

Ozet

Geliştirilmiş Toz Akışkanlığı, Azaltılmış Emisyonları ve Düşük Küçülme Özellikli Heterofazik Polipropilen

5

Mevcut buluş, yukarıda belirtilen amaçlara, aşağıda belirtilenleri içeren özel bir heterofazik polipropilen bileşimi ile ulaşılabileceği bulgusuna dayanmaktadır:

10

(A) Ağırlıkça %96 moldan fazla ^{13}C -NMR spektroskopisi vasıtasıyla belirlenmiş bulunan bir pentad konsantrasyonu içeren ağırlıkça %48 ila 75 oranında kristalize izotaktik propilen homopolimer matrisi ve ISO 1133'e göre 15 ila 200 g/10 dakika aralığında 230 C (derece) ve 2,16 kg yükte belirlenmiş kütleli erime akış hızı matrisi (MFR_M),

15

(B) Ağırlıkça %25 ila 48 oranında etilen içeren ağırlıkça %25 ila 52 oranında ağırlıklı olarak biçimsiz propilen kopolimer ve/veya bileşim içinde dağılmış partiküller olarak bulunan 4 ila 10 karbon atomu olarak mevcut olan α -olefin

(C) Bileşimde (B)'nin dağılmış partiküllerinin kalıntısı olarak mevcut bulunan 3 ila 10 karbon atomu ihtiva eden bir α -olefin içeren ağırlıkça %0,0 ila 5,0 oranında kristalize etilen kopolimer ve

20

(D) İzotaktik polipropilenin α - ve/veya γ -fazı için ağırlıkça %0 ila 1,0 oranında bir alfa çekirdekleştirici madde,

İSTEMLER

1. Söz konusu buluş bir heterofazik polipropilen bileşiği olup özelliği;
5 aşağıdakileri içermesidir:

(A) Ağırlıkça %96 moldan fazla ¹³C-NMR spektroskopisi vasıtasıyla belirlenmiş bulunan bir pentad konsantrasyonu içeren ağırlıkça %48 ila 75 oranında kristalize izotaktik propilen homopolimer matrisi ve ISO 1133'e göre 15 ila 200 g/10 dakika aralığında 230 C (derece) ve 2,16 kg yükte belirlenmiş kütleli erime akış hızı matrisi (MFR_M),

(B) Ağırlıkça %25 ila 48 oranında etilen içeren ağırlıkça %25 ila 52 oranında ağırlıklı olarak biçimsiz propilen kopolimeri ve/veya bileşim içinde dağılmış partiküller olarak bulunan 4 ila 10 karbon atomu ihtiva eden α-olefin,

(C) (B)'nin dağılmış partiküllerinin kalıntısı olarak bileşikte mevcut bulunan 3 ila 10 karbon atomu ihtiva eden bir α-olefin içeren ağırlıkça %0,0 ila 5,0 oranında kristalize etilen kopolimer ve

(D) İzotaktik polipropilenin α- ve/veya γ-fazı için ağırlıkça %0 ila 1,0 oranında bir alfa çekirdekleştirici madde,

(i) 2.0 ila 50 g/10 dakika aralığında, ISO 1133'e göre 230 ° C ve 2,16 kg yükte belirlenen toplam erime akış hızı (MFR_T),

(ii) ISO 16152'ye göre 25 ° C'de ağırlıkça %25 ila 52 arasında belirlenen ksilen (XCS) içinde çözünebilen bir fraksiyon,

(iii) 135° C'de dekalin içinde DIN ISO 1628/1'e göre ölçülmüş olan XCS fraksiyonunun içsel bir viskozitesi 2.5 ila 9.0 dl/g aralığındadır ve

(iv) XCS' nin değerini karşılayan XCS' nin blok etilen dizilerini (I (E)) izole etmek için bir bağıl içeriği

$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0.015x(C)^2$$

burada C, XCS fraksiyonunun komonomer içeriğidir [ağırlıkça %]
ve

burada I(E) içeriği aşağıdaki denklem (II) ile tanımlanır.

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

burada

I(E), [%] cinsinden etilen dizilerini bloke etmek için yalıtılmış içeriğin nispi muhtevasıdır;

fPEP, aşağıdaki örnekteki propilen/etilen/propilen dizilerinin (PEP) mol fraksiyonudur;

5 fPEE, numunedeki propilen / etilen / etilen dizilerinin (PEE) ve etilen / etilen / propilen dizilerinin (EEP) mol fraksiyonudur;

fEEE numunedeki etilen/etilen/etilen dizilerinin (EEE) mol fraksiyonudur

10 burada, tüm sekans konsantrasyonları ¹³C-NMR verisinin istatistiksel üçlü analizine dayalı olmaktadır.

2. İstem 1'e göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği; 160 ila 170 ° C aralığında ISO 11357'ye göre DSC analizinden bir erime noktası içeren bir kristalize polipropilen içeriği ve isteğe bağlı olarak 105 ila 130 ° C arasında ISO 11357'ye göre DSC analizinden bir erime noktası içeren bir kristalize polietilene sahip olmasıdır.

15 3. İstem 1 veya 2'ye göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği; ISO 6186:1998, Metot A'ya göre belirlenen bir toz akışkanlığı 20 saniyenin altındaki bir toz akışkanlığı, 25 ppm'nin altında VDA 277:1995'e göre belirlenen bir toplam uçucu madde emisyonu ve %1,2'den daha az "ölçme yöntemlerinin açıklaması" bölümünde tarif edilen yöntemle göre belirlenen boylamasına yönde büzülme ile karakterize olmasıdır.

20 4. İstemler 1 ila 3'ten herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, etilen muhtevasının toplamı olarak tanımlanan toplam bir komonomer içeriğine ve ağırlıkça %6,0 ila 26.0 aralığında 4 ila 10 karbon atomuna sahip bir α-olefinlere sahip olmasıdır.

25 5. İstem 1 ila 4'ten herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği, ISO 6721-7'ye göre dinamik mekanik termal analiz yoluyla belirlenmiş olan, biri -4 ila 4 ° C aralığında olan kristalize izotaktik propilen homopolimer matriksi ile ilişkili bir T_g (T_g (1)) ve diğeri -60 ila -35 ° C aralığında olan baskın olarak amorf propilen kopolimer ile ilişkili diğeri bir T_g(T_g(2)) olan en az iki cam geçiş noktası (T_g) ile karakterize edilmesidir.

30 6. İstemler 1 ila 5'ten herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği; 4.5 ila 35 kJ/m² aralığında, 80x10x4 mm³'lük bir enjeksiyonla kalıplanmış numune üzerinde, -20 ° C'de ISO 179 1e'ya göre belirlenen bir Charpy çentikli darbe mukavemeti ile karakterize edilmesidir.

35 7. İstemler 1 ila 6'dan herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği; bileşime göre ağırlıkça %30'dan daha az miktarda dolgu maddeleri veya takviyeler içermesidir.

8. İstemler 1 ila 7 arasındaki istemlerden herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği;
buradaki bileşim, aşağıdakilerin varlığında polimerize edilmiştir
- 5 a) IUPAC Grup 4 ila 6'ya ait bir geçiş metal bileşiklerini (TC) ihtiva eden bir Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), bir Grup 2 metal bileşiği (MC) ve dahili donör (ID) burada bahsedilen dahili donör bir flatik olmayan bileşik tercihen filatik olmayan asit esteridir;
- b) bir kokatalizör (Co) ve
- c) isteğe bağlı olarak harici bir donörü (ED).
- 10 9. İstem 8'e göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada bahsedilen dahili donör (ID), malonatları, maleatları, süksinatları, sitrakonatları, glutaratları, sikloheksen-1, 2-dikarboksilatları ve benzoatları ve bunların herhangi bir türevini ve / veya karışımlarını içeren gruptan seçilmesidir.
- 15 10. İstem 8 veya 9'a göre bir heterofazik polipropilen bileşimi olup, özelliği burada kokatalizörün (Co) harici donöre (ED) molar oranı [Co / ED] 5 ila 45 aralığındadır ve kokatalizörün (Co) titanyum bileşiğine (TC) molar oranı [Co/TC] 80 ila 500 arasında olmasıdır.
- 20 11. İstem 1 ila 7'den herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen bileşimi elde etmek için etilen ve / veya 4-10 karbon atomlu α -olefin ile kombinasyon halinde propilenin üç veya daha fazla reaktörde polimerize edilmesi için bir işlem süreci olup, özelliği; aşağıdakilerin mevcudiyetinde olmasıdır;
- 25 a) IUPAC Grup 4 ila 6'ya ait bir geçiş metal bileşiklerini (TC) ihtiva eden bir Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), bir Grup 2 metal bileşiği (MC) ve dahili donör (ID) burada bahsedilen dahili donör bir flatik olmayan bileşik tercihen filatik olmayan asit esteridir;
- b) bir kokatalizör (Co) ve
- c) isteğe bağlı olarak harici bir donörü (ED).
- 30 12. İstem 11'e göre propileni polimerleştirme işlem süreci olup, özelliği, burada dahili donörün (ID), isteğe bağlı olarak ikame edilmiş malonatlar, maleatlar, süksinatlar, glutaratlar, sikloheksen-1, 2-dikarboksilatlar, benzoatlar ve türevleri ve / veya bunların karışımlarından, tercihen dahili donörün (ID) bir citrakonat olduğu gruptan seçilmiş olmasıdır.
- 35 13. İstem 1 ila 7'den herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen bileşimi hazırlamak için, işlem süreci olup, özelliği, bir ön polimerizasyon reaktörü (1),

bir sıvı dökme reaktörü (II) ve iki veya daha fazla gaz fazlı reaktör (III), (IV) ve isteğe bağlı olarak (V) seri halinde aşağıdakilerin mevcudiyetinde olmasıdır,

5 a) IUPAC Grup 4 ila 6'ya ait bir geçiş metal bileşiklerini (TC) ihtiva eden bir Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), bir Grup 2 metal bileşiği (MC) ve dahili donör (ID) burada bahsedilen dahili donör bir flatık olmayan bileşik tercihen filatik olmayan asit esteridir;

b) bir kokatalizör (Co) ve

10 c) isteğe bağlı olarak harici bir donörü (ED), bu sayede, polipropilen homopolimer matriksinin (A) sıvı kütle reaktöründe (II) ve ardışık olarak birinci gaz fazı reaktöründe (III) üretilmesi ve propilen kopolimeri (B) ardışık olarak ikinci gaz fazı reaktöründe (IV) ve isteğe bağlı olarak dördüncü gaz fazı reaktöründe (V) istem 1 ila 8'den herhangi birine göre bir olan heterofazik polipropilen bileşimi çekme testi yaparak veya "baz bir heterofazik polipropilen bileşimi" çekme testi yaparak
15 üretilmesi, burada "baz bir heterofazik polipropilen bileşimi" ağırlıkça % 1.0 ila 40 ile harmanlanmış, "baz bir heterofazik polipropilen bileşimi" ne dayanan, bir sıvı kütle reaktörü (II) ve bir ardışık birinci gaz fazı reaktöründe (III) elde edilmiş ek polipropilen homopolimer matriksi ve istemler 1 ile 7'den herhangi birine göre bir heterofazik polipropilen
20 bileşim çekme testi yapmasıdır.

14. İstem 1 ila 7'den herhangi birine göre bir propilen polimer bileşimi olup, özelliği; filmlerin, ekstrüde edilmiş, üflenerek veya enjeksiyonla kalıplanmış ürünlerin üretimi için kullanılmasıdır.

25 15. İstem 1 ila 7'den herhangi birine göre bir propilen polimer bileşimi içeren bir film, ekstrüde edilmiş, üflenerek veya enjeksiyonla kalıplanmış bir ürün olmasıdır.

Tarifname

Geliştirilmiş Toz Akışkanlığı, Azaltılmış Emisyonları ve Düşük Küçülme Özellikli Heterofazik Polipropilen

5

Bu buluş, yüksek toz akışkanlığı, azaltılmış emisyonları ve düşük küçülmesi olan bir heterofazik polipropilen bileşimi ile ilgilidir, bu şekilde yüksek polimer toz akışkanlığına bağlı olarak, aynı zamanda, heterofazik propilen bileşiminin üretilmesi için polimerizasyon işleminin geliştirilmiş bir stabilitesi elde edilir.

10 Ayrıca, mevcut buluş, buluşa ait polipropilen bileşiminden, özellikle bir filmde, ekstrüde edilmiş, üfleme yoluyla veya enjeksiyonla kalıplanmış bir eşyaya yöneliktir. Son olarak, bu buluş, aynı zamanda, buluşa göre olan dolgu maddeleri içeren polipropilen bileşiminin ve bahsedilen bileşimin kompozisyonlarının kullanımına ya da film ürünleri için teçhizatlara, örneğin poşetler ve torbalar, borular ve bağlantı elemanları, taşımada kullanılan konteynerler ve de gösterge panelleri, kapı
15 kaplamaları, konsollar, tamponlar ve kaplamalar gibi otomobil dış ve iç aksamalarına benzer, ekstrüde edilmiş, üfleme ya da enjeksiyon yoluyla kalıplanmış eşyalara yöneliktir.

Teknolojinin Bilinen Durumu

Polipropilen gibi polimerler, talep edilen farklı uygulamalarda giderek daha fazla kullanılmaktadır. Aynı zamanda, bu tip uygulamaların gereksinimlerini karşılayan özel polimer çeşitleri için sürekli bir
20 araştırma yapılmaktadır. İhtiyaçlar, birçok polimerin özelliklerinin doğrudan veya dolaylı olarak birbirleriyle ilişkili olması nedeniyle zorludur yani belirli bir özelliğin iyileştirilmesi sadece başka bir özellik için harcanan çaba ile başarılabilir. Örneğin sertlik ancak kristallik ve/veya bileşim içindeki homopolimerin nispi miktarının artırılmasıyla geliştirilebilir.

Sonuç olarak, malzeme daha kırılğan hale gelir, bu da zayıf darbe özelliklerine yol açar.
25 Polipropilenin darbe mukavemetinin, polimer matriksi içindeki bir kauçuk fazın dağıtılmasıyla geliştirilebileceği ve böylece bir heterofazik polipropilen kompozisyonunun elde edilebileceği bilinmektedir.

Bu tür heterofazik propilen kopolimerleri, bir propilen homopolimer veya bir propilen kopolimer içeren biçimlenmemiş fazda dağınık bir rastgele propilen kopolimer olan bir matriksi içerir. Böylece,
30 polipropilen matriksi, matriksin bir parçası olmayan (ince) biçimlenmemiş kalıntılar içerir ve bu bahsedilen kalıntılar da elastomer ihtiva eder. Kalıntı terimi, matrisin ve kalıntının heterofazik propilen kopolimeri içinde farklı fazlar oluşturduğunu belirtir, bahsedilen kalıntılar örneğin elektron

mikroskobu veya taramalı kuvveti mikroskobu veya atomik kuvvet mikroskobu gibi yüksek çözünürlüklü mikroskop ile veya dinamik mekanik termal analiz (DMTA) vasıtasıyla görülebilir.

Ayrıca, heterofazik polipropilen, bir dereceye kadar, heterofazik propilen kopolimerinin hazırlanması ile elde edilen bir tepkime ürünü olan bir kristalli polietilen içerebilir. Bu tür kristalin polietilen, termodinamik nedenlerden ötürü biçimsiz fazın kalıntısı olarak mevcuttur.

Bu tür heterofazik polipropilen bileşimlerinin tercih edilen bir uygulaması, metal parçaların plastik ile değiştirilmesi eğiliminden ötürü, otomotiv uygulamaları alanında kullanılmasıdır, yani -30 ile -40 gibi aşırı düşük sıcaklıklara maruz kalabilecek hafif plastiklerle metal alaşımlardan yapılmış bulunan otomotiv parçalarının değiştirilmesi özellikle istenir.

10 Ayrıca, otomotiv alanında yüksek akışlı heterofazik malzemeler özellikle talep edilmektedir.

Toz akışkanlığı, yani, polimerize edilmiş tozun yapışkan olmaması, özellikle, bir polipropilen homopolimer (homo PP) matrisi ve serideki birkaç reaktörlü çok kademeli bir işlemde dağınımlı faz olarak kauçuk üretilen heterofazik yüksek etkili polipropilen bileşimlerden (RTPO) oluşan reaktör için önemlidir.

15 Reaksiyon sırasında kauçuk, çok kademeli polimerizasyonun ilk aşamasında oluşan partiküllerin gözenekleri ve oyuklarında kalır. Homo PP matrisindeki gözenekler ve oyuklar tamamen doldurulduğunda, fazladan kauçuk yüzeye geçmeye başlar, partiküllerin topaklaşmasına yol açarak hem partiküller arasında hem de partiküller ile reaktör duvarı arasında yapışkanlığa neden olur. Bu durum işlem sürecinde ciddi sorunlara neden olur.

20 Dahası, günümüzde polimer imalatçıları, düzenleyici otoritelerin ve tüketicilerin sürekli olarak artan taleplerini karşılamak için düşük emisyonlu malzemeleri talep ediyorlar.

Polipropilen reçinelerinin bir başka dezavantajı, bu polipropilen reçinelerinin çoğu kalıplama işlem sürecinde önemli ölçüde kalıplama sonrası küçülmeye maruz kalmalarıdır. Bunun anlamı, boyutsal toleransların önemli olduğu uygulamalarda, kalıbın tam istenen boyutta tamamlanmış bir parça olarak elde edilmesi için özel bileşime ve özel kalıplama işlemine göre uyarlanması gerektiğidir. Bu küçülme problemi, üreticinin belirli bir bileşime ve kalıplama işlemine uygun kalıplara sahip olduğu ve daha sonra farklı bir bileşimin yerini almayı veya örneğin soğutma hızını arttırmak için işlemi durdurmayı istediği durumlarda özellikle zahmetlidir. Bu problem, polipropilen reçinelerin, boyuna ve enine yönde bir kalıplama sonrası küçülme farkı göstermesi nedeniyle daha da artmaktadır.

Heterofazik polipropilen bileşimleri alanında birçok geliştirme çalışması yapılmış olmasına rağmen, yüksek toz akışkanlığı, düşük emisyonlar ve düşük küçülme bağlamında iyi dengelenmiş bir polimer bileşimi bulmak mümkün olamamıştır.

Bu nedenle, düşük emisyonlar ve düşük küçülmeye sahip kombinasyonda yüksek toz akışkanlığına sahip olan bir heterofazik polipropilen bileşime hala ihtiyaç vardır.

Bu nedenle, bu buluşun bir amacı böyle bir malzeme sağlamaktır.

Buluşun özeti

5 Mevcut buluş, yukarıda belirtilen amaçlara, aşağıda belirtilenleri içeren özel bir heterofazik polipropilen bileşimi ile ulaşılabileceği bulgusuna dayanmaktadır:

(A) Ağırlıkça %96 moldan fazla ¹³C-NMR spektroskopi vasıtasıyla belirlenmiş bulunan bir pentad konsantrasyonu içeren ağırlıkça %48 ila 75 oranında kristalize izotaktik propilen homopolimer matrisi ve ISO 1133'e göre 15 ila 200 g/10 dakika aralığında 230 C
10 (derece) ve 2,16 kg yükte belirlenmiş kütleli erime akış hızı matrisi (MFR_M),

(B) Ağırlıkça %25 ila 48 oranında etilen içeren ağırlıkça %25 ila 52 oranında ağırlıklı olarak biçimsiz propilen kopolimer ve/veya bileşim içinde dağılmış partiküller olarak bulunan 4 ila 10 karbon atomu olarak mevcut olan α-olefin

(C) Bileşimde (B)'nin dağılmış partiküllerinin kalıntısı olarak mevcut bulunan 3 ila 10 karbon
15 atomu ihtiva eden bir α-olefin içeren ağırlıkça %0,0 ila 5,0 oranında kristalize etilen kopolimer ve

(D) İzotaktik polipropilenin α- ve/veya γ-fazı için ağırlıkça %0 ila 1,0 oranında bir alfa çekirdekleştirici madde,

bahsedilen bileşim ayrıca aşağıdakilerle karakterize edilir;

20 (i) 2.0 ila 50 g/10 dakika aralığında, ISO 1133'e göre 230 ° C ve 2,16 kg yükte belirlenen toplam kütleli erime akış hızı (MFR_T),

(ii) ISO 16152'ye göre 25 ° C'de ağırlıkça %25 ila 52 arasında belirlenen ksilen (XCS) içinde çözünebilen bir fraksiyon,

(iii) 135° C'de dekalin içinde DIN ISO 1628/1'e göre ölçülmüş olan XCS fraksiyonunun içsel
25 bir viskozitesi 2.5 ila 9.0 dl/g aralığındadır ve

(iv) XCS fraksiyonu eşitsizliğini yerine getirmenin (1) etilen dizilerini I(E)) bloke etmek için göreceli izole muhtevası,

$$I(E) < 78 - 1.97 \times C + 0.015 \times (C)^2$$

burada C, XCS fraksiyonunun komonomer içeriğidir [ağırlıkça %] ve

30 burada I(E) içeriği aşağıdaki denklem (II) ile tanımlanır.

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE}+f_{PEE}+f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

burada

I(E), [%] cinsinden, etilen dizilerini bloke etmek üzere yalıtılmış nispi içeriktir;

5 fPEP, numunedeki propilen / etilen / propilen dizilerinin (PEP) mol fraksiyonudur;

fPEE, numunedeki propilen / etilen / etilen dizilerinin (PEE) ve etilen / etilen propilen dizilerinin (EEP) mol fraksiyonudur;

10 fEEE, numunedeki etilen / etilen / etilen dizilerinin (EEE) mol fraksiyonudur, burada tüm dizi konsantrasyonları ¹³ CNMR verisinin bir istatistiksel üçlü analizine dayanır.

Bileşimin münferit bileşenlerinin yüzde miktarlarının toplamı yüzde 100'e eşittir.

15 Özellikle Bileşenler (A) ve (B) ve bunların kombinasyonlarının özel kombinasyonu, yüksek toz akışkanlığı, azaltılmış emisyonlar ve düşük eksilme gibi geliştirilmiş özelliklere sahip bir bileşimi sağlar. Ayrıca, özellikle yüksek toz akışkanlığı, heterofazik propilen bileşiminin üretilmesine yönelik polimerizasyon işlem sürecinin geliştirilmiş bir kararlılığını sağlar.

20 Bu buluşun bir birinci uygulamasında, heterofazik polipropilen bileşimi, ilgili dekompozisyon ürünlerinin yanı sıra ftalik asit esterleri içermez; tercihen, heterofazik polipropilen bileşimi, ilgili dekompozisyon ürünlerinin yanı sıra ftalik bileşiklerini de içermez.

Mevcut buluşa göre "ftalik bileşikler" terimi, ftalik asit (CAS No. 88-99-3), bunun alifatik, alisiklik ve aromatik alkoller içeren mono ve diesterleri ve aynı zamanda ftalik anhidritine refere etmektedir.

25 Bir başka yönüyle buluş filmlerin üretimi için ekstrüde edilmiş, üflenerek veya enjeksiyonla kalıplanmış ürünler, örneğin poşetler ve torbalar, borular ve bağlantı parçaları, nakliye ambalaj konteynerleri ve ayrıca gösterge panoları, kapı kaplamaları, konsollar, tamponlar ve kaplamalar gibi otomobil dışı ve içi için bileşenlerin kullanımı ile ilgilidir.

30 Bu açıdan buluşun bileşimi, dolgu maddeleri veya takviyeler ile kombinasyonlarda da kullanılabilir.

Yine başka bir yönüyle buluş, buluşa ait polipropilen bileşiminden veya dolgu maddeleri veya takviyeler, özellikle bir film veya ekstrüde edilmiş, üflenerek veya enjeksiyonla kalıplanmış bir eşya ihtiva eden adı geçen bileşimin kombinasyonlarından imal edilmiş bir eşya ile ilgilidir.

5 Detaylı Açıklama

Aşağıda, müstakil bileşenler daha ayrıntılı olarak tanımlanmaktadır.

Bu buluşun özel heterofazik polipropilen bileşimi, en azından Bileşen (A) ve Bileşen (B) içerir.

Bileşeni (A)

10 Özel heterofazik polipropilen bileşiminin (A) bileşeni, heterofazik polipropilen bileşiminin matrisini oluşturan bir kristalize izotaktik propilen homopolimeridir.

Mevcut buluşta kullanılan homopolimer ifadesi, büyük ölçüde, yani ağırlıkça en az %97, tercihen en az %98, daha tercihen en az %99, yine daha tercihen en az %99,8 oranında polipropilen ünitesi içeren polipropilen ile ilgilidir. Propilen

15 homopolimerindeki propilen birimleri sadece tercih edilen bir düzenlemede tespit edilebilir.

Propilen homopolimer matrisi, yüksek bir pentad konsantrasyonuna sahip bir izotaktiktir, yani, %96 molden daha yüksek, en azından %96,3 mol bir pentad konsantrasyonu gibi. Pentad konsantrasyonu tercihen %96,5 mol ile %99,9 mol ve

20 daha tercihen %96,7 mol ile %99,8 moldur.

Propilen homopolimer matrisi, 15 ila 200 g /10 dakika aralığında, tercihen 17 ila 170 g / 10 dakika aralığında ve daha da tercihen, 18 ila 150 g / 10 dakika aralığında bir kütleli erime akış hızı MFR₂'ye (ISO 1133; 230 ° C; 2.16kg) sahiptir.

Matrisin MFR₂'si matris erime akış hızı (MFR_M) olarak adlandırılır,

25 Ayrıca, propilen homopolimer matrisinin çözücü ksilen miktarının çok yüksek olmaması tercih edilir. Ksilen çözücüler, kaynatılan ksilenin çözündürülmesi yolu ile ortaya çıkarılan soğuk ksilen içinde çözülen polimerin bir parçasıdır ve çözünmeyen kısmın soğutma çözeltilisinden (ISO 16152'ye göre 25° C'de belirlenir) kristalleşmesine izin verir. Ksilen çözücülerin fraksiyonu düşük stereo düzenliliğe

30 sahip polimer zincirleri içerir ve kristalize olmayan alanların miktarı için bir göstergedir. Buna göre, propilen homopolimer matrisinin ksilen çözücü fraksiyonunun ağırlıkça %0,5 ila %5,0, daha tercihen ağırlıkça %0,7 ila %4,5 aralığında olması tercih

edilir. Daha da çok tercih edilen bir düzenlemede, ksilen çözücü fraksiyon, ağırlıkça %0,8 ila %4,0 aralığındadır.

Propilen homopolimeri, ISO 11357'ye göre DSC analizi ile belirlenen bir erime sıcaklığı T_{m1} ve bir erime entalpisi H_{m1} 'e sahiptir.

- 5 Tercihen, propilen homopolimerinin T_{m1} 'i 160° C ila 170° C aralığında, daha tercihen 161° C ila 169° C aralığında ve en çok tercihen 162° C ila 168° C aralığındadır.

Tercihen, propilen homopolimerin H_{m1} 'i 70 ila 100 J/g aralığında, daha tercihen 70 ila 95 J/g aralığında ve en çok tercihen 70 ila 92 J/g aralığındadır.

- 10 Propilen homopolimer matrisi, bimodal gibi unimodal veya multimodal olabilir. Tercihen propilen homopolimer matrisi, multimodal, özellikle bimodaldır.

Bimodal gibi unimodal ve multimodalın tanımı ile ilgili olarak aşağıdaki açıklamaya başvurulur.

- 15 Propilen homopolimer matrisinin iki veya daha fazla farklı propilen polimeri içerdiği durumlarda, bunlar farklı monomerlerin oluşturduğu polimerler ve/veya farklı moleküler ağırlık dağılımlarına sahip polimerler olabilirler. Bu bileşenler, aynı veya farklı monomer bileşimlerine ve taktiliteye sahip olabilir.

- 20 Propilen homopolimer matrisi, moleküler ağırlık dağılımına göre unimodal olduğunda, bir bulamaç veya gaz fazı reaktöründe bir bulamaç veya gaz fazı işlemi gibi tek aşamalı bir işlem sürecinde hazırlanabilirler. Tercihen, unimodal bir matris fazı bir bulamaç polimerizasyonu olarak polimerize edilir. Alternatif olarak, unimodal matris, benzer polimer özelliklerine yol açan her bir işlem süreci aşaması koşullarında kullanılan çok aşamalı bir işlem sürecinde üretilebilir.

- 25 Propilen homopolimer matrisi, eğer multimodal veya bimodal karakterde ise, farklı polimer tiplerinin, yani farklı molekül ağırlığa ve/veya komonomer içeriğine sahip, karıştırılmasıyla üretilebilir. Bununla birlikte, böyle bir durumda, polipropilen matrisinin polimer bileşenlerinin, seri konfigürasyondaki reaktörler kullanılarak ve farklı reaksiyon koşullarında çalışan ardışık bir işlem süreci adımlarında üretilmesi tercih edilir. Sonuç olarak, belirli bir reaktörde hazırlanan her fraksiyonun kendi moleküler ağırlık dağılımı ve/veya komonomer içerik dağılımı olacaktır.

- 30 Bu fraksiyonlardan elde edilen dağılım eğrileri (moleküler ağırlık veya komonomer muhtevası), moleküler ağırlık dağılım eğrisini veya nihai polimerin komonomer içerik dağılım eğrisini elde etmek üzere üst üste bindirildiğinde, bu eğriler müstakil

fraksiyonlardan elde edilen eğriler ile kıyaslandığında iki veya daha fazla maksimum değerler gösterebilir veya en azından belirgin olarak genişletilebilir.

İki veya daha fazla seri aşamada üretilen böyle bir polimer, aşama sayısına bağlı olarak bimodal veya multimodal olarak adlandırılır.

5 Bileşen (B)

Belirli heterofazik polipropilen bileşiminin (B) bileşeni, bileşimde dağılmış parçacıklar olarak mevcut olan baskın amorf bir propilen kopolimeridir. (yani dağınık fazdır)

Propilen kopolimeri için uygun komonomerler, etilen ve/veya 4-10 karbon atomuna sahip olan α -olefinlerdir.

10 Uygun C₄ - C₁₀, α -olefinler 1-büten, 1-penten, 1-heksen, 1-hepten ve 1-oktendir.

Tercihen, bileşen (B), propilen ve etilenin bir kopolimeridir.

Bileşen (B) içindeki etilen miktarı ağırlıkça %25 ila 48, tercihen ağırlıkça %26 ila 46 ve daha tercihen ağırlıkça %27 ila 45 aralığındadır.

15 Propilen homopolimer matrisi gibi dağılmış faz, bimodal gibi unimodal veya multimodal olabilir.

Bir düzenlemede dağılmış faz unimoddur. Daha özel olarak, dağılmış faz tercihen içsel viskozite ve/veya komonomer dağılımı açısından unimodaldır. Bimodal gibi unimodal ve multimodalın tanımı ile ilgili olarak yukardaki açıklamaya başvurulur.

Bileşen (C)

20 Bileşen (C) olarak, 3-10 karbon atomuna sahip bir α -olefin içeren bir kristalize etilen kopolimeri isteğe bağlı olarak mevcuttur.

3-10 karbon atomuna sahip α -olefinler, örneğin propilen, 1-büten, 1-penten, 1-heksen, 1-hepten ve 1-oktendir.

25 Kristalize etilen kopolimeri, heterofazik polipropilen bileşiminin hazırlanması ile elde edilen bir yan tepkime ürünüdür. Bu tür kristalize etilen kopolimeri, termodinamik nedenlerden ötürü amorf fazda kalıntı olarak mevcut bulunmaktadır.

Kristalize etilen kopolimeri, ISO 11357'ye göre DSC analizi ile belirlenen bir erime sıcaklığına T_{m2} ve bir erime entalpisine H_{m2} sahiptir.

30 Tercihen, kristalize etilen kopolimerin T_{m2} 'si 105 ° C ila 130 ° C, daha tercihen 110 ° C ila 127 ° C ve en çok tercihen de 112 ° C ila 124 ° C aralığındadır.

Tercihen, kristalize etilen kopolimerin H_{m2} 'si, 7 J/g'dan, daha tercihen 6 J/g'dan ve en çok tercihen 5 J/g'dan daha azdır.

Bileşen (D)

5 Bileşen (D) olarak, izotaktik polipropilenin α - ve/veya γ - fazı için bir alfa çekirdekleştirici madde isteğe bağlı olarak mevcuttur.

Farklı türlerdeki kristal çekirdekli maddelerin, polimerin kristal yapısını farklı şekilde etkileyeceği, monoklinik alfa-modifikasyonu, psödoheksagonal β -modifikasyonu ve ortorhombik γ -modifikasyonu gibi izotaktik polipropilenin belirli kristal uyarlamalarının varlığını ve nispi miktarını arttıracığı bilinmektedir.

10 Polimer yapısı, belirli bir çekirdeklenmenin ifade derecesini etkilerken, oluşan kristalin türü, çekirdeklendirici madde tarafından belirlenir.

Varsa, alfa-çekirdeklendirme maddesi (D), genellikle, ağırlıkça %0.0001 ila 1.0, tercihen ağırlıkça %0.0005 ila 0.8 ve daha tercihen ağırlıkça %0.001 ila 0,5 arasında küçük miktarlarda eklenir.

15 α -çekirdeklendirici madde (D), monoklinik α -modifikasyonu ve/veya polipropilenin ortorhombik γ -modifikasyonu olarak işlev gören herhangi bir bileşik olabilir.

Genel olarak konuşmak gerekirse, iki α -çekirdeklendirici madde sınıfı ayırt edilebilir, yani parçacık çekirdeklendirici madde ve çözünür çekirdeklendirici madde.

20 Polimere partikül büyüklüğü ve polarite farkı için geleneksel bir serpinti mekanizması gösteren parçacık çekirdeklendirici maddeler kararlıdır. Bu sınıfın örnekleri, talk gibi inorganik çekirdekleştirici maddelerdir, fakat aynı zamanda sodyum benzoat, organofosfatlar ve p-tert-butil benzoik asidin tuzları gibi organik çekirdeklendirme maddeleri ve aynı zamanda polivinilsikloheksan veya
25 politetrafloroetilen gibi polimerize edilmiş vinil bileşikleri gibi polimerik çekirdeklendirici maddelerdir. Bu çekirdekleştirici maddeler hakkında daha fazla bilgi, örneğin WO 99/24479 ve WO 99/24501 sayılı dosyalarda bulunabilir.

Çözünür çekirdeklendirici maddeler, serpinti derecesini tanımlayan soğutma üzerine ısıtma ve yeniden kristalleştirme üzerine bir çözünme dizisine sahip
30 olanlardır. İkinci durumda, çözünürlük ve sonuçta meydana gelen kristal şekli verimlilik açısından belirleyicidir. Bu sınıfın örnekleri, sorbitol türevleri, örneğin di(alkilbenziliden)sorbitoller gibi 1,3:2,4-25 dibenzilidensorbitol, 1,3: 2,4-di(4-metilbenziliden) sorbitol, 1,3:2,4-di(4etilbenzilidensorbitol olan

di(alkalibenziliden)sorbitoller ve 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbenziliden)sorbitol ve aynı zamanda nonitol türevleri örneğin 1,2,3-tridioksi-4,6;5,7-bis-0-((4-propilfenil)metilen)nonitol ve 2,4-di (4-etilbenziliden) sorbitol ve 1,3: 2,4-Bis (3,4-dimetilbenziliden) sorbitol, yanı sıra nonloli türevleri, örneğin 1,2,3-trideoksi-4,6; ,
5 7-bis-O - [(4-propilfenil) metilen] nonil ve benzen-triamidler gibi ikame edilmiş 1,3,4-benzentriamidler olan N,N',N''-tri-tert-bütil-1,3,5-benzentrikarboksamit, N,N',N''-tri-sikloheksil-1,3,5-benzentrikarboksamit ve N-(3,5-bis-(2,2-dimethyl-propiyonilamino)-fenil)-2,2-dimethyl-propiyonamid.

Bununla birlikte, heterofazik polipropilen bileşiminin bir alfa-çekirdekleştirici madde
10 içermesi durumunda, heterofazik polipropilen bileşimi tercihen çekirdeklenmemiş heterofazik polipropilen bileşiminin kristalleşme sıcaklığının üzerinde olan bir kristalleşme sıcaklığına sahiptir, burada çekirdeklenmiş heterofazik polipropilen bileşiminin kristalleşme sıcaklığı ISO 11357'ye göre DSC analizi ile belirlenen 120 ° C'den daha yüksektir.

15 Heterofazik Bileşim

Mevcut buluşun heterofazik polipropilen bileşimi ayrıca, 2.0 ila 50 g/10 dakika, tercihen 2.5 ila 45 g/10 dakika, daha tercihen 3.0 ila 40 g/10 dakika ve hatta daha da tercihen 3.5 ila 35 g/10 dakika aralığında toplam kütleli erime akış hızı (MFR_T) (ISO 1133; 230° C; 2,16 kg) vasıtasıyla karakterize edilir.

20 Heterofazik polipropilen bileşiminin ISO 16152'ye (25° C) uygun olarak ölçülen ksilen soğuk çözünebilir (XCS) fraksiyonu ağırlıkça %25,0 ila %52,0, tercihen ağırlıkça %27,0 ila %50,0 ve daha tercihen ağırlıkça %29,0 ila 45.0 arasındadır.

Ayrıca, heterofazik polipropilen bileşiminin ksilen soğuk çözünebilir (XCS) fraksiyonu kendi içsel viskozitesi ile belirlenmiş olduğu takdir edilmektedir.

25 Mevcut buluş için, heterofazik polipropilen bileşiminin ksilen soğuk çözünebilir fraksiyonunun (XCS), 2.5 ila 9.0 dl/g, tercihen 2.6 ila 8.0 dl/g ve daha tercihen 2.7 ila 7.0 dl/g'nin altında, ISO 1628/1'e (dekalinde 135 ° C'de) göre ölçülen bir iç viskoziteye (iv) sahip olduğu takdir edilmektedir.

Heterofazik polipropilen bileşiminin ksilen soğuk çözünebilir (XCS) fraksiyonu için bir
30 başka gereklilik, etilen dizileri (I(E)) bloke etmek için izole edilmiş belirli bir içeriktir.

Burada I(E) içeriği aşağıdaki denklem (II) ile tanımlanır;

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

Burada

$I(E)$, [%] cinsinden, etilen dizilerini bloke etmek üzere yalıtılmış nispi içeriktir;

f_{PEP} , numunedeki propilen / etilen / propilen dizilerinin (PEP) mol fraksiyonudur;

5 f_{PEE} , numunedeki propilen / etilen / etilen dizilerinin (PEE) ve etilen / etilen / propilen dizilerinin (EEP) mol fraksiyonudur;

f_{EEE} , numunedeki etilen/etilen/etilen dizilerinin (EEE) mol fraksiyonudur, burada tüm dizi konsantrasyonları ¹³ CNMR verisinin bir istatistiksel üçlü analizine dayanır .

10 Normalleştirilmiş PEP değeri (nPEP) olarak da adlandırılabilir $I(E)$ içeriği, aşağıdaki eşitsizliği (1) karşılamalıdır:

$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0.015x(C)^2$$

burada C, komonomer içeriği, tercihen XCS fraksiyonunun [ağırlıkça%] etilen içeriğidir.

15 Ek olarak, heterofazik polipropilen bileşiminin ksilen soğuk çözünebilir (XCS) fraksiyonunun komonomer içeriği, tercihen etilen içeriği, ağırlıkça %26,0 ila 50,0, tercihen ağırlıkça %30,0 ila 48,0 ve daha tercihen ağırlıkça %35,0 ila 47,0 aralığında olması tercih edilir.

20 Ksilen soğuk çözünebilir (XCS) fraksiyonunda bulunan komonomerler, propilen kopolimeri (bileşen B) için yukarıda tanımlananlardır. Tercih edilen bir düzenlemede, komonomer sadece etilendir.

Toplam heterofazik propilen bileşimindeki komonomerlerin toplam içeriğinin, yani 4 ila 10 C atomu ihtiva eden etilen ve α -olefin içeriğinin toplamının, oldukça vasat olduğu da takdir edilmektedir.

25 Buna göre, heterofazik polipropilen bileşiminin, ağırlıkça %6,0 ila %26,0, tercihen ağırlıkça %6,5 ila %25,0 ve daha tercihen %7,0 ila %24,0 aralığında, toplam bir komonomer içeriğine, tercihen etilen içeriğine sahip olması tercih edilir.

Ayrıca, buluşa ait heterofazik polipropilen bileşimi en azından bir birinci cam geçiş sıcaklığına $T_g(1)$ ve ikinci bir cam geçiş sıcaklığına $T_g(2)$ sahiptir,

burada adı geçen birinci cam geçiş sıcaklığı $T_g(1)$ ikinci cam geçiş sıcaklığı $T_g(2)$ 'nin üzerindedir. Cam geçiş sıcaklığı T_g , ISO 6721-7'ye göre dinamik mekanik termal analiz (DMTA) vasıtasıyla belirlenir.

5 Buna göre, heterofazik polipropilen bileşimi -4 ila +4 ° C aralığında bir birinci cam geçiş sıcaklığına $T_g(1)$ ve/veya -65 ila -35 ° C aralığında bir ikinci cam geçiş sıcaklığına $T_g(2)$ sahiptir.

10 Heterofazik polipropilen bileşimin çok fazlı yapısı (matris içinde baskın olarak dağılmış amorf propilen kopolimeri), en az iki ayrı cam geçiş sıcaklığının varlığıyla tanımlanabilir. Daha yüksek birinci cam geçiş sıcaklığı ($T_g(1)$), yani kristalize polipropilen homopolimeri matrisi temsil ederken, buna karşılık daha düşük ikinci cam geçiş sıcaklığı ($T_g(2)$), heterofazik polipropilen bileşiminin baskın amorf propilen kopolimerini yansıtmaktadır.

Tercihen, birinci cam geçiş sıcaklığı $T_g(1)$ -3 ila +3 ° C arasında, daha tercihen -2 ila +2 ° C aralığındadır.

15 İkinci cam geçiş sıcaklığı $T_g(2)$ tercihen -58 ila -37 ° C, daha tercihen -57 ila -38 ° C aralığındadır.

Bu buluşun heterofazik polipropilen bileşimi, ISO 6186:1998, Metot A'ya göre 20 saniyenin, tercihen 18 saniyenin altında olan toz akışkanlık testi ile ölçülen faydalı bir yüksek toz akışkanlığına sahiptir.

20 Bu buluşun VDA 277:1995'e göre ölçülen heterofazik polipropilen bileşiminin toplam uçucu emisyonları 25 ppm'nin altında ve tercihen 20 ppm'nin altındadır.

Mevcut buluşun heterofazik polipropilen bileşiminden imal edilen bir parça, uzunlamasına yönde düşük bir küçülmeye sahiptir. Tercihen, uzunlamasına yönde küçülme %1,2'den az ve özellikle %1,1'den daha azdır.

25 Küçülme, aşağıda "ölçüm yöntemlerinin açıklaması" bölümünde belirtildiği gibi ölçülür.

Mevcut buluşun heterofazik polipropilen bileşimi, 500 ila 1100 MPa, tercihen 600 ila 1050 MPa ve daha tercihen 650 ila 1020 MPa aralığında, ISO 527-1'e göre (çapraz kafa hızı 1 mm/dakika) 23 ° C'de ölçülen bir çekme modülüne (TM) sahiptir.

30 ISO 179-1eA göre ölçülmüş, 23 ° C'deki heterofazik polipropilen bileşiminin Charpy çentikli darbe dayanımı en az 10.0 kJ/m² olduğundan tercihen en 12.0 ila 100 kJ/m², tercihen 14.0 ila 95.0 kJ/m² ve daha tercihen 15.0 ila 90.0 kJ/m² aralığındadır.

ISO 179-1eA'ya göre ölçülmüş bulunan -20 ° C'de heterofazik polipropilen bileşiminin Charpy çentikli darbe dayanımı 4,5 ila 35.0 kJ/m², tercihen

5.0 ila 32.0 kJ/m² ve daha tercihen 5.5 ile 30.0 kJ/m² aralığındadır.

Tercih edilen bir düzenlemede, heterofazik polipropilen bileşimi, tercihan, ftalik asit esterlerini içermediği gibi, bunların yanı sıra, bunlar ile ilgili ayrışım ürünleri de , örneğin flatik asit esterleri, tipik olarak kendi üretimi için kullanılan Ziegler-Natta katalizörlerinin iç donörü olarak kullanılmaz. Tercihen, heterofazik polipropilen bileşimi flatik bileşimler içermediği gibi, bunlarla ilgili ayrışım ürünleri de örneğin flatik bileşikler, tipik olarak Ziegler-Natta katalizörlerinin iç donörü olarak kullanılır.

10 Mevcut buluşun ifadesinde flatik asit esterleri "içermez" terimi tercihen ftalik bileşikler "içermez" terimi, flatik asit esterinin yansıra herhangi bir ilgili ayrıştırma ürün de içermeyen heterofazik polipropilen bileşiğe refere eder. tercihen ftalik bileşiklerin ve ayrıca herhangi bir ayrışma olmaması gereken bir heterofazik polipropilen bileşimi ile ilgilidir. Ziegler-Natta katalizöründen kaynaklanan tüm ürünler tespit edilebilir.

15 Bu buluşun heterofazik polipropilen bileşimi, (A) ve (B) bileşenleri ve isteğe bağlı bileşenler (C) ve (D)'den oluşmaktadır.

Bileşen (A) ağırlıkça %48 ila %75, tercihen %46 ila %74 ve daha tercihen ağırlıkça %45 ila %73 aralığındaki miktarlarda bulunur.

20 Bileşen (B) ağırlıkça %25 ila %52, tercihen ağırlıkça %26 ila %50 ve daha tercihen ağırlıkça %27 ila %49 aralığındaki miktarlarda bulunur.

Bileşen (C) ağırlıkça %0 ila %0.5, tercihen %0,1 ila %4,0 ve daha tercihen ağırlıkça %0,2 ila %3,0 aralığındaki miktarlarda bulunur.

Bileşen (D) ağırlıkça %0 ila %1,0, tercihen ağırlıkça %0 ila %0,8 ve daha tercihen ağırlıkça %0 ila %0,5 aralığındaki miktarlarda bulunur.

25 (A), (B), (C) ve (D) fraksiyonlarının toplamı ağırlıkça %100 veya başka fraksiyonların veya katkı maddelerinin varlığına bağlı olarak daha düşüktür. Bu tarifnamede kullanıldığı haliyle, ağırlıkça yüzde cinsinden (ağr.%) aralıklar, bu buluşa göre olan heterofazik polipropilen kompozisyonun tamamına dayanan her bir fraksiyonun ya da bileşenin miktarını tanımlamaktadır. Bütün fraksiyonlar ve bileşenler birlikte ağırlıkça 30 %100'lük bir toplam verir.

Mevcut buluşa göre olan ve polimerik bileşenler ve alfa-çekirdekleştirici maddeden (D) ayrı olan heterofazik polipropilen bileşimi, başka polimerik olmayan bileşenler, örneğin farklı amaçlar için katkı maddeleri içerebilir.

Aşağıdakiler opsiyonel katkı maddeleridir: şeffaflığın devamına imkân veren işlem ve ısıtma düzenleyicileri, pigmentler ve diğer renklendirici maddeler, antioksidanlar, antistatik maddeler, kayganlaştırıcı maddeler, UV düzenleyicileri, asit temizleyiciler.

5 Katkı maddesinin türüne bağlı olarak, bunlar, heterofazik polipropilen bileşiminin ağırlığına göre ağırlıkça %0.001 ila 2.0'lık bir miktarda eklenebilir.

Mevcut buluşa göre olan heterofazik polipropilen bileşimi, dolgu maddeleri veya takviyeler ile kombinasyon halinde kullanılırsa, dolgu maddeleri veya takviyeler, toplam bileşime göre ağırlıkça %30'dan az, tercihen ağırlıkça %25'ten az, daha tercihen ağırlıkça %22'den az bir miktarda mevcut olurlar.

10 Bu buluşun polipropilen bileşiminde kullanılmak üzere olan uygun dolgu maddelerine, bunlarla sınırlı olmamakla birlikte, talk, kalsiyum karbonat, tebeşir, kil, kaolin, silika, isli silika, mika, doğal kalsiyum silikat, feldispat, alüminyum silikat, kalsiyum silikat, alümin, alümina trihidrat gibi sulu alümin, cam mikroküreler, seramik mikroküreleri, odun talaşı, mermer tozu, magnezyum oksit, magnezyum hidroksit, antimon oksit, 15 çinko oksit, baryum sülfat ve titanyum dioksit dahildir.

Bu buluşun polipropilen bileşiminde kullanılacak takviye örneklerine, sınırlı olmamakla birlikte mineral elyaflar, cam elyafları, karbon elyaflar ve doğal veya sentetik organik elyafları dahildir.

Heterofazik polipropilen bileşiminin hazırlanması

20 Heterofazik polipropilen bileşimi, seri olarak bağlanmış en az üç reaktör içeren çok aşamalı bir işlem sürecinde üretilir; burada, polipropilen homopolimer matrisi (A) ilk olarak üretilir ve bir sonraki aşamada, matris (A)'nın mevcudiyetinde propilen kopolimeri (B) üretilir.

25 Mevcut buluşun heterofazik polipropilen bileşimini hazırlamak için bir başka imkan da, seriye bağlanmış en az üç reaktör içeren çok aşamalı bir işlem sürecinde üretilen bir heterofazik polipropilen bileşiminin karıştırılmasıdır, burada polipropilen homopolimer matrisi (A) önce üretilir ve bir sonraki aşamada matris (A)'nın mevcudiyetinde XCS fraksiyonunun hedeflenen özelliklerinin elde edilmesi için belirli ek miktarlarda polipropilen homopolimer matrisi (A) ile propilen kopolimer (B) üretilir.

30 Tercih edilen bir düzenlemede, polipropilen homopolimer matrisi (A), bir bulamaç reaktöründe ve ardından bir gaz fazı reaktöründe üretilir ve daha sonra, propilen kopolimeri (A), en az bir başka gaz fazı reaktöründe daha üretilir.

Buna uygun olarak, bu buluşun heterofazik polipropilen bileşimi, tipik olarak, isteğe bağlı bir 4. reaktöre sahip en az 3 ardışık kademeli reaktörde üretilebilmektedir, burada birinci reaktör, tercihen döngü tasarımı olan bir sıvı kütle reaktörü ve diğer tüm müteakip reaktörler tercihen akışkan yataklı gaz fazı reaktörleridir.

Tercihen, ilk iki reaktörde üretilen bileşenler, kristalize olabilen propilen homopolimerleridir (matrisin elde edilmesi), üçüncü reaktörde üretilen bileşen, daha yüksek miktarlarda komonomer içeren baskın olarak amorf bir kopolimerdir. İsteğe bağlı olarak, aynı zamanda baskın olan amorf bir kopolimer veya bir kristalli etilen homo veya kopolimeri olan dördüncü reaktörde başka bir bileşen üretilebilir.

Polipropilen bileşiminin, yani heterofazik polipropilen bileşiminin, üç veya dört polimerizasyon reaktöründe (R1), (R2), (R3) ve isteğe bağlı (R4) üretilmesi durumunda, polipropilen bileşimin matrisi (A), yani polipropilen homopolimer, polimer reaktöründe (R1), bulamaç reaktöründe (SR1) olduğu gibi, örneğin döngü reaktöründe (LR1) ve gaz fazı reaktöründe (GPR-1) olduğu gibi polimerizasyon reaktöründe (R2) üretilir, halbuki baskın amorf kopolimer (B) polimerizasyon reaktöründe (R3), örneğin gaz fazı reaktöründe (GPR-2) ve isteğe bağlı polimerizasyon reaktöründe (R4), örneğin isteğe bağlı gaz fazı reaktöründe (GPR-3) üretilir.

Buna göre,

- (a) bir birinci reaktörde, propilen bir birinci propilen homopolimer fraksiyonunun elde edilmesi,
- (b) bahsedilen birinci propilen homopolimer fraksiyonunun ikinci bir reaktörde aktarılması,
- (c) birinci propilen homopolimer fraksiyonu varlığında, bahsi geçen ikinci reaktörde, matris (A)'dan gelen bir ikinci propilen homopolimer fraksiyonunun, adı geçen birinci propilen homopolimer fraksiyonunun ve adı geçen ikinci propilen homopolimer fraksiyonunun elde edilmesi için polimerize edilmesi,
- (d) bahsedilen matrisin (A) üçüncü bir reaktörde aktarılması,
- (e) bahsedilen üçüncü reaktörde matrisin (A), propilen ve etilen ve/veya C₄ ila C₁₀ α-olefinin varlığında, heterofazik polipropilen bileşimden gelen, baskın amorf özellikli bir propilen kopolimeri (B), söz konusu

matris (A) ve söz konusu baskın amorf özellikli propilen kopolimeri (B) elde edilmesi için polimerize edilmesi, tercih edilir.

Tercih edilen başka bir modda, üçüncü bir gaz fazı reaktörü kullanılır, böylece işlem ayrıca aşamaları içerir;

5 (f) (e) adımında elde edilen bileşimin bir dördüncü reaktöre aktarılması ve

(g) bahsedilen dördüncü reaktörde, dördüncü reaktör fraksiyon propilen ve etilen ve/veya C₄ ila C₁₀ α-olefinde elde edilmiş heterofazik polipropilen bileşiminin mevcudiyetinde, nihai heterofazik polipropilen bileşimden gelen, daha fazla baskın amorf özellikli polipropilen kopolimer (B), (e) adımının heterofazik polipropilen bileşimini ihtiva eden bahsedilen daha fazla baskın amorf özellikli propilen kopolimerinin (B) elde edilmesi için polimerize edilmesi.

Yukarıda belirtildiği gibi, bir döngü reaktörü ve seri konfigürasyonda ve farklı koşullarda çalışan en az bir gaz fazlı reaktör kullanılarak, bir multimodal (örneğin, bimodal) propilen homopolimer matrisi (A) elde edilebilir.

Birinci reaktör tercihen bir bulamaç reaktörüdür ve kesintisiz veya basit karıştırmalı yığın tank reaktörü ya da kütle veya bulamaçta çalışan döngü reaktörü olabilir. Kütle, en az %60 (w/w) monomer içeren bir reaksiyon ortamındaki polimerizasyon anlamına gelir. Mevcut buluşa göre bulamaç reaktör tercihen bir (kütle) döngü reaktördür.

İkinci reaktör, üçüncü ve isteğe bağlı dördüncü reaktör, tercihen gaz fazı reaktörleridir. Bu tür gaz fazı reaktörler, herhangi bir mekanik olarak karıştırılmış veya akışkan yataklı reaktör olabilirler. Tercihen gaz fazı reaktörleri, en az 0,2 m/sn'lik gaz hızlarına sahip, mekanik olarak çalkalanmış bir akışkan yataklı reaktör içerir. Dolayısıyla, gaz fazı reaktörünün tercihen mekanik bir karıştırıcı içeren akışkan yataklı tip bir reaktör olduğu takdir edilmektedir.

Dolayısıyla, tercih edilen bir düzenlemede, birinci reaktör döngü reaktörü gibi bir bulamaç reaktörü iken, ikinci reaktör ve üçüncü reaktörler gaz fazı reaktörleridir. Buna göre, anlık işlem için, en az üç, tercihen üç polimerizasyon reaktörü, yani bir döngü reaktörü gibi bir bulamaç reaktörü, seri olarak bağlanmış bir birinci gaz fazı reaktörü ve bir ikinci gaz fazı reaktörü kullanılır. Bulamaç reaktörüne öncelikli olarak ihtiyaç duyulduğunda bir ön polimerizasyon reaktörü yerleştirilir.

Tercih edilen birçok aşamalı işlem süreci, Borealis A / S, Danimarka (BORSTAR® teknolojsi olarak bilinir) tarafından geliştirilen, örneğin EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO2004/111095, WO99/24478, WO99/24479 veya WO 00/68315

nolu patentlerde tarif edildiği gibi bir "döngü-gaz fazı" işlem sürecidir.

Başka bir uygun bulamaç-gaz fazı işlem süreci, Basell'in Spheripol işlem sürecidir.

Tercihen, yukarıda tarif edildiği şekilde heterofazik polipropilen bileşiminin üretilmesi için mevcut işlem sürecinde, birinci reaktör için koşullar, yani bir döngü reaktörü gibi bulamaç reaktörü aşağıdaki gibi olabilir:

- sıcaklık 50° C ila 110° C, tercihen 60° C ila 100° C arasında, daha tercihen 62 ila 85° C arasındadır,

- Basınç 20 bar ila 80 bar arasında, tercihen 40 bar ila 70 bar arasındadır,

- molar kütlelerin kendi başına bilinen bir şekilde kontrol edilmesi için hidrojen eklenebilir.

Ardından, birinci reaktörün reaksiyon karışımı, ikinci reaktöre, yani gaz fazı reaktörüne transfer edilir, burada koşullar tercihen aşağıdaki gibidir:

- sıcaklık 50 ° C ila 130 ° C, tercihen 60 ° C ila 100 ° C arasında, daha tercihen 75 ila 95 ° C arasındadır.

- basınç 5 bar ila 50 bar arasında, tercihen 15 bar ila 35 bar arasındadır.

- molar kütlelerin kendi başına bilinen bir şekilde kontrol edilmesi için hidrojen eklenebilir. Üçüncü reaktör ve dördüncü reaktördeki koşullar, ikinci reaktöre benzer. Kalma süresi üç reaktör bölgesinde değişebilir.

Heterofazik polipropilen bileşiminin üretilmesi için işlem sürecinin bir düzenlemesinde, kütle reaktöründe kalma süresi, örneğin döngü 0.1 ila 3,5 saat arasında, örneğin 0.15 ila 3,0 saat arasındadır ve gaz fazı reaktöründe kalma süresi genellikle 0,2 ila 6,0 saat arasında örneğin 0,5 ila 5,0 saat gibi bir aralıkta olacaktır.

İstenirse, polimerizasyon, birinci reaktördeki yani bulamaç reaktöründeki süper kritik koşullar altında bilinen bir şekilde, yani, döngü reaktöründe olduğu gibi ve/veya gaz fazı reaktörlerindeki yoğunlaşmış bir moddaki gibi gerçekleştirilebilir.

Tercihen işlem, aşağıda detaylı olarak tarif edildiği gibi, bir Ziegler-Natta prokatalizörü, bir harici donör ve isteğe bağlı olarak bir kokatalizör içeren katalizör sistemi ihtiva eden bir ön polimerizasyon aşamasını da içerir.

Tercih edilen bir düzenlemede, ön-polimerizasyon, sıvı propilen içinde kütle bulamaç polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir, yani sıvı faz, esas olarak, içinde az miktarda diğer reaktantları ve isteğe bağlı olarak inert bileşenler ihtiva eden propilen içerir.

Ön polimerizasyon reaksiyonu tipik olarak 10 ila 60 ° C, tercihen 15 ila 50 ° C ve daha tercihen 20 ila 45 ° C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir.

Ön polimerizasyon reaktöründeki basınç kritik değildir, ancak reaksiyon karışımını sıvı fazda tutmak için yeterince yüksek olmalıdır. Bundan dolayı, basınç 20 ila 100 bar, örneğin 30 ila 70 bar arasında olabilir.

Katalizör bileşenleri tercihen prepolimerizasyon aşamasına dahil edilir. Bununla birlikte, katı katalizör bileşeni (i) ve kokatalizörün (ii) ayrı olarak beslenebildiği yerlerde, kokatalizörün sadece bir kısmının ön polimerizasyon aşamasına ve geri kalan kısmın müteakip polimerizasyon aşamalarına sokulması mümkündür. Aynı zamanda, bu gibi durumlarda, prepolimerizasyon aşamasına çok miktarda kokatalizör sokulması gerekmektedir, böylece burada yeterli bir polimerizasyon reaksiyonu elde edilir.

Ön polimerizasyon aşamasına başka bileşenler de eklemek mümkündür. Böylelikle, tekniğin bilinen durumunda olduğu gibi, ön-polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek için ön-polimerizasyon aşamasında hidrojen eklenebilir. Ayrıca, parçacıkların birbirine ya da reaktörün duvarlarına yapışmasını önlemek için antistatik katkı maddesi kullanılabilir.

Polimerizasyon koşullarının ve reaksiyon parametrelerinin tam ve kesin kontrolü, tekniğin bilinen durumunda bulunmaktadır.

Buluşa göre, heterofazik polipropilen bileşimi, bir katalizör sisteminin mevcudiyetinde yukarıda tarif edildiği gibi çok aşamalı bir polimerizasyon işlemi ile elde edilir.

Yukarıda tarif edildiği gibi heterofazik polipropilen bileşiminin hazırlanması için spesifik işlem sürecinde, belirli bir Ziegler-Natta katalizörü kullanılmalıdır.

Buna göre, Ziegler-Natta katalizörü şimdi daha ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Mevcut buluşta kullanılan katalizör, titanyum gibi IUPAC 4 ila 6 arasındaki gruplarda bulunan bir geçiş metali bileşimini, magnezyum gibi bir Grup 2 metal bileşiği ve tercihen ftalik olmayan bir bileşik, daha tercihen bir ftalik olmayan asit esteri, daha da tercihen aşağıda daha ayrıntılı olarak tarif edildiği gibi flatik olmayan dikarboksilik asitlerin bir diesteri olan bir dahili donör ihtiva eden bir katı Ziegler-Natta katalizörüdür. Böylece, katalizör istenmeyen ftalik bileşiklerden tamamen arındırılmıştır. Ayrıca katı katalizör, silika veya MgCl₂ gibi herhangi bir harici destek malzemesinden muaftır, ancak katalizör kendi kendini desteklemektedir.

Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), elde edildiği şekilde daha fazla olarak tanımlanabilir.

Buna göre, Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C) tercihen, aşağıdaki adımları içeren bir

işlem süreci ile elde edilir;

a)

5 a₁) isteğe bağlı olmak üzere bir organik likit reaksiyon ortamında, bir Grup 2 metal bileşiğinin reaksiyon ürünü olan en az Grup 2 metal alkoksi bileşiğinin (Ax) ve en az bir eter molekül parçasındaki hidroksil molekül parçasına ek olmak üzere bir monohidrik alkolün (A) bir çözeltisinin sağlanması, veya

10 a₂) isteğe bağlı olmak üzere bir organik likit reaksiyon ortamında, bir Grup 2 metal bileşiğinin bir reaksiyon ürünü olan en az bir Grup 2 metal alkoksi bileşiğinin (Ax') ve formül ROH'ın monohidrik alkol (A) ve monohidrik alkol (B) içeren alkol karışımının bir çözeltisinin sağlanması, veya

15 a₃) isteğe bağlı olmak üzere bir organik likit reaksiyon ortamında, bir Grup 2 metal bileşiğinin reaksiyon ürünü olan Grup 2 alkoksi bileşiği (Ax) ve bir Grup 2 metal alkoksi bileşiğinin (Bx) bir karışımın çözeltisinin sağlanması, veya

20 a₄) $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ formülüne sahip bir Grup 2 alkoksit çözeltisinin veya Grup 2 alkoksitlerin $M(OR_1)_nX_{2-n}$ ve $M(OR_2)_mX_{2-m}$ formüllerine sahip Grup 2 alkoksitlerin karışımının sağlanması olup burada M bir Grup 2 metali, X halojen, R1 ve R2 C₂ ila C₁₆ karbon atomlarının farklı alkil grupları ve $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ ve $n+m+(2-n-m) = 2$, hem n hem de $m \neq 0$, $0 < n' \leq 2$ ve $0 < m' \leq 2$ sağlaması, ve

b) bahsedilen çözeltinin a) adımımdan Grup 4 ila 6'ya ait bir geçiş metalinin en az bir bileşiğine eklenmesi ve

c) katı katalizör bileşen parçacıklarının elde edilmesi,

ve c) adımından önceki herhangi bir adımda dahili bir elektron donörünün, tercihen flatik olmayan dahili bir donör eklenmesi.

Dahili donör ya da öncü madde tercihen a) adımının çözeltilisine eklenir.

5 Yukarıdaki yöntemle göre, Ziegler-Natta katalizörü, fiziksel şartlara, özellikle de b) ve c) adımlarında kullanılan sıcaklığa bağlı olarak çökeltme yöntemi veya emülsiyon (sıvı/sıvı iki fazlı sistem) katılaştırma yöntemiyle elde edilebilir.

Her iki yöntemde de (çökeltme veya emülsiyon katılaştırma) katalizör kimyası aynıdır.

10 Çökeltme yönteminde, en az bir geçiş metal bileşiği ihtiva eden (a) adımının çözelti kombinasyonu gerçekleştirilir ve bütün reaksiyon karışımı, katalizör bileşenini katı parçacıklar halinde (aşama c) tamamen çökeltmesini sağlamak için en az 50 ° C'de, daha tercihen 55 ° C ile 110 ° C aralığındaki sıcaklıkta, daha tercihen 70 ° C ile 100 ° C aralığında tutulur.

15 Aşama b)'deki emülsiyon-katılaştırma usulünde, a) aşamasının çözeltisi tipik olarak -10 ile 50 ° C 'nin altında, tercihen -5 ile 30 ° C gibi oldukça düşük bir sıcaklıkta en az bir geçiş metali bileşiğine eklenir. Emülsiyonun çalkalanması sırasında, sıcaklık tipik olarak -10 ile 40 ° C'nin altında, tercihen -5 ile 30 ° C'de tutulur. Emülsiyonun dağılmış fazının damlacıkları aktif katalizör bileşimini oluşturur. Damlacıkların katılaşması (aşama c), emülsiyonun 70 ile 150 ° C, 20 tercihen 80 ile 110 ° C arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmasıyla uygun bir şekilde gerçekleştirilir.

Emülsiyon - katılaştırma yöntemi ile hazırlanan katalizör tercihen bu buluşta kullanılır.

25 a) aşamasındaki tercih edilen bir düzenlemede a), a₂) veya a₃) çözeltisi, yani (Ax') çözeltisi veya (Ax) ve (Bx) karışımının bir çözeltisi kullanılır. Tercihen Grup 2 metali magnezyumdur.

30 Magnezyum alkoksi bileşikleri (Ax), (Ax') ve (Bx) katalizör hazırlama işlem sürecinin birinci aşamasında yerinde, a) aşaması, yukarıda açıklandığı gibi, alkol(ler) içeren magnezyum bileşiğinin reaksiyona sokulması ile veya bahsedilen magnezyum alkoksi bileşikleri magnezyum alkoksi bileşiklerinden ayrı ayrı hazırlanabilirler veya hazır magnezyum alkoksi bileşikleri olarak ticari olarak temin edilebilir ve bu buluşun katalizör hazırlama işleminde olduğu gibi kullanılabilirler.

Alkollerin (A) illüstratif örnekleri, dihidrik alkollerin (glikol monoeterleri) monoeterleridir. Tercih edilen alkoller (A) C₂ ila C₄ glikol mono eterleridir, burada eter 2 ila 18 karbon atomu, tercihen 4 ila 12 karbon atomu içerir. Tercih edilen örnekler 2-(2-etilheksiloksi)etanol, 2-bütiloksi etanol, 2-heksiloksi etanol ve 1,3-propilen-glikol-monobütül eter, 3-bütoksi-2-propanol, 2-(2-etilheksiloksi)etanol ve 1,3-propilen glikol-monobütül eter, 3-bütoksi-2-propanol özellikle tercih edilir.

R içeren ROH formülünün illüstratif monohidrik alkoller (B), düz zincirli veya dallı C₆-C₁₀ alkil kalıntısıdır. En çok tercih edilen monohidrik alkol, 2-etil-1-hekzanol veya oktanoldür.

10 Tercihen, sırasıyla bir Mg alkoksi bileşikleri (Ax) ve (Bx) karışımı veya alkollerin (A) ve (B) karışımı kullanılır ve Bx:Ax veya B:A'nın mol oranı 8:1 ila 2:1, daha tercihen 5:1 ila 3:1 arasında işlenir.

Magnezyum alkoksi bileşiği, yukarıda tanımlandığı gibi alkol (ler) in bir tepkime ürünü ve dialkil magnezyumlar, alkil magnezyum alkoksitler, magnezyum dialkoksitler, alkoksi magnezyum halojenürler ve alkil magnezyum halojenürlerden seçilen bir magnezyum bileşiği olabilir. Alkil grupları benzer veya farklı bir C₁-C₂₀ alkil, tercihen C₂-C₁₀ alkil olabilir. Kullanıldığında tipik alkil-alkoksi magnezyum bileşikler, etil magnezyum butoksit, bütül magnezyum pentoksit, oktil magnezyum butoksit ve oktil magnezyum oktoksiddir. Tercihen dialkil magnezyum kullanılır. En çok tercih edilen dialkil magnezyumlar bütül oktil magnezyum veya butül etil magnezyumdur.

Ayrıca magnezyum bileşiğinin, adı geçen magnezyum alkoksit bileşiklerini elde etmek üzere alkol (A) ve alkol (B)'ye ilaveten R''(OH)_m formülüne sahip bir polihidrik alkol (C) ile reaksiyona girmesi de mümkündür. Kullanıldığı takdirde, tercih edilen polihidrik alkoller alkollerdir, burada R'' düz zincirli, siklik veya dallanmış C₂ ila C₁₀ hidrokarbon tortusu ve m 2 ila 6 arasında bir tamsayıdır.

a) aşamasının magnezyum alkoksi bileşikler, böylece magnezyum dialkoksitler, diariloksi magnezyumlar, alkiloksi magnezyum halidler, ariloksi magnezyum halidler, alkil magnezyum alkoksitler, aril magnezyum alkoksitler ve alkil magnezyum ariloksitler içeren gruptan seçilir. Ek olarak, magnezyum dihalid ve magnezyum dialkoksit karışımı da kullanılabilir.

Mevcut katalizörün hazırlanması için kullanılan çözücüler, aromatik ve alifatik düz zincir, 5 ila 20 karbon atomuna, daha tercihen 5 ila 12 karbon atomuna sahip dallanmış ve siklik hidrokarbonlar veya bunların karışımları arasından seçilebilir.

Uygun uçuculara benzen, toluen, symene, ksilen, pentan, heksan, heptan, oktan ve nonan dahildir.

Hekzan ve pentanlar özellikle tercih edilir.

5 Mg bileşiği tipik olarak yukarıda belirtildiği gibi bir çözücü içinde ağırlıkça %10 ila %50 aralığında bir çözelti halinde temin edilir. Ticari olarak temin edilebilir olan tipik Mg bileşiği, özellikle de dialkil magnezyum çözeltileri, toluen veya heptanlarda ağırlıkça %20-40'luk çözeltilerdir.

10 Magnezyum alkoksi bileşiğinin hazırlanması için reaksiyon, 40 ° ila 70 ° C'lik bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. En uygun sıcaklık, kullanılan Mg bileşiğine ve alkol (ler)'e bağlı olarak seçilir.

Grup 4 ila 6'nın geçiş metal bileşiği tercihen bir titanyum bileşiği, en çok tercihen de TiCl₄ gibi bir titanyum halittir.

15 Mevcut buluşta kullanılan katalizörün hazırlanmasında kullanılan flatik olmayan dahili donör (ID) tercihen ftalik olmayan karboksilik (di) asitlerin (di)esterlerinden, 1,3-dieterlerden ve bunların türevleri ve karışımları arasından seçilir. Özellikle tercih edilen donörler, mono doymamış dikarboksilik asitlerin diesterleri, özellikle de malonatlar, maleatlar, süksinatlar, sitrakonatlar, glutaratlar, sikloheksen-1,2-dikarboksilatlar ve benzoatlar içeren bir gruba ait esterler ve bunların türevleri ve/veya karışımlarıdır. Tercih edilen örnekler, örneğin ikame edilmiş maleatlar ve 20 sitrakonatlar, en çok tercih edilen şekilde sitrakonatlardır.

Emülsiyon yönteminde, iki fazlı sıvı-sıvı sistemi, basit karıştırma ve türbülansı en aza indirgeyici madde (TMA) ve/veya emülsiyonun oluşumunu kolaylaştırmak ve/veya stabilize etmek için teknikte bilinen bir tarzda kullanılan, sürfaktanlar gibi, stabilizatörler surfaktant gibi emülsifiye edici maddeler ve/veya emülsiyon 25 düzenleyicileri gibi isteğe bağlı olarak (ilave) çözücü(ler) ve katkı maddeleri ekleyerek oluşturulabilir. Tercihen, surfaktant maddeleri akrilik veya metakrilik polimerlerdir. Özellikle tercih edilen, poli(heksadesil)-metakrilat ve poli(oktadesil)metakrilat ve bunların karışımları gibi dallanmamış C₁₂ ila C₂₀ (met)akrilatlardır. Kullanıldığı takdirde türbülansı en aza düşüren madde (TMA) tercihen polioksen, polinonen, 30 polideken, polundeken veya polidodeken veya bunların karışımları gibi 6 ila 20 karbon atomu içeren α-olefin monomerlerinin α-olefin polimerlerinden seçilir. En çok tercih edilen, polidesendir.

Çöktürme ya da emülsiyon-katılaştırma yöntemi ile elde edilen katı parçacıklı ürün, en azından bir kez, tercihen en az iki kez, en çok tercihen en az üç kez bir aromatik

ve/veya alifatik hidrokarbon, tercihen tolüen, heptan ya da pentan ile yıkanabilir. Katalizör ayrıca, buharlaştırma veya nitrojenle yıkama yolu ile kurutulabilir veya herhangi bir kurutma aşaması olmaksızın yağlı bir sıvıya bulamaç haline getirilebilir.

5 Nihai olarak elde edilen Ziegler-Natta katalizörü, arzuya göre, 5 ila 200 mm, tercihen 10 ila 100 arasında bir ortalama parçacık boyut aralığına sahip olan parçacık biçimindedir. Parçacıklar, düşük gözeneklilikte kompakttır ve 20 g/m², altında, daha tercihen 10 g/m² altında bir yüzey alanına sahiptir.

Tipik olarak, katalizör bileşiğinin, Ti miktarı ağırlıkça %1 ila %6, Mg ağırlıkça %10 ila %20 ve donör ağırlıkça %10 ila %40 arasındadır.

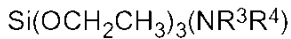
10 Katalizörlerin hazırlanmasının ayrıntılı açıklaması, buraya referans olarak dahil edilen WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 ve EP 2610272 sayılı dosyalarda açıklanmaktadır.

Ziegler-Natta katalizörü tercihen bir alkil alüminyum kokatalizörü ve isteğe bağlı olarak harici donörler ile birlikte kullanılır.

15 Anlık polimerizasyon işlem sürecinde farklı bileşen olarak, harici bir donör (ED) tercihen mevcuttur. Uygun harici donörler, belirli silanları, eterleri, esterleri, aminleri, ketonları, heterosiklik bileşikler ve bunların karışımlarını içerir. Bir silanın kullanılması özellikle tercih edilir. Kullanılan silanların en çok tercih edilen genel formülü aşağıdaki gibidir:



burada R^a, R^b ve R^c bir hidrokarbon radikali, özellikle bir alkil veya sikloalkil grubunu ifade eder ve burada p ve q, p+q toplam değeri 3'e eşit veya 3'ten az olan 0 ila 3'e kadar olan sayılardır. R^a, R^b ve R^c birbirinden bağımsız olarak seçilebilir ve aynı veya farklı olabilir. Bu tür silanların belirli örnekleri (tert-butil)₂Si(OCH₃)₂, (sikloheksil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ ve (siklopentil)₂Si(OCH₃)₂ veya genel olarak formül olarak



burada

30 R³ ve R⁴ aynı veya farklı olabilen 1 ila 12 karbon atomuna sahip bir hidrokarbon grubunu temsil eder.

R³ ve R⁴, bağımsız bir şekilde 1 ila 12 karbon atomuna sahip doğrusal alifatik bir hidrokarbon grubunu, 1 ila 12 karbon atomuna sahip dallı alifatik hidrokarbon grubunu

ve 1 ila 12 karbon atomuna sahip siklik alifatik hidrokarbon grubunu içeren gruptan seçilir. Özellikle, R³ ve R⁴, bağımsız bir şekilde, metil, etil, n-propil, n-bütül, oktil, decanil, izo-propil, izo-butil, izo-pentil, tert-butil, tert-amil, neopentil, siklopentil, sikloheksiz, metilsiklopentil ve sikloheptil içeren gruptan seçilir.

- 5 Daha çok tercihen hem R¹ hem de R² aynıdır, ama daha da tercihen hem R³ hem de R⁴ bir etil grubudur.

Özellikle tercih edilen harici donörler disiklopentil dimetoksi silan donörü (D-donor) veya sikloheksilmetil dimetoksi silan donörüdür (C-Donor).

- 10 Ziegler-Natta katalizörüne ve isteğe bağlı harici donörlere ek olarak bir yardımcı katalizör kullanılabilir. Yardımcı katalizör tercihen, periyodik tablonun (IUPAC) grup 13'ünün bir bileşimidir, örneğin alüminyum alkil, alüminyum halid veya alüminyum alkil halid bileşiği gibi bir alüminyum bileşik olan organo alüminyumdur. Buna göre, bir spesifik düzenlemede, kokatalizör, trietilalüminyum (TEAL), dialkil alüminyum klorür veya alkil alüminyum diklorür veya bunların
- 15 karışımları gibi bir trialkilalüminyumdur. Özel bir düzenlemede, kokatalizör trietilalüminyumdur (TEAL).

Tercihen, kokatalizör (Co) ve harici donör arasındaki oran (ED) [Co/ED] ve/veya kokatalizör (Co) ve geçiş metali (TM) arasındaki oran [Co/TM] dikkatlice seçilmiş olmalıdır.

- 20 Bu duruma göre,

(a) Kokatalizörün (Co) harici donöre (ED) mol oranı [Co/ED] 5 ila 45 aralığında, tercihen 5 ila 35 aralığında, daha tercihen 5 ila 25 aralığında ve isteğe bağlı olarak

- 25 (b) kokatalizörün (Co) titanyum bileşiğine mol oranı (TC) [Co/TC] 80 ila 500'ün üzerinde, tercihen 100 ila 350 aralığında, yine daha tercihen 120 ila 300 arasında olması tercih edilir.

Bu buluşa göre heterofazik polipropilen bileşimi, tercihen aşağıdakilerin mevcudiyetinde üretilir;

- 30 (a) IUPAC'ın Grup 4 ila 6'sına ait bir geçiş metali içeren bileşikler (TC), bir Grup 2 metal bileşiğini ve bir dahili donörü içeren bir Ziegler-Natta katalizörü, burada bahsedilen dahili donör, ftalik olmayan bir bileşiktir, tercihen bir ftalik olmayan asit esteri ve daha da tercihen ftalik olmayan dikarboksilik asitlerin bir diesteridir;

(b) isteğe bağılı olarak bir kokatalizörü (Co) ve

(c) isteğe bağılı olarak harici bir donörü (ED).

Dahili donörün (ID), isteğe göre ikame edilmiş malonatlar, maleatlar, süksinatlar, glutaratlar, sikloheksen-1,2-dikarboksilatlar, benzoatlar ve türevleri ve/veya bunların 5 karışımları arasından seçilmesi tercih edilir, tercihen dahili donör (ID) bir sitrakonattır. Ek veya alternatif olarak, kokatalizörün (Co) harici donöre mol oranı (ED) [Co/ED] 5 ila 45'dir.

Bu buluşa göre olan heterofazik polipropilen bileşimi ayrıca bileşen (D) ve bir alfa- 10 çekirdeklendirme maddesi içeriyorsa heterofazik polipropilen bileşimi ardışık özellikli alfa çekirdeklidir.

Bir alfa-çekirdeklendirme maddesi ve isteğe bağılı olan ilave katkı maddeleri, reaktör serilerinin nihai reaktöründen toplanan heterofazik polipropilen bileşimine eklenir. Heterofazik polipropilen bileşimi yukarıda tanımlanan fraksiyonların bir araya 15 getirilmesiyle hazırlandığı takdirde, herhangi bir katkı maddesi birlikte veya sonra adı geçen birleştirme aşamasına ilave edilebilir.

Tercihen, bu katkı maddeleri, tek adımlı bir birleştirme işleminde ekstrüzyon işleminden önce veya sırasında bileşime karıştırılır. Alternatif olarak, bir ana parti formüle edilebilir, burada heterofazik polipropilen bileşimi ilk önce sadece bazı katkı maddeleri ile karıştırılır.

20 Karıştırma için, geleneksel bir birleştirme ya da karıştırma aparatı, örneğin bir Banbury karıştırıcısı, bir 2-silindirli kauçuk değirmeni, Buss-co-yoğurma aleti ya da bir çift pervaneli ekstrüder kullanılabilir. Çift pervaneli ekstrüder, birlikte dönebilen ya da ters dönüşlü, tercihen birlikte dönebilen olabilir. Tercihen bileşim, polimerik malzeme ile birlikte katkı maddelerinin, polimeri yumuşatmak ve plastikleştirmek için yeterince 25 yüksek olan bir sıcaklıkta harmanlanmasıyla hazırlanacaktır. Ekstrüderin çalışmasında kullanılan sıcaklık ve basınçlar, teknik alanda bilinmektedir.

Tipik olarak, sıcaklık 150 ila 350 ° C arasında seçilebilir. Ekstrüzyon için kullanılan basınç tercihen 50 ila 500 bardır. Ekstrüderden geri kazanılan polimer malzemeler genellikle peletler biçimindedir. Daha sonra bu peletler tercihen, buluşun 30 bileşimlerinin eşyalarını ve ürünlerini üretmek için enjeksiyonlu kalıplama yoluyla ayrıca işlenir.

Daha fazla polipropilen homopolimer matris malzemesi (A) içeren buluşa göre bir heterofazik polipropilen bileşiminin, daha önce bahsedilen isteğe bağılı olarak karıştırılması, tercihen çekirdekleştirici maddelerin ve diğer katkı maddelerinin veya 35 masterbatchlerin ilave edilmesinden önce veya birlikte gerçekleştirilir.

Böylece, bir başka düzenlemede, yukarıda tarif edildiği gibi hazırlanan bir heterofazik polipropilen bileşimi, başka polipropilen homopolimer matris malzemesi (A) ile karıştırılır.

5 Bu düzenlemede, yukarıda tarif edildiği gibi hazırlanan bir heterofazik polipropilen bileşimi "baz heterofazik polipropilen bileşimi" olarak adlandırılmaktadır.

10 Yukarıda tarif edildiği gibi bir işlem sürecinin birinci gaz fazı reaktöründen sonra elde edilen bir polipropilen homopolimer matris malzemesi (A), "baz heterofazik polipropilen bileşiminin" "seyreltilmesine" neden olan, XCS ve mekanik performans miktarı açısından optimize edilebilmiş XCS fraksiyonunun özellikleri sayesinde ek propilen homopolimer matris malzemesinin (A) belirli miktarının dikkatlice eklenmesi yoluyla karışım ortağı olarak alınır.

15 Tercihen bu tür harmanlar ağırlıkça %75 ila 99, tercihen ağırlıkça %80 ila 95 ve daha tercihen ağırlıkça %85 ila 93 oranında "baz heterofazik polipropilen bileşimi" ve ağırlıkça %1,0 ila 25, tercihen ağırlıkça %5 ila 20 ve daha tercihen %7 ila 15 ilave polipropilen homopolimer matris malzeme (A) içerir.

Harmanlama için, yine geleneksel bir birleştirme ya da harmanlama aparatı, örneğin bir Banbury karıştırıcısı, bir 2-silindirli kauçuk değirmeni, Buss-co-yoğurma aleti ya da bir çift pervaneli ekstrüder kullanılabilir. Çift pervaneli ekstrüder, birlikte dönebilen ya da ters dönüşlü, tercihen birlikte dönebilen olabilir.

20 Heterofazik polipropilen bileşiminin kullanımı

25 Buluşun bir başka düzenlemesine göre, heterofazik polipropilen bileşimi ve ayrıca bahsedilen bileşimin dolgu maddeleri veya buluşun takviye maddeleri ile kombinasyonları, filmler, poşetler ve torbalar, borular ve bağlantı parçaları, nakliye taşıma konteynerleri ve bunların yanı sıra, gösterge panoları, kapı kaplamaları, konsollar, tamponlar ve süsleme kaplamaları gibi otomobil dış ve iç aksamaları için bileşenler olan ekstrüde edilmiş, üflenerek veya enjeksiyonla kalıplanmış eşyaların üretimi için kullanılır.

30 Ayrıca, bu buluş, buluşa ait polipropilen bileşiminden veya adı geçen bileşimin dolgu maddeleri veya takviyeler, özellikle bir film, ekstrüde edilmiş, üflenerek veya enjeksiyonla kalıplanmış bir eşyaya sahip kombinasyonlardan imal edilmiş bir eşya ile ilgilidir.

Ürün, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyonla üfleme, enjeksiyon gerdirmeli şişirme veya dökme film ekstrüzyonu gibi termoplastik polimerler için uygun olan herhangi bir teknolojiye bilinen bir dönüştürme işlemiyle üretilmektedir.

35 Buluşa göre olan heterofazik polipropilen bileşimi, dolgu maddeleri veya takviyeler ile

birleştirildiğinde, söz konusu dolgu maddelerinin veya takviyelerin içeriği, heterofazik polipropilene bileşiminin toplam ağırlığına göre oranı ağırlıkça %30'dan az, tercihen ağırlıkça %25'ten az, daha tercihen ağırlıkça %22'den azdır.

DENEYSEL BOLUM

5 A. Ölçme yöntemlerinin tarifi

Aşağıdaki terimler ve belirleme yöntemleri, istemler de dahil olmak üzere, buluşun yukarıda belirtilen genel açıklaması için ve ayrıca aksi belirtilmedikçe aşağıdaki örneklere de uygulanır.

NMR spektroskopisi yoluyla mikroyapıların ölçülmesi.

10 Nicel nükleer-manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, propilen homopolimerlerinin izotaktikliğini ve regio düzenliliğini ölçmek için kullanıldı.

Nicel $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları, sırasıyla ^1H ve ^{13}C 'ye yönelik olarak, 400.15 ve 100.62 için MHz'de çalışan bir Bruker Advance III 400 NMR spektrometresi kullanılarak çözelti halinde kaydedilmiştir. Tüm pnomatikler için tüm spektrumlar, 15 nitrojen gazı kullanılarak 125°C 'de ^{13}C optimize edilmiş 10 mm uzatılmış ısı sonda kafası kullanılarak kaydedildi.

Yaklaşık 200 mg propilen homopolimer propilene sahip malzeme 1,2-tetrakloroetan- d_2 (TCE- d_2) içinde çözüldü. Homojen bir çözelti sağlamak için, bir ısı bloğundaki ilk numunenin hazırlanmasından sonra, NMR tüpü bir rotasyon 20 fırınında en az 1 saat daha ısıtılır Miknatısın içine yerleştirildikten sonra, tüp 10 Hz'de döndürüldü. Bu kurulum öncelikle taktiklik dağılımı için gerekli olan yüksek çözünürlük için seçilmiştir (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251). Standart tek-atım uyarımı NOE ve iki seviyeli 25 WALTZ16 ayırıştırma şemasını kullanarak uygulanmıştır. (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Resan. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Spektrum başına toplam 8192 (8k) geçiş elde edilmiştir.

30 Nicel $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları, işlenmiş, entegre edilmiş ve ilgili nicel özellikler özel bilgisayar programları kullanan entegrallerden tespit edilmiştir.

Polipropilen homopolimerleri için, tüm kimyasal kaymalar, 21.85 ppm'de metil izotaktik pentad'a (mmmm) dahili olarak refere edilmiştir.

Regio kusurlarına karşılık gelen karakteristik sinyaller (Resconi, L., Cavallo, L.,

Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, WJ., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, HN, Macromolecules 17 (1984), 1950 veya komonomer gözlemlendi.

5 Taktiklik dağılımı, 23.6-19.7 ppm arasındaki metil bölgesinin, ilgili stereo sekanslar ile ilişkili olmayan herhangi bir bölge için düzeltilmesi yoluyla ölçülmüştür (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251).

10 Spesifik olarak, regio-defektlerin ve komonomerin taksitite dağılımının ölçümü üzerindeki etkisi, stereo sekansların spesifik integral bölgelerinden temsili regio-defekt ve komonomer integrallerinin çıkarılması yoluyla düzeltildi.

İzotaktiklik, pentad seviyesinde belirlendi ve tüm pentad dizilerine göre izotaktik pentad (mmmm) dizilerinin yüzdesi olarak rapor edildi: [mmmm]% = 100 * (mmmm / tüm pentadların toplamı).

15
$$[mmmm] \% = 100 * (mmmm / \text{sum of all pentads})$$

2,1 eritro regio-kusurlarının varlığı, iki metil alanının 17.7 ve 17.2 ppm'de mevcudiyetiyle belirtildi ve diğer karakteristik bölgelerle teyit edildi. Regio kusurlarının diğer türlerine karşılık gelen karakteristik sinyaller gözlemlenmedi (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

20 2,1 eritro regio defekti miktarı, 17.7 ve 17.2 ppm'de iki karakteristik metil alanının ortalama integrali kullanılarak nicelleştirildi:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

25 1,2 primer eklenen propenin miktarı, bu bölgede birincil yerleştirme ile ilgili olmayan ve bu bölgeden çıkarılan primer ekleme yerleri için yapılan düzeltme ile metil bölgesine dayanılarak nicelendirildi:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Toplam propen miktarı, birincil olarak eklenmiş propenin ve mevcut diğer regio-defektlerinin toplamı olarak nicelendirildi:

$$P_{\text{toplam}} = P_{12} + P_{21e}$$

30 2,1-eritro regio kusurlarının mol yüzdesi, tüm propene göre nicelendirildi:

$$[21e] \text{ mol } \cdot \% = 100 * (P_{21e} / P_{\text{toplam}})$$

NMR spektroskopisi ile komonomer tayini

Kantitatif nükleer-manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ayrıca polimerlerin komonomer içeriğini ve komonomer sekans dağılımını ölçmek için kullanılmıştır. Nicel $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları, sırasıyla ^1H ve ^{13}C 'ye yönelik olarak, 400.15 ve 100.62 MHz'de çalışan bir Bruker Advance III 400 NMR spektrometresi kullanılarak çözelti halinde kaydedilmiştir. Tüm pnomatikler için tüm spektrumlar, 5 nitrojen gazı kullanılarak 125°C 'de ^{13}C optimize edilmiş 10 mm uzatılmış ısı sonda kafası kullanılarak kaydedildi. Yaklaşık 200 mg malzeme, kromuyum (III) asetilasetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) ile birlikte, 3 ml 1,2-tetrakloroetan- d_2 (TCE- d_2) içinde 10 çözündürüldü; bu, çözücü içinde bir 65 mm yumuşatma madde çözeltisi ile sonuçlandı. (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polimer Testi 28 5 (2009), 475). Homojen bir çözelti sağlamak için, bir ısı bloğundaki ilk numunenin hazırlanmasından sonra, NMR tüpü bir rotasyon fırınında en az 1 saat daha ısıtılır Miknatisın üzerine sokulan tüp 10 Hz'de döndürüldü. Bu kurulum, öncelikle yüksek çözünürlüklü ve doğru etilen içerik ölçümü için nicel olarak ihtiyaç 15 duyuldu. Optimum bir uç açısı, 1 s geri dönüşüm gecikmesi ve iki seviyeli bir WALTZ16 ayırma şeması (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong) kullanılarak standart tek vuruşlu uyarım, NOE olmadan kullanılmıştır. , R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Resan. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. 20 Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Spektrum başına toplam 6144 (6k) geçiş elde edilmiştir.

Niceliksel $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları, özel bilgisayar programları kullanılarak integrallerden işlenmiş, entegre edilmiş ve tespit edilmiştir. Tüm kimyasal kaymalar, etilen bloğunun (EEE) 30.00 ppm'deki merkezi metilen grubuna, çözücünün kimyasal 25 kayması kullanılarak dolaylı olarak refere edildi. Bu yaklaşım, bu yapısal birim mevcut olmasa bile karşılaştırılabilir referans vermeye izin verdi. Etilenin birleşmesine karşılık gelen karakteristik sinyaller, Cheng, HN, Macromolecules 17 (1984), 1950) gözlenmiştir.

2,1 eritro regio defektine karşılık gelen karakteristik sinyaller ile (L. Resconi, L. 30 Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, Cheng, HN, Macromolecules 1984, 17, 1950 ve W-J. Wang ve S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157 makalelerinde tarif edilmiştir.) belirlenmiş özellikler üzerindeki regio etkisine dair düzeltme gerekiyordu. Diğer tip regio defektlerine karşılık gelen karakteristik sinyaller gözlenmemiştir.

35 Komonomer fraksiyonu, Wang et. al. (Wang, WJ., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) metodu kullanılarak, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektrumundaki tüm spektral bölge

boyunca çoklu sinyallerin entegrasyonu yoluyla nicelendirildi. Bu yöntem, sağlam yapısı ve gerektiğinde regio defektlerinin varlığını açıklayabilme imkânı nedeniyle seçilmiştir. İntegral bölgeler, karşılaşılan komonomer muhtevası yelpazesi boyunca uygulanabilirliği arttırmak için hafifçe ayarlandı.

- 5 PPEPP dizilerinde sadece izole edilmiş etilenin bulunduğu uzak sistemler Wang et. al. metodu, mevcut olmadığı bilinen sitelerin sıfır olmayan integrallerinin etkisini azaltmak için modifiye edildi. Bu yaklaşım, bu tür sistemler için etilen içeriğinin aşırı tahmin edilmesini azaltmış ve mutlak etilen içeriğini belirlemek için kullanılan alanların sayısının azaltılmasıyla elde edilmiştir:

$$10 \quad E = 0.5(S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + 0.5(S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma}))$$

Bu site kümesinin kullanımıyla, ilgili integral denklemi aşağıdaki gibi olur:

$$E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$$

- 15 Wang ve arkadaşlarının makalesinde kullanılan aynı notasyon kullanılarak (Wang, WJ., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Mutlak propilen içeriği için kullanılan denklemler değiştirilmedi.

Komonomer katılma mol yüzdesi mol fraksiyonundan hesaplanmıştır.

$$E [\text{mol}\%] = 100 * fE$$

Ağırlık yüzdesi komonomer birleşmesi, mol fraksiyonundan hesaplandı:

$$E [\text{ağr.}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$$

- 20 Triad seviyesindeki komonomer sekans dağılımı, Kakugo ve ark. 'na ait analiz metodu kullanılarak belirlendi. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Bu yöntem, daha geniş bir komonomer içeriğine uygulanabilirliği arttırmak için hafifçe ayarlanmış sağlam yapısı ve entegrasyon bölgeleri için seçilmiştir.

- 25 Oda sıcaklığında ksilen çözünen fraksiyonu (ağırlıkça% XCS): Ksilen içinde çözünebilir polimerin miktarı, ISO 16152'ye göre 25 ° C'de belirlenir; 5 baskı; 2005/07/01.

içsel viskozite (iV)

- 30 İçsel viskozite (V) değeri, bir polimerin moleküler ağırlığı ile artar. iV 'nin değeri örneğin XCS' nin değerleri, 135 ° C'deki dekalin içinde ISO 1628/1'e göre ölçülmüştür.

DSC analizi, erime sıcaklığı (T_m), erime entalpi (H_m), kristalleşme sıcaklığı (T_c) ve kristalizasyon entalpi (H_c): 5 ila 7 mg'lık numuneler üzerinde bir TA cihaz Q200

diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile ölçülür. DSC, -30 ila 225 ° C sıcaklık aralığında 10 ° C / dk tarama hızına sahip bir ısıtma / soğutma / ısıtma döngüsünde ISO 11357 / kısım 3 / yöntem C2'ye göre yürütülür. Kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve kristalizasyon entalpisi (H_c) soğutma adımından belirlenirken, eritme sıcaklığı (T_m) ve erime entalpi (H_m), ağ örgüleri söz konusu olduğunda ikinci ısıtma adımından ardından da birinci ısıtma adımından belirlenir.

Cam geçiş sıcaklığı T_g, ISO 6721-7'ye göre dinamik mekanik termal analiz ile belirlenir. Ölçümler -100 ° C ile +150 ° C arasında sıkıştırma kalıplama örneklerinde (40x10x1 mm³) torsiyon modunda, 2 ° C / dakika ısıtma hızı ve 1 Hz frekansla yapılır.

MFR₂ (230 ° C) ISO 1133'e göre ölçülür (230 ° C, 2,16 kg yük).

Erime akış hızı, polipropilen için ISO 1133 15 (230 ° C, 2,16 kg yük) uyarınca ve polietilen için ISO 1133 (190 ° C, 2,16 kg yük) uyarınca MFR₂ olarak ölçülür ve g / 10 dakika olarak gösterilir. MFR, akışkanlığın ve dolayısıyla polimerin işlenebilirliğinin bir göstergesidir. Erime akış hızı ne kadar yüksek olursa, polimerin viskozitesi o kadar düşük olur.

Bir fraksiyonun (A) varlığında üretilen bir fraksiyonun (B) MFR₂'si, fraksiyonun (A) MFR₂'sinin ve fraksiyon (B) ("final") üretildikten sonra alınan karışımın ölçülen değerleri kullanılarak hesaplanır:

$$\text{Log (MFR}_{\text{final}}) = \text{ağırlık fraksiyonu (A) * Log(MFRA) + ağırlık fraksiyonu (B) * Log (MFR}_B)$$

Uçucuların toplam emisyonları

Polimerlerin toplam emisyonu, VDA 277: 1995'e göre bir gaz kromatografisi ve bir tepe boşluğu yöntemi kullanılarak çoklu tepe boşluk ekstraksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Ekipman, bir WCOT-kılcal kolon (mum tipi) 30 m uzunluğunda ve 0.25 mm x 2.5 um iç çapa (0.25 um film kalınlığı) sahip bir Hewlett Packard gaz kromatografiydi. Bir alev iyonizasyon detektörü, yakıt gazı olarak hidrojen kullanıldı.

GC ayarları aşağıdaki gibiydi: 50 ° C'de 3 dakika izotermal, 12 K/dakika 200 ° C'ye kadar ısı, 200 ° C'de 4 dakika izoterm, enjeksiyon sıcaklığı: 200 ° C, algılama sıcaklığı: 250 ° C, taşıyıcı helyum, akış modu 1:20 ve ortalama taşıyıcı hızı 22 - 27 cm / s.

Emisyon potansiyeli, gaz kromatografisi analizi ve kalibrasyon standardı olarak aseton ile alev iyonizasyon tespiti sonrası yayılan maddeler tarafından sağlanan tüm değerlerin toplamına göre ölçülmüştür. Örnek sunumlar (peletler, yaklaşık 1

gram), ölçümden önce 5 saat boyunca 120 ° C'de koşullandırıldıktan sonra tepe boşluğu analizi (10 ml tepe boşluk viyal) ile gerçekleştirilmiştir.

Birim, sırasıyla ppm olan $\mu\text{gC} / \text{g}'\text{d}\text{ır}$ (örnek her bir gram için μg karbon).

Küçülme

- 5 Küçülme, bir enjeksiyon kalıplama makinesi ile reçinenin enjeksiyonla kalıplanmasıyla, ISO 1873 ile uyumlu 150 x 80 x 2 mm'lük bir levha oluşturmak için bir boşluğa sahip olan bir kalıba dökülür. Oda sıcaklığında 96 saat boyunca soğutulduktan sonra, uzunlamasına ve enine küçülmeyi yüzde olarak hesaplamak için plakanın uzunluğu ve genişliği belirlenir.

- 10 Charpy çentikli darbe dayanımı

Charpy çentikli darbe, ISO 179/1eA'ya göre 23 ° C'de ve - 20° C'de bir enjeksiyon kalıplı test numunesi (80 x 10 x 4 mm) kullanılarak ISO 179/1eA'ya göre ölçülür.

Çekme modülleri:

- 15 Çekme modülü, ISO 527-1 (1B)'ye göre 180 ° C veya 200 ° C'de kalıplanmış enjeksiyon kalıplı numuneler kullanılarak ISO 527-1'e göre (çapraz tepe hızı 1 mm / dak) 23 ° C'de ölçülmüş, EN ISO 1873-2'ye (yuvarlak 10 kemik şekli, 4 mm kalınlık) göre üretilmiştir.

Toz akışkanlığı:

- 20 Toz akışkanlığı, ISO 6186: 1998, Metod A'ya göre toz akışkanlık testi ile ölçüldü.

A. ORNEKLER

Buluşa ait örneklerin (IE 1 ila 3) heterofasik polipropilen bileşimi için polimerizasyon işleminde kullanılan katalizör aşağıdaki gibi hazırlandı:

Kullanılan kimyasallar:

- 25 Chemtura tarafından sağlanan bütil etil magnezyum (Mg(Bu)(Et), BEM)'e sahip %20 toluen çözeltisi, Amphochem tarafından sağlanan 2-etilhekzanol, Dow tarafından sağlanan 3-Butoksi-2-propanol - (DOWANOL TM PnB) , SynphaBase tarafından sağlanan (2-etilheksil) sitrakonat, Millenium Chemicals tarafından sağlanan TiCl_4 , Aspokem tarafından sağlanan toluen, Evonik tarafından sağlanan Viscoplex® 1-254,
- 30 Chevron tarafından sağlanan heptane.

Mg alkoksi bileşiğinin hazırlanması

Mg alkoksit çözeltisi, karıştırılarak (70 rpm), 11 kg ağırlıkça 11 kg'lık ürün içine, ağırlıkça %20 bütil etil magnezyumun (Mg (Bu) (Et)) toluen, 4,7 kg 2- etilheksanol ve

paslanmaz çelik bir reaktörde 1,2 kg bütoksipropanol eklenerek hazırlandı. Ekleme sırasında reaktör içeriği 45 ° C'nin altında tutuldu. Ekleme tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımının (70 rpm) karıştırılmasına 30 dakika boyunca 60 ° C'de devam edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 2,3 kg donör bis (2-etilheksil) sitrakonat, 5 25 ° C'nin altında bir sıcaklıkta tutulan Mg alkoksit çözeltisine ilave edildi. Karıştırmaya 15 dakika boyunca karıştırma işlemi (70 rpm) altında devam edildi.

Katı katalizör bileşeninin hazırlanması

20.3 TiCl₄ ve 1,1 kg toluen, 20 1 paslanmaz çelik bir reaktöre ilave edildi. 350 rpm karıştırma ve 0 ° C'de sıcaklık tutulma şartları altında, örnek 1'de hazırlanan 14,5 kg 10 Mg alkoksi bileşiği 1,5 saat süresince ilave edildi. 1.7 1 Viscoplex® 1-254 ve 7,5 kg heptan eklendi ve 1 saat boyunca 0 ° C'de karıştırıldıktan sonra oluşan emülsiyonun sıcaklığı 1 saat içinde 90 ° C'ye yükseltildi. 30 dakika sonra, karıştırma durduruldu, katalizör damlacıkları katılaştırıldı ve oluşan katalizör parçacıklarının çökmesine izin verildi. Çökmeden sonra (1 saat), süpernatant sıvı sifonlandı. Daha sonra, katalizör 15 parçacıkları, 20 dakika boyunca 90 ° C'de 45 kg toluen ile yıkandı, ardından iki heptan yıkaması (30 kg, 15 dakika) ile yıkandı. İlk heptan yıkaması sırasında, sıcaklık 50 ° C'ye ve ikinci yıkama sırasında oda sıcaklığına düşürüldü.

Bu şekilde elde edilen katalizör, kokatalizör olarak trietil-alüminyum (TEAL) ve donör olarak di(siklopentil) dimethoksi silane (D-donör) ile birlikte kullanıldı.

20 Ko-katalizörün (Co) dış donöre molar oranı (ED) [Co / ED] ve kokatalizörün (Co) titanyum bileşiğine molar oranı (TC) [Co / TC] tablo 1'de gösterilmektedir.

Polimerizasyon, bir Prepolimerizasyon reaktörü, bir çevrim reaktörü ve iki veya üç gaz fazı reaktörü içeren bir Borstar pilot tesisinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon koşulları ayrıca tablo 1'de de gösterilmektedir.

Karşılaştırmalı Örnek CE1/ CE1 için katalizör hazırlama

İlk olarak, 0.1 mol MgCl₂ x 3 EtOH, atmosferik basınçtaki bir reaktörde 250 ml dekane içindeki inert koşullar altında süspanse edildi. Çözelti -15 ° C'ye soğutuldu ve sıcaklık, söz konusu seviyede tutulurken 300 ml soğuk TiCl₄ ilave edildi. Daha sonra, bulamacın sıcaklığı yavaşça 20 ° C'ye yükseltildi. Bu sıcaklıkta, bulamaca 0.02 mol 30 dioktilfitalat (DOP) eklenmiştir. Fitalat ilavesinden sonra, sıcaklık 90 dakika boyunca 135 ° C'ye yükseltildi ve bulamaç 60 dakika beklemeye bırakıldı. Daha sonra, 300 ml TiCl₄ eklendi ve sıcaklık 120 dakika 135 ° C'de tutuldu. Bundan sonra, katalizör sıvıdan süzüldü ve altı kez 300 ml heptan ile 80 ° C'de yıkandı. Daha sonra katı katalizör bileşeni süzüldü ve kurutuldu.

35 Katalizör ve bunun hazırlama kavramı genel olarak EP491566, EP591224 ve

EP586390 patent yayınlarında açıklanmaktadır.

Katalizör daha da modifiye edildi (katalizörün VCH modifikasyonu).

35 ml mineral yağ (Paraffinum Liquidum PL68) 125 ml'lik paslanmaz çelik bir reaktöre ilave edildi, ardından oda sıcaklığında 0,82 g trietil alüminyum (TEAL) ve 0,33 g disiklopentil dimetoksi silan (verici D) ilave edildi. 10 dakika sonra 1a'da hazırlanan 5,0 g katalizör (ağırlıkça%1,4 Ti içeriği) ilave edildi ve ek olarak 20 dakika sonra 5,0 g vinilsiklohekzan (VCH) ilave edildi. Sıcaklık 30 dakika boyunca 60 ° C'ye yükseltildi ve 20 saat boyunca bu şekilde tutuldu. Son olarak, sıcaklık 20 ° C'ye düşürüldü ve yağ / katalizör karışımındaki reaksiyona girmemiş VCH konsantrasyonu analiz edildi ve 120 ppm ağırlık olarak bulundu.

Harici donör olarak di(siklopentil) dimetoksi silan (donör D) kullanıldı.

Karşılaştırmalı Örnek CE2:

Katalizörün daha fazla modifiye edilmemesi (katalizörün VCH modifikasyonunun olmaması) haricinde, CE1 ile aynı katalizör kullanılmıştır (bkz. Katalizör preparasyonu).

Tablo 1 Buluşa ait örneklerin ve karşılaştırmalı örneklerin polimerizasyonu

		Ex.1	Ex.2	Ex.3	CE.1	CE.2
Prepoly						
Residence time	[h]	0.3	0.3	0.3	0.2	0.28
Temperature	[°C]	30	30	30	30	30
Co/ED ratio	[mol/mol]	6.71	6.76	6.81	7.20	7.0
Co/TC ratio	[mol/mol]	315	217	251	220	230
Loop (R1)						
Residence time	[h]	0.24	0.25	0.21	0.25	0.33
Temperature	[°C]	70	70	70	70	70
H ₂ /C ₃ ratio	[mol/kmol]	12.4	12.3	12.5	14.8	1.28
C2/C3 ratio	mol/kmol	0	0	0	0	0
MFR ₂	[g/10min]	71	72	66	55	2.17
XCS	[wt%]	2.6	2.7	2.7	2.0	4.5
C2 content	[wt%]	0	0	0	0	0
split	[wt%]	33	33	38	25	30
1st GPR (R2)						
Residence time	[h]	0.39	0.38	0.35	0.35	0.20
Temperature	[°C]	80	80	80	80	80
Pressure	[kPa]	15	15	15	21	22
H ₂ /C ₃ ratio	[mol/kmol]	13	13	12	15	32.5
C2/C3 ratio	mol/kmol	0	0	0	0	13.7
MFR ₂ (MFR _M)	[g/10min]	75	75	79	55	1.69
XCS	[wt%]	2.8	2.8	2.8	2.0	5.0
C2 content	[wt%]	0	0	0	0	2.3
split	[wt%]	33	31	30	40	30
2nd GPR (R3)						
Residence time	[h]	0.13	0.14	0.14	0.20	0.35
Temperature	[°C]	70	70	70	70	70
Pressure	[kPa]	14	14	14	20	20
C ₂ /C ₃ ratio	[mol/kmol]	250	460	450	580	302
H ₂ /C ₂ ratio	[mol/kmol]	7	4.5	7	11.6	214
MFR ₂	[g/10min]	32	22	15	20	1.11
C2 content	[wt%]	7.2	12.6	15.3	8.5	14.3

2nd GPR (R3)						
XCS	[wt%]	21	24	23	20	44
split	[wt%]	17	18	16	20	22
3rd GPR (R4)						
Residence time	[h]	1.19	1.28	1.26	1.10	0.40
Temperature	[°C]	75	75	75	84	70
Pressure	[kPa]	14	14	14	13	18
C ₂ /C ₃ ratio	[mol/kmol]	250	450	460	585	282
H ₂ /C ₂ ratio	[mol/kmol]	4	7	4	9.2	192
MFR ₂	[g/10min]	32	23	15	11	0.97
C2 content	[wt%]	7.2	12.6	15.3	13	16.4
XCS	[wt%]	31	34	36	32	44
split	[wt%]	17	18	16	15	18
Powder flowability	[s]	17	16	16	14	18

Müstakil reaktörlerden elde edilen ürünlerin özellikleri doğal olarak homojenleştirilmiş malzeme üzerinde ölçülmez ancak reaktör örneklerinde (spot numuneler) ölçülür. Nihai reçinenin özellikleri homojenleştirilmiş malzeme üzerinde, aşağıda tarif edildiği gibi bir ekstrüzyon karıştırma işleminde yapılan peletler üzerinde MFR₂ üzerinde ölçülür.

Tüm reçineler, BASF AG tarafından temin edilen ağırlıkça%0,1 Pentaeritthil-tetrakis (3- (3',5'-di-tert. butil-4-hidroksifenil) -propionat, BASF AG tarafından temin edilen (CAS-no. 6683-19-8 ticari ismi Irganox 1010), BASF AG tarafından temin edilen ağırlıkça %0,1 Tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfat (CAS-no. 31570- 04-4, ticari isim Irgafos 168), Croda Polymer Additives tarafından sağlanan ağırlıkça %0.05 Kalsiyum stearat (CAS-no. 1592-23-0) içeren çift pervaneli karıştırıcı içinde karıştırıldı.

Polimer özellikleri Tablo 2'de listelenmiştir:

Tablo 2: Buluşun Örneklerinin Örnek1 ila Örnek 3 ve Karşılaştırmalı Örnek CE1 ve CE2'nin Polimer Özellikleri

Properties	unit	Ex.1	Ex.2	Ex.3	CE.1	CE.2
EEP (XCS)	mol%	16.6	21.9	22.2	20.7	10.2
PEP (XCS)	mol%	12.3	11.0	11.1	12.7	12.4
PEP (XCS) normalized	%	30.4	21.2	21.4	27.3	43.4
total emission	ppm	17	12	14	60	n.d.
Sh-in flow	%	0.96	1.0	1.05	1.23	1.45
TM ISO 178	[MPa]	946	889	847	976	522
NIS ISO 179 1eA 23°C	[kJ/m ²]	63	68.3	67.8	66	75
NIS ISO 179 1eA -20°C	[kJ/m ²]	8.9	13.7	15.4	12.0	16.5
Inequation (I) fulfilled		yes	yes	yes	no	no
TM tensile modulus Sh-in flow Shrinkage in flow direction n.d. not determined PEP (XCS) normalized = I(E)						

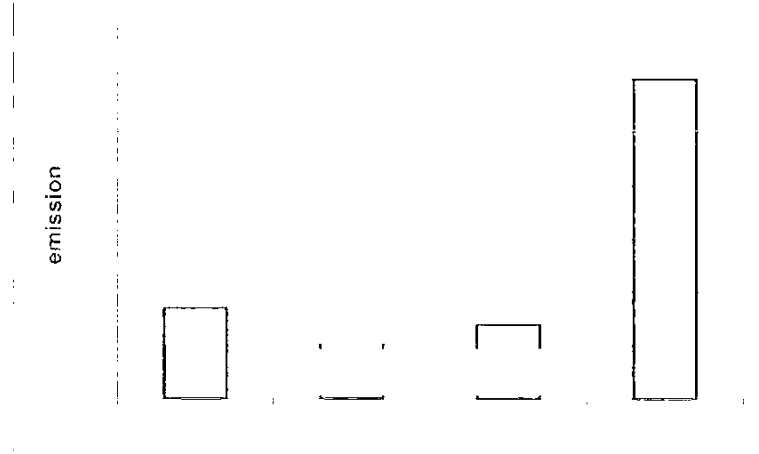
TM çekme modülü

Akış yönünde küçülme belirlenmedi

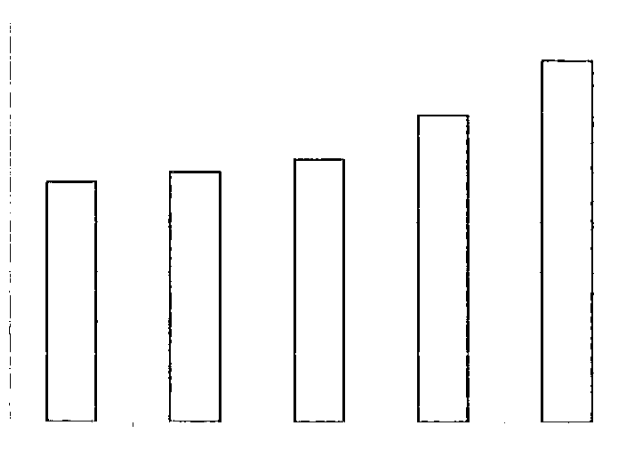
PEP (XCS) normalize edildi = I(E)

- 5 Tablo 2'den, buluşun heterofasik polipropilen bileşimlerinin karşılaştırmalı örneklere kıyasla avantajlı bir darbe mukavemeti / sertlik dengesini korurken, karşılaştırılabilir yüksek bir toz akışkanlığına, azaltılmış emisyonlara ve daha düşük küçülmeye sahip olduğu açıkça görülebilir.

Bu ayrıca Şekil 1 ila 2'den de görülebilir.



Şekil 1



Şekil 2