ml,
- MFR 35,1.

Polycetylén je v granulovanej forme a má nasledujúce rozdelenie veľkosti častíc v  $\mu\text{m}$ :

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

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Pevná zložka katalyzátora na polymerizáciu etylénu a kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefínmi, obsahujúca 50 až 90 % hmotn. oxidu kremičitého a 50 až 10 % hmotn. katalyticky aktívnej časti zahŕňajúcej titán, horčík, chlór a tiež alkoxykupiny, s nasledujúcimi atómovými pomermi: Mg/Ti od 2,0/1 do 12,0/1, Cl/Ti od 10/1 do 40/1, alkoxykupiny/Ti od 0,1 do 20/1 a s obsahom titánu od 0,5 do 5,0 % hmotn., vzhľadom na hmotnosť uvedenej pevnej zložky, pripraviteľná tým, že sa v prvom kroku pripraví roztok chloridu horečnatého v etanole v druhom kroku sa aktivovaný oxid kremičitý v časticiach impregnuje pri použití roztoku pripraveného v prvom kroku suspendovaním častíc oxidu kremičitého v tomto roztoku, k suspenzii z druhého kroku sa v treťom kroku pridá najmenej jedna zlúčenina titánu zvolená z alkoxidov a halogénalkoxidov titánu obsahujúca od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkoxidovej časti, halogenid kremíka a prípadne prísada rozširujúca spektrum molekulových hmotností v polymerizačnom procese, s atómovým pomerom medzi horčíkom v chloride horečnatom a titánom v rozmedzí od 2,0/1 do 12,0/1 a pomerom medzi kremíkovými atómami a alkoxykupinami v alkoxide alebo halogénalkoxide titánu v rozmedzí od 0,1/1 do 4,0/1, zo suspenzie získanej v treťom kroku sa v štvrtom kroku vylúči etanol odparovaním kvôli získaniu pevnej zložky, pevná zložka získaná v štvrtom kroku sa nechá reagovať v piatom kroku s alkylaluminiumchloridom obsahujúcim od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkylovej časti s atómovým pomerom medzi atómami chlóru v alkylaluminiumchloride a alkoxykupinami v alkoxide alebo halogénalkoxide titánu v rozmedzí od 0,5/1 do 7,0/1 a v šiestom kroku sa získa pevná zložka katalyzátora.

2. Pevná zložka katalyzátora podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje ako prísadu rozširujúcu spektrum molekulových hmotností v polymerizačnom procese prídavok zirkónia alebo hafnia, s atómovým pomerom medzi titánom a zirkóniom alebo hafniom od 0,5/1 do 2,0/1,2.

3. Spôsob prípravy pevnej zložky katalyzátora na polymerizáciu etylénu a kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefínmi podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v prvom kroku pripraví roztok chloridu horečnatého v etanole, v druhom kroku sa aktivovaný oxid kremičitý v časticiach impregnuje pri použití roztoku pripraveného v prvom kroku suspendovaním častíc oxidu kremičitého v roztoku, k suspenzii z druhého kroku sa v treťom kroku pridá najmenej jedna zlúčenina titánu zvolená z alkoxidov a halogénalkoxidov titánu, obsahujúca od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkoxidovej časti a halogenid kremíka s atómovým pomerom medzi horčíkom v chloride horečnatom a titánom v rozmedzí od 2,0/1 do 12,1/1 a pomerom medzi kremíkovými atómami a alkoxykupinami v alkoxide, alebo halogénalkoxide titánu od 0,1/1 do 4,0/1, pričom zo suspenzie takto získanej v treťom kroku sa v štvrtom kroku vylúči etanol odparovaním na získanie pev-

nej zložky, pevná zložka získaná v štvrtom kroku sa nechá reagovať v piatom kroku s alkylaluminiumchloridom obsahujúcim od 1 do 4 atómov uhlíka v každej alkylovej časti, s atómovým pomerom medzi atómami chlóru v alkylaluminiumchloride s alkoxykupinami v alkoxide, alebo halogénalkoxide titánu v rozmedzí od 0,5/1 do 7,0/1 a v šiestom kroku sa získa pevná zložka katalyzátora.

4. Spôsob podľa nároku 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v treťom kroku ďalej pridáva prísada rozširujúca spektrum molekulových hmotností v polymerizačnom procese.

5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v treťom kroku pridáva ako prísada rozširujúca spektrum molekulových hmotností prídavok zirkónia alebo hafnia s atómovým pomerom medzi titánom a zirkóniom alebo hafniom od 0,5/1 do 2,0/1.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa pridáva zlúčenina zirkónia alebo hafnia, zvolená z halogenidov, výhodne tetrachloridov, alkoxidov a halogénalkoxidov, výhodne chlóralkoxidov, v takom množstve, že sa získa atómový pomer medzi titánom a zirkóniom alebo hafniom od 0,5/1 do 2,0/1.

7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 4 až 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v prvom kroku pripraví etanolový roztok s koncentráciou chloridu horečnatého od 1 do 15 % hmotn.

8. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 4 až 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v druhom kroku impregnuje mikrogulôčkový oxid kremičitý, majúci veľkosť častíc od 10 do 100  $\mu\text{m}$ , obsah  $\text{SiO}_2 > 90$  % hmotn., povrchovú plochu od 250 do 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , objem pórov v rozmedzí od 1,3 do 1,8  $\text{ml/g}$  a stredný priemer pórov v rozmedzí od 20 do 30  $\mu\text{m}$ , pričom tento oxid kremičitý sa aktivuje zahrievaním v inertnej atmosfére pri teplote v rozmedzí od okolo 100  $^\circ\text{C}$  do okolo 650  $^\circ\text{C}$ , počas 1 až 20 hodín, alebo uvedením oxidu kremičitého do kontaktu s organokovovou zlúčeninou, ako je alkylmagnéziová alebo alkylaluminiová zlúčenina, výhodne butylmagnézium, butyl-alkylmagnézium a trietylaluminium, pri teplote miestnosti alebo vyšších teplotách, výhodne 60  $^\circ\text{C}$ .

9. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v druhom kroku suspenduje od 10 do 20 hmotnostných dielov oxidu kremičitého na každých 100 objemových dielov etanolového roztoku chloridu horečnatého a kontakt sa udržiava pri teplote, ktorá sa uvedie z teploty miestnosti 20 až 25  $^\circ\text{C}$ , k bodu varu etanolu, výhodne okolo 50 až 65  $^\circ\text{C}$ , počas 0,5 až 2,0 hodín.

10. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 3 až 9, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zlúčeniny titánu použité v treťom kroku sú alkoxydy a chlóralkoxydy titánu, obsahujúce od 1 do 4 atómov uhlíka v alkoxidovej časti, výhodne tetrapropoxytitán, tetrabutoxytitán, tetraizopropoxytitán, tetraizobutoxytitán a zodpovedajúce mono- alebo dichlóralkoxydy titánu.

11. Spôsob podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa použije zmes chloridu titaničitého a tetraalkoxydu titánu s molárnym pomerom medzi nimi približne 1/3.

12. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 3 až 11, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa halogenid kremíka v treťom kroku zvolí z halogenidov kremičitých a halogénsilánov, výhodne chloridu kremičitého, trichlór-silánu, vinyltrichlór-silánu, trichlóretoxy-silánu a chlór-etyl-trichlór-silánu.

13. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 3 až 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že tretí krok spôsobu sa vykonáva s atómovým pomerom medzi horčíkom a titá-

nom od 3,5/1 do 8,5/1 a s pomerom medzi kremíkovými atómami a alkoxy skupinami od 0,5/1 do 2,0/1.

14. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 3 až 13, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že pracovná teplota v treťom kroku je v rozmedzí od teploty miestnosti od 20 °C do 100 °C, počas 0,5 až 3 hodín, výhodne pri teplote približne 60 °C počas 1 hodiny.

15. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 3 až 14, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa vo štvrtom kroku etanol vylúči pomocou odparenia vykonávaného pri atmosférickom tlaku alebo pri zníženom tlaku a pevná zložka sa suší počas 0,5 až 2 hodín pri teplote približne 120 °C pri tlaku 666 až 1333 Pa.

16. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 3 až 15, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v piatom kroku pevná zložka nechá reagovať s alkylalumíniumchloridom s atómovým pomerom medzi atómami chlóru v alkylalumíniumchloride a alkoxy skupinami alkoxidu alebo halogénalokoxidu titánu v rozmedzí od 0,5/1 do 7,0/1, pričom sa pracuje v inertnej uhľovodíkovej kvapaline pri teplote od 10 do 100 °C počas 10 minút až 24 hodín.

17. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 3 až 16, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že alkylalumíniumchlorid sa volí z dietylalumíniumchloridu, etylalumíniumseskvichloridu, diizobutylalumíniumchloridu a izobutylalumíniumdichloridu, pričom sa pracuje pri teplote od 20 do 90 °C počas 10 minút až 1 hodiny.

18. Katalyzátor obsahujúci pevnú zložku podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ďalej obsahuje najmenej jednu organokovovú zlúčeninu hliníka zvolenú z trialkylalumíniových zlúčenín a alumíniumalkylchloridov, obsahujúcu od 1 do 5, výhodne od 2 do 4 atómov uhlíka v alkylovej časti, s atómovým pomerom medzi hliníkom organokovovej zlúčeniny hliníka a titánom v pevnej zložke katalyzátora od 20 : 1 do 250 : 1, výhodne od 100 : 1 do 200 : 1.

19. Použitie pevnej zložky katalyzátora podľa nároku 1 alebo 2, v katalyzátore na polymerizáciu etylénu alebo kopolymerizáciu etylénu s alfa-olefinmi.

---

**Koniec dokumentu**

---