

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.10.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.04.2012**
(Věstník č. 16/2012)

(21) Číslo dokumentu:

2010-722

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 3/205 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

POLYMER INSTITUTE BRNO, spol. s r. o., Brno, CZ

(72) Původce:

Skoumal Miroslav, Brno, CZ

Pospíšil Ladislav, Brno, CZ

Zbořilová Petra, Brno, CZ

(74) Zástupce:

A. Holas & partner Patentová a známková kancelář, Ing.

Antonín Holas, Křížová 4, Brno, 60300

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy nukleovaného
semikrystalického polyolefinu**

(57) Anotace:

Způsob přípravy nukleovaného semikrystalického polyolefinu koordinační polymerací, při níž se nukleační činidlo dávkuje ve formě suspenze nebo roztoku v nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v koncentrovaném organohliníku, jako součást katalytického systému polymerujícího α -olefiny.

Způsob přípravy nukleovaného semikrystalického polyolefinu

Oblast techniky

Způsob přípravy nukleovaného semikrystalického polyolefinu koordinační polymerací.

Dosavadní stav techniky

Polyolefiny jako je například polypropylen jsou semikrystalické polymerní materiály vyznačující se poměrně nízkou tuhostí. Aplikací různých organických nebo anorganických látek, lze pak tyto vlastnosti efektivně ovlivňovat. Takovými látkami jsou také i nukleační činidla, která zvýšením počtu nukleačních center u krystalického polymeru dokáží významně zlepšit jeho mechanické a optické vlastnosti.

Typickými představiteli nukleačních činidel jsou různé soli alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin (nejznámějším a nejvíce používaným představitelem je benzoát sodný, z komerčně dostupných je to pak také například cis-endo-bicyklo(2,2,1)heptan-2,3-dikarboxylová kyselina nebo její sodná sůl nebo soli fosforečných aromatických sloučenin jako je 2,2'-metylenbis-(4,6-di-terc-butylfenyl)fosfát sodný nebo hydroxid-bis[2,2'-metylenbis(4,6-di-terc-butylfenyl)-fosfát] hlinitý). Mnoho dalších látek je popsanych například v patentech US 3,367,926, US 4,694,064 a US 3,852,237.

Látkami schopnými nukleovat semikrystalické polymery jsou pak také různé pigmenty a minerální látky jako jsou různé druhy jílu a silikátů, mastek, silika, grafit nebo také například uhlíkové nanotrubky.

Významnou skupinou nukleačních činidel pro semikrystalické polyolefiny jako je polypropylen jsou různé deriváty sorbitolu. Tyto látky se vyznačují teplotou tání podobnou teplotě tání polypropylenu a dobrou nukleační schopností, která má také v případě polypropylenu za následek vedle zlepšení mechanických vlastností také zvýšení jeho transparentnosti ve viditelné oblasti světelného spektra. Mezi typická komerčně dostupná sorbitolová nukleační činidla patří například: 3,4-dimethylbenziliden sorbitol nebo Bis(4-propylbenzylidene)propyl sorbitol.

Nejmladší skupinou nukleačních činidel jsou vysoce účinná nukleační a opticky aktivní činidla jako jsou 1,3,5-tris(2,2-dimethylpropanamido)-benzen nebo N,N',N''-Tris(2-methylcyklohexyl) - 1,2,3-propantrikarboxamid. Další podobné struktury jsou pak popsány v patentech WO 2004/072168 A2, EP 0940431 A1 a EP 2 096 137 A1. Ve srovnání se sorbitolovými nukleačními činidly se tyto látky vyznačují velmi vysokou nukleační schopností i při řádově nižších koncentracích v polymeru typicky 10^{-2} hmot. %.

Samostatnou skupinou mezi těmito vysoce účinnými nukleačními činidly nesorbitolového typu jsou pak sloučeniny umožňující krystalizaci polypropylenu v jeho β -krystalické formě. Všechna ostatní zde zmíněná nukleační činidla krystalizují polypropylen jen v základní α -formě. Komerčním představitelem tohoto β -nukleačního činidla je například N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid. Další sloučeniny umožňující β -nukleaci PP jsou uvedeny v patentech EP 0 962 489 B1, EP 0 557 721 A2 a WO 03/102069 A1.

Nukleační schopnost činidla je dána specifickou velikostí a tvarem primárních částic nukleačního činidla, takže velmi důležitým parametrem pro zajištění dobré nukleace je také odstranění sekundárních aglomerátů původních primárních částic činidla, jelikož tyto aglomeráty již svojí velikostí nukleaci neumožňují. Zároveň je také důležité zabránit tvorbě aglomerovaných částic nukleačního činidla během samotné dispergace v polymerní matici.

Dosažení dobré dispergace aditiv v polymerní matici je zásadní operací pro dosažení požadovaných zlepšení vlastností polymerního materiálu. Dobře provedená dispergace je důležitá zejména v případě nukleačních činidel, kterých se do polymerního materiálu přidává jen velmi malé množství v řádu od 0,01 - 1,00 hmot. %.

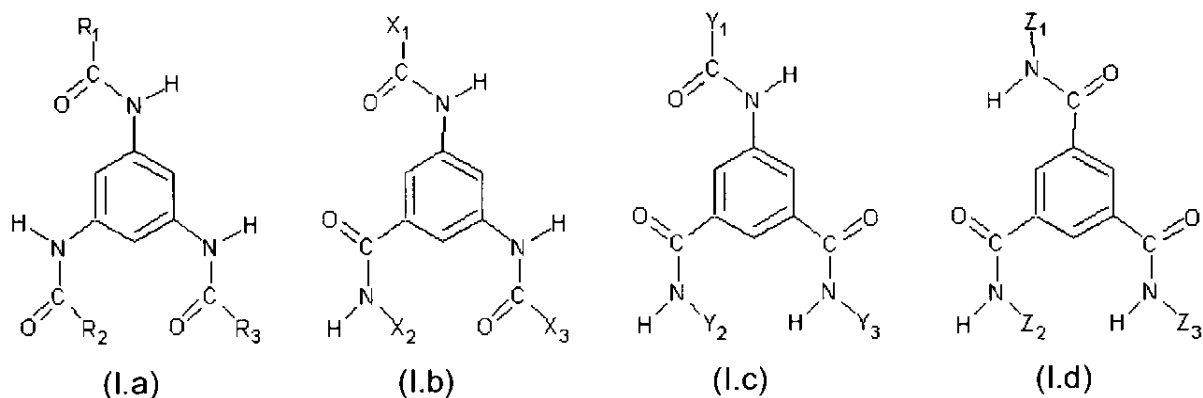
Známým způsobem prováděná dispergace v extruderu je však energeticky a technologicky poměrně náročná. Pro zajištění homogenity je často potřeba aplikovat intenzivní míchání ve výkonných dvoušnekových extruderech nebo nejdříve připravit materiál s vysokou koncentrací nukleačního činidla v polymeru a následně jej další granulací naředit čistým polymerem na požadovanou úroveň.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je v co největší míře odstranit nedostatky známých způsobů přípravy nukleovaného semikrystalického polyolefinu s cílem dosáhnout toho bez, nebo jen s minimální potřebou, použití extruderu. Toho se dosáhne značnou měrou způsobem přípravy nukleovaného semikrystalického polyolefinu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že nukleační činidlo se dává ve formě suspenze nebo roztoku v nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v koncentrované organohlinité sloučenině jako součást katalytického systému polymerujícího α -olefiny.

Je výhodné s ohledem na dostupnost, když jako nukleační činidlo je použita anorganická látka vybraná ze skupiny obsahující mastek, CaO, MgO, TiO₂, siliku (SiO₂), aluminu (Al₂O₃), jíl, grafit a uhlíkové nanotrubičky.

Jako vhodné organické nukleační činidlo se použije tzv. nesorbitolové nukleační činidlo vybrané ze skupiny látek obecného vzorce (I.a-d):



kde R₁, R₂ a R₃, nebo X₁, X₂ a X₃, nebo Y₁, Y₂ a Y₃, nebo Z₁, Z₂ a Z₃ jsou nezávisle na sobě:

C₁-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

C₂-C₂₀ alkenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

C₂-C₂₀ alkyl obsahující ve svém řetězci kyslík nebo síru;

C₃-C₁₂ cykloalkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyl;

(C₃-C₁₂ cykloalkyl)-C₁-C₁₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyl;

rozvětvený C₃-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

fenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C₁-C₂₀ alkylů, C₁-C₂₀ alkoxydů, C₁-C₂₀ alkylaminů, di(C₁-C₂₀ alkyl) aminů, hydroxidů a nitridů;

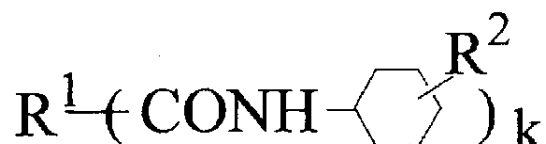
fenyl-C₁-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C₁-C₂₀ alkylů, C₃-C₁₂ cykloalkylů, fenylů, C₁-C₂₀ alkoxydů a hydroxidů;

bifenyl-(C₁-C₁₀ alkyl) nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly;

naftyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly;

naftyl-C₁-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly,

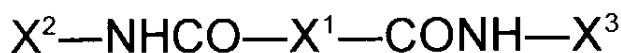
nebo obecného vzorce (II.):



(II.)

kde k může nabývat hodnot 3 nebo 4, R¹ je zbytek po odstranění všech karboxylových skupin z 1,2,3-propantrikarboxylové kyseliny, 1,2,3,4-butantetrakarboxylové kyseliny nebo 1,3,5-benzentrikarboxylové kyseliny a R² jsou tři nebo čtyři stejné nebo různé skupiny nezávisle na sobě tvořené vodíkovým atomem nebo C₁-C₁₀ lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinou,

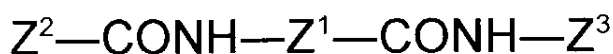
nebo obecného vzorce (III.a-c):



(III.a)



(III.b)



(III.c)

kde X¹ nebo Y¹ nebo Z¹ jsou nezávisle na sobě:

C_2 - C_{20} alkyl lineární nesubstituovaný;

C_2 - C_{20} alkenyl lineární nesubstituovaný;

C_3 - C_{12} cykloalkyl;

fenyl;

bifenyl;

naftyl.

X^2 , X^3 nebo Y^2 , Y^3 nebo Z^2 , Z^3 jsou nezávisle na sobě:

C_3 - C_{12} cykloalkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1 - C_{20} alifatických alkylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkylů; C_2 - C_{20} alifatických alkenylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkenylů, C_3 - C_{12} cykloalkylů a fenylů;

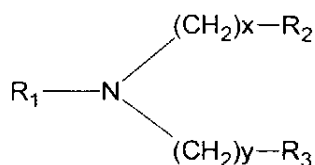
fenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1 - C_{20} alifatických alkylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkylů; C_2 - C_{20} alifatických alkenylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkenylů, C_3 - C_{12} cykloalkylů a fenylů.

Jako vhodné rozpouštědlo se jeví nepolární uhlovodíkové rozpouštědlo vybrané ze skupiny obsahující zkapalněný propan, propylen, butan, izomery pentanu, hexanu, heptanu, oktanu, nonanu, dekanu, cyklopentanu, cyklohexanu, benzenu, toluenu, xylenu a minerální oleje.

Je vhodné pro eliminaci negativních vlivů organických nukleačních činidel na polymeraci, když se jako modifikátor použije organohlinitá sloučenina vybraná ze skupiny obsahující trimethylaluminium, triethylaluminium, tributylaluminium, triisobutylaluminium, trihexylaluminium, trioktylaluminium, diethylaluminium chlorid, etylaluminium dichlorid, diisobutylaluminium chlorid, isobutylaluminium dichlorid, diethylaluminium jodid, methylaluminoxan.

Z průmyslového hlediska je vhodné použít roztoky koncentrovaných organohlinitých sloučenin místo nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla pro přípravu suspenzí a roztoků nukleačních činidel vhodných pro dávkování do polymeračního reaktoru jako součást katalytického systému.

Pro zajištění dobré dispergace anorganických nukleačních činidel a eliminace tvorby sekundárních aglomerovaných částic je vhodné, když se k suspenzi přidají povrchově aktivní látky na bázi terciárních alifatických ethoxylovaných aminů obecného vzorce:



kde R₁ je alkylový řetězec obsahující 12-22 uhlíkových atomů vázaných přímo na dusík $\text{--(CH}_2\text{)}_{11-21}\text{--CH}_3$ nebo přes karbonylovou skupinu $\text{--CO--(CH}_2\text{)}_{11-21}\text{--CH}_3$, R₂ a R₃ mohou být --OH , --COOH , --CO-alkyl , x a y mohou nezávisle na sobě nabývat hodnoty celých čísel od 2 do 5.

Výhodná koncentrace suspenze anorganických nukleačních činidel v nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle je v rozmezí 0,01 - 0,50 g/mL.

Výhodná koncentrace povrchově aktivní látky pro dispergaci anorganických nukleačních činidel je v rozmezí 0,5 - 6,0 mg/mL.

S ohledem na kvalitu suspenze nukleačních činidel je výhodné dispergovat v ultrazvukové lázni po dobu alespoň 10 - 240 minut.

Výhodná koncentrace organických nukleačních činidel v nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v roztoku koncentrované organohlinité sloučeniny je v rozmezí 0,001 - 0,500 g/mL.

Výhodný hmotnostní poměr organického nukleačního činidla na organohlinitou sloučeninu pro použití těchto organických nukleačních činidel jako součást katalytického systému pro polymeraci α -olefinů je v rozmezí 0,1 - 3,0 g/g.

Příkladná provedení

Podle vynálezu je technika přípravy tzv. „in-situ“ nukleoovaného polyolefinu založena na aplikaci anorganického nebo organického nukleačního činidla přímo do polymeračního reaktoru, ve kterém je následně provedena syntéza polymeru. Anorganické nebo organické nukleační činidlo je do polymeračního reaktoru aplikováno ve formě předem připravené suspenze nebo roztoku. Tato úprava zajišťuje dobrou dispergaci činidla na primární částice bez sekundárních aglomerátů a eliminuje potenciální nežádoucí účinky tohoto činidla na polymerační katalyzátor. Syntéza polymeru může probíhat v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla, v prostředí kapalného monomeru nebo v plynné fázi, přičemž je preferována příprava v plynné fázi. Polymerační teplota a tlak jsou voleny v závislosti na použité technologii a katalyzátoru v rozmezí teplot 40 - 100°C a tlaku 1,0 - 4,0 MPa.

Pro „in-situ“ nukleaci jsou vhodné veškeré semikrystalické polyolefiny, které lze syntetizovat na Zieglerových-Nattových katalyzátorech na bázi mletého nebo sráženého TiCl_3 , nosičových ftalátových, salicylátových nebo dietherových $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ katalyzátorech, nosičových $\text{TiCl}_4/\text{SiO}_2$, $\text{TiCl}_4/\text{Mg}(\text{OR})_2/\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{alkyl}$) nebo $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ katalyzátorech, Philipsových katalyzátorech, metallocenových a „single-site“ katalyzátorech. Preferovaným katalyzátorem jsou však nosičové ftalátové, salicylátové nebo dietherové $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ Zieglerovy-Nattovy katalyzátory.

Jako kokatalyzátor lze použít organohlinité sloučeniny na bázi trimethylaluminia, triethylaluminia, tributylaluminia, triisobutylaluminia, trihexylaluminia, trioktylaluminia, diethylaluminium chloridu, methylaluminoxanu, preferované je použití triethylaluminia (TEA). V závislosti na použité technologii a katalyzátoru je množství organohlinitého kokatalyzátoru dávkováno do polymeračního reaktoru v molárním poměru na přechodný kov katalyzátoru (rozmezí pro Zieglerovy-Nattovy katalyzátory 20 - 800 mol/mol, pro metalloceny a „single-site“ katalyzátory 100 - 50 000 mol/mol v závislosti na typu kokatalyzátoru).

V případě homopolymerace propylenů nebo kopolymerace propylenů s komonomerem na Zieglerových-Nattových katalyzátorech je vhodné také aplikovat alkoxy-silanovou sloučeninu pro zvýšení stereoregularity vznikajících polypropylenových řetězců, nejčastěji používanými jsou di-isopropyl-di-methoxy silan (DIPDMS), di-isobutyl-di-methoxy silan (DIBDMS), cyklohexylmethyl-di-methoxy silan (CHMDMS), di-cyklopentyl-di-methoxy silan (DCPDMS). V závislosti na použité technologii a Zieglerova-Nattova katalyzátoru je množství alkoxy-silanové sloučeniny dávkováno do polymeračního reaktoru v molárním poměru na přechodný kov katalyzátoru v rozmezí 0 - 40 mol/mol.

Z hlediska polymerů vhodných pro „in-situ“ nukleaci jde zejména o polymery na bázi homopolymerů ethylenů a propylenů a jejich vzájemných kopolymerů nebo také kopolymerů a terpolymerů s vyššími α -olefiny jako 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-okten, 4-metyl-1-penten, butadien, isopren, podmínkou však je minimální obsah krystalické fáze (nerozpustné ve studeném xylenu) alespoň 70%, nejlépe však 90% a více. Obsah zabudovaného komonomeru v „in-situ“ nukleovaných statistických kopolymerech nebo terpolymerech by se měl pohybovat v rozmezí od 0,1 - 15,0 hmot. %, nejvhodnější však je rozmezí 0,2 - 6,0 hmot. %. Pro „in-situ“ nukleaci sekvenčních kopolymerů nebo terpolymerů může být obsah kopolymeru (kaučukové fáze) v homopolymerní matici 5 - 40 hmot. %, nejlépe však 10 - 25 hmot. %. Kopolymerní kaučukovitá fáze by měla

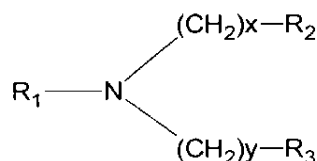
obsahovat 30 - 70 hmot. % zabudovaného komonomeru, nejvhodnější je však 40 - 60 hmot. %.

Způsob „in-situ“ nukleace byl testován v diskontinuálních laboratorních reaktorech, nicméně technika, kdy je suspenze nebo roztok nukleačního činidla dávkován do reaktoru jako jedna ze složek katalytického systému, je snadno aplikovatelný i v kontinuálních procesech a průmyslových reaktorech typu HSB¹ (horizontálně míchané násadové reaktory) nebo reaktory typu CSTR² (s vertikálně míchaným fluidním ložem polymeru).

Způsob, kdy je suspenze nebo roztok nukleačního činidla dávkován do reaktoru jako jedna ze složek katalytického systému je snadno aplikovatelný i v kontinuálních průmyslových reaktorech zahrnujících kombinaci polymerace v kapalně fázi s následující polymerací v plynné fázi.

Pro zajištění dobré dispergace a umožnění reprodukovatelného dávkování definovaných navážek nukleačního činidla do reaktoru, byla připravena suspenze nukleačních činidel v nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle jako jsou různé izomery pentanu, hexanu, heptanu, oktanu, nonanu, dekanu. Dále pak cyklopentan, cyklohexan, benzen, toluen nebo xylen včetně jeho izomerů. Lze použít také zkapalněné plyny jako je propan, propylen, butan, ale také i minerální oleje. Preferovanými rozpouštědly jsou hexan, heptan a minerální olej.

Pro zajištění dokonalé dispergace některých nukleačních činidel a eliminace tvorby sekundárních aglomerovaných částic je k suspenzi nutné přidat malé množství povrchově aktivní látky na bázi terciárních alifatických ethoxylovaných aminů obecného vzorce:



Kde R₁ je alkylový řetězec obsahující 12-22 uhlíkových atomů vázaných přímo na dusík -(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃ nebo přes karbonylovou skupinu -CO-(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃, R₂ a R₃ mohou být -OH, -COOH, -CO-alkyl, x a y mohou nezávisle na sobě nabývat hodnoty celých čísel od 2 do 5. Příkladem je N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-C14-16-alkyl amin nebo N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-tallow amin.

¹ HSB_R - Horizontal Stirred Bed Reactor

² CSTR - Continuous Stirred Tank Reactor

Důležitým krokem při dispergaci činidla je také aplikace ultrazvukové lázně (nerezová vana se zdrojem ultrazvukových vln naplněná vodou).

Pro eliminaci negativních vlivů organických nukleačních činidel na polymeraci je vhodné přidat jako modifikátor organohlinitou sloučeninu jako je trimethylaluminium, triethylaluminium, tributylaluminium, triisobutylaluminium, trihexylaluminium, trioktylaluminium, diethylaluminium chlorid, etylaluminium dichlorid, diisobutylaluminium chlorid, isobutylaluminium dichlorid, diethylaluminium jodid, methylaluminoxan. Preferovanou organohlinitou sloučeninou je triethylaluminium. Roztoky koncentrovaných organohlinitých sloučenin lze použít místo nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla pro přípravu suspenzí a roztoků nukleačních činidel vhodných pro dávkování do polymeračního reaktoru jako součást katalytického systému.

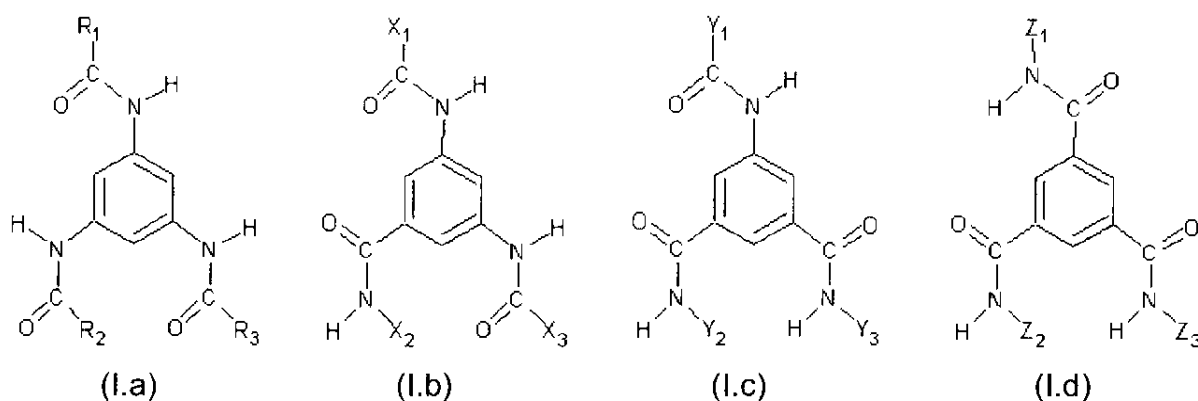
Vhodná koncentrace suspenze anorganického nukleačního činidla v uhlovodíkovém rozpouštědle pro in-situ nukleaci semikrystalického polyolefinu je 0,01 - 0,50 g/mL, nejlépe však v rozmezí 0,15 - 0,35 g/mL. Pokud je nutné přidávat povrchově aktivní látku, pak jeho koncentrace v suspenzi by měla být v rozmezí 0,5 - 6,0 mg/mL, nejlépe však v rozmezí 2,0 - 4,0 mg/mL. Suspenze by měla být v ultrazvukové lázni po dobu 10 - 240 min, nejlépe však 20 - 60 min.

Vhodná koncentrace suspenze organického nukleačního činidla v uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v roztoku koncentrované organohlinité sloučeniny pro in-situ nukleaci semikrystalického polyolefinu je 0,001 - 0,500 g/mL, nejlépe však v rozmezí 0,05 - 0,15 g/mL.

Je vhodné pro snížení nežádoucího vlivu organických nukleačních činidel na polymerační katalyzátor smíchat organické nukleační činidlo s organohlinitou sloučeninou v hmotnostním poměru nukleační činidlo/organohliník = 0,1 - 3,0, nejlépe však 0,3 - 1,5.

Pro přípravu „in-situ“ nukleovaného semikrystalického polymeru jsou vhodné veškeré typy anorganických nukleačních činidel jako jsou mastek, CaO, MgO, TiO₂, silika (SiO₂), alumina (Al₂O₃), jíly, grafit a uhlíkové nanotrubičky.

V případě organických nukleačních činidel jsou vhodná nukleační činidla tzv. nesorbitolového typu obecného vzorce (I.a-d):



kde R_1 , R_2 a R_3 , nebo X_1 , X_2 a X_3 , nebo Y_1 , Y_2 a Y_3 , nebo Z_1 , Z_2 a Z_3 jsou nezávisle na sobě:

C_1 - C_{20} alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

C_2 - C_{20} alkenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

C_2 - C_{20} alkyl obsahující ve svém řetězci kyslík nebo síru;

C_3 - C_{12} cykloalkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C_1 - C_{20} alkyl;

(C_3 - C_{12} cykloalkyl)- C_1 - C_{10} alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C_1 - C_{20} alkyl;

rozvětvený C_3 - C_{20} alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

fenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1 - C_{20} alkylů, C_1 - C_{20} alkoxydů, C_1 - C_{20} alkylaminů, di(C_1 - C_{20} alkyl) aminů, hydroxidů a nitridů;

fenyl- C_1 - C_{20} alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1 - C_{20} alkylů, C_3 - C_{12} cykloalkylů, fenylů, C_1 - C_{20} alkoxydů a hydroxidů;

bifenyl-(C_1 - C_{10} alkyl) nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C_1 - C_{20} alkyl;

naftyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C_1 - C_{20} alkyl;

naftyl- C_1 - C_{20} alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C_1 - C_{20} alkyl.

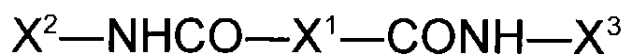
nebo obecného vzorce (II.):



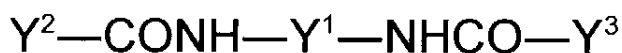
(II.)

kde k může nabývat hodnot 3 nebo 4, R^1 je zbytek po odstranění všech karboxylových skupin z 1,2,3-propantrikarboxylové kyseliny, 1,2,3,4-butantrikarboxylové kyseliny nebo 1,3,5-benzentrikarboxylové kyseliny a R^2 jsou tři nebo čtyři stejné nebo různé skupiny nezávisle na sobě tvořené vodíkovým atomem nebo C_1 - C_{10} lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinou.

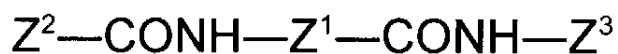
nebo obecného vzorce (III.a-c):



(III.a)



(III.b)



(III.c)

kde X^1 nebo Y^1 nebo Z^1 jsou nezávisle na sobě:

C_2 - C_{20} alkyl lineární nesubstituovaný;

C_2 - C_{20} alkenyl lineární nesubstituovaný;

C_3 - C_{12} cykloalkyl;

fenyl;

bifenyl;

naftyl.

X^2 , X^3 nebo Y^2 , Y^3 nebo Z^2 , Z^3 jsou nezávisle na sobě:

C_3 - C_{12} cykloalkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1 - C_{20} alifatických alkylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkylů; C_2 - C_{20} alifatických alkenylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkenylů, C_3 - C_{12} cykloalkylů a fenylů;

fenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1 - C_{20} alifatických alkylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkylů; C_2 - C_{20} alifatických alkenylů, C_3 - C_{20} rozvětvených alkenylů, C_3 - C_{12} cykloalkylů a fenylů.

Preferovanými organickými nukleačními činidly pro přípravu „in-situ“ nukleovaného semikrystalického polymeru jsou sloučeniny vybrané ze skupiny sloučenin o obecném vzorci (Ia), (II) a (IIIa). Příkladem je 1,3,5-tris(2,2-dimethylpropanamido)-benzen, N,N',N''-Tris (2-methylcyklohexyl) - 1,2,3-propantrikarboxamid a N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid.

Anorganická a organická nukleační činidla lze použít samostatně nebo ve směsi s jedním nebo více dalšími anorganickými nebo organickými nukleačními činidly.

V příkladných provedeních byl z anorganických nukleačních činidel vybrán jako typický představitel velmi jemný mastek s průměrnou velikostí částic pod $5,0\ \mu\text{m}$, dále označený jako komponenta 1A.

Z organických nukleačních činidel použitých v příkladných provedeních, označený jako komponenta 1B, bylo použito organické α -nukleační činidlo nesorbitolového typu s účinnou látkou 1,3,5-tris(2,2-dimethylpropanamido)-benzen.

Jako další nukleační činidlo označené jako komponenta 1C bylo použito nesorbitolové organické α -nukleační činidlo pro polypropylen o chemickém názvu N,N',N''-Tris (2-methylcyklohexyl) - 1,2,3-propantrikarboxamid.

Jiné organické nukleační činidlo užitě v příkladných provedeních označené jako komponenta 1D bylo nesorbitolové organické β -nukleační činidlo pro polypropylen o chemickém názvu N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid.

Příklad přípravy Suspenze 1:

6 g komponenty 1A bylo smícháno s 60 mL n-heptanu a 0,15 mL povrchově aktivní látky N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-C14-16-alkyl aminu nebo N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-tallow aminu v uzavíratelné skleněné nádobě obsahující teflonové magnetické míchadlo. Na směs se následně působilo ultrazvukem po dobu 30 min. V dalším kroku se směs za stálého míchání probublávala čistým dusíkem při 80 - 90°C tak dlouho dokud se neoddestiluje 20 mL nebo alespoň 20% n-heptanu. Po vychladnutí byla nádoba hermeticky uzavřena tak, aby nedošlo ke kontaminaci suspenze kyslíkem a vodou. Takto se získala homogenizovatelná suspenze komponenty 1A s vysokým podílem

izolovaných primárních částic a minimálním obsahem sekundárních aglomerovaných částic. Koncentrace komponenty 1A v n-heptanu je 0,15 g/mL, koncentrace povrchově aktivní látky 2,4 mg/mL.

Příklad přípravy Suspenze 2:

20 g komponenty 1A bylo smícháno s 40 mL n-heptanu, 0,20 mL povrchově aktivní látky (N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-C14-16-alkyl amin nebo N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-tallow amin) a 60 mL minerálního oleje v uzavíratelné skleněné nádobě. Na směs se následně působilo ultrazvukem po dobu 60 min. V dalším kroku směs byla probublávána čistým dusíkem při 80-90°C do konstantní hmotnosti, t.j. odpaření veškerých těkavých komponent, zejména pak n-heptanu. Získala se tak homogenní suspenze komponenty 1A v minerálním oleji s vysokým podílem primárních částic a minimálním obsahem sekundárních aglomerovaných částic. Koncentrace komponenty 1A v minerálním oleji byla 0,33 g/mL, koncentrace povrchově aktivní látky 3,1 mg/mL.

Příklad přípravy Suspenze 3:

3 g komponenty 1B bylo smícháno s 50 ml n-heptanu v uzavíratelné skleněné nádobě obsahující teflonové magnetické míchadlo. Následně se směs za stálého míchání probublávala čistým dusíkem při 80-90°C tak dlouho dokud se neoddestiluje 20 mL nebo alespoň 20% n-heptanu. Po vychladnutí se postupně přidalo k suspenzi pod ochrannou atmosférou dusíku a za stálého míchání 35 ml roztoku triethylaluminia (TEA) v heptanu o koncentraci 200 mg/mL na konečný poměr komponenta 1B/TEA = 0,43 g/g. Během reakce TEA s komponentou 1B dochází k zahřívání roztoku a uvolňování plynu, při dosažení určité teploty dochází k úplnému rozpuštění komponenty 1B a ke vzniku čirého bezbarvého roztoku. V průběhu chladnutí dochází pak k postupnému zakalování roztoku a zpětnému vysrážení modifikované komponenty 1B. Výsledkem je pak heptanová suspenze rekrystalizované komponenty 1B modifikované nadbytkem TEA. Po rekrystalizaci se suspenze zahušťuje oddestilováním části n-heptanu probubláváním čistým dusíkem při 80-90°C na požadovanou koncentraci 0,10 mg/ml.

Příklad přípravy Suspenze 4:

3 g komponenty 1C bylo smícháno s 20 mL n-heptanu v uzavíratelné skleněné nádobě obsahující teflonové magnetické míchadlo. Následně se směs za stálého

míchání probublávala čistým dusíkem při 80-90°C tak dlouho dokud se neoddestiluje minimálně 90% n-heptanu. Po vychladnutí se ke komponentě 1C postupně přidá pod ochrannou atmosférou dusíku a za stálého míchání 35 ml roztoku triethylaluminia (TEA) v heptanu (koncentrace 200 mg/mL) na konečný poměr komponenta 1C/TEA = 0,43 g/g. V případě komponenty 1C dochází po reakci s TEA k jejímu rozpuštění za vzniku čirého bezbarvého roztoku. Oproti předchozímu případu však nedochází k opětovnému vysrážení modifikované komponenty 1C a ta zůstává rozpuštěna v n-heptanu i po ochlazení. Roztok není potřeba dále zahušťovat oddestilováním n-heptanu. Konečná koncentrace 0,09 mg/mL. Tento homogenní roztok umožňuje pak s vysokou přesností dávkovat komponentu 1C do polymeračního reaktoru. Opětovné vysrážení komponenty 1C nastane až v okamžiku kdy přijde do styku se vzduchem nebo nějakou polární látkou.

Příklad přípravy Suspenze 5:

Postup přípravy Suspenze 5 je totožný s postupem přípravy Suspenze 3, jen 3g komponenty 1B jsou nahrazeny 3 g komponenty 1D.

Pro porovnání mechanických vlastností byly připraveny následující referenční vzorky:

1. Příklad syntézy homopolymeru propylenu:

Syntéza polypropylenu byla provedena v násadovém diskontinuálním nerezovém reaktoru o objemu 50 L vybaveném míchadlem spirálovitého tvaru poháněným elektrickým motorem přes magnetickou spojku. Provozní tlak byl 2,5 MPa, teplota do 100°C, přičemž referenční polymerace byla provedena při tlaku 2,2 MPa a teplotě 75°C. Polymerace byly vedeny v plynné fázi.

Před každou polymerací byl reaktor evakuován po dobu 30 min při 85°C a následně sedmkrát propláchnut dusíkem tlakováním na 0,8 - 1,0 MPa. Po této čistící proceduře následovalo chlazení na teplotu dávkování katalyzátoru, která byla zvolena na 35°C, během něhož byl reaktor ještě třikrát propláchnut dusíkem.

Po dosažení této teploty se při vypnutém míchání do reaktoru nadávkoval roztok triethylaluminia (TEA) a roztok externího donoru di-isobutyl-di-methoxy silanu (DIBDMS), naředěného v n-heptanu. Během dávkování byl vnitřní objem reaktoru chráněn před kontaminací vzduchem ochranným průtokem dusíku.

Po uzavření se do reaktoru napustilo požadované množství vodíku (300 mmol) a 2500 g propylenu. 2000 g propylenu bylo nadávkováno okamžitě po uzavření reaktoru a zbylých 500 g se použilo na spláchnutí katalyzátoru do reaktoru.

Po nadávkování všech komponent a ustálení teploty na 35°C byla do reaktoru proudem kapalného propylenu (500 g) nadávkována suspenze dietherového $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ katalyzátoru v minerálním oleji. Navážka katalyzátoru do polymerace byla 0,08 mmol-Ti, molární poměr externího donoru DIBDMS / Ti = 1, molární poměr TEA / Ti = 60.

Po nadávkování katalyzátoru byl reaktor vyhříván na polymerační teplotu a tlak, následně pak po dosažení 95 % polymeračního tlaku se začal měřit čas samotné polymerace. Polymerace probíhala v mechanicky míchaném loži v plynné fázi.

Celý proces nájezdu i vlastní polymerace byl řízen a monitorován počítačem. Po dosažení požadované polymerační teploty a tlaku byly tyto podmínky udržovány na požadované úrovni po celou dobu polymerace. V případě tlaku to bylo kontinuálním dávkováním monomeru (propylenu). V závislosti na spotřebě propylenu byl během polymerace kontinuálně dávkován i vodík, čímž byla udržována jeho konstantní koncentrace v parní fázi během celé polymerace. Po uplynutí definované spotřeby propylenu (3 kg) byl zastaven průtok monomeru a polymerační reakce byla ukončena nadávkováním kyslíku (100 mmol) do reaktoru. Následně byl reaktor odplyněn a třikrát propláchnut dusíkem tlakováním na 0,8 - 1,0 MPa.

Po otevření reaktoru byl polymerní prášek zvážen a následně sušen 2 hodiny při 70°C ve vakuové sušárně. Referenční homopolymer propylenu připravený tímto postupem měl index toku 6,0 - 8,0 g/10min. Obsah polymeru rozpustného ve studeném xylenu byl pod 3,0 hmot. %.

2. Příklad syntézy statistického kopolymeru propylenu s ethylenem:

Základní postup a podmínky polymerace byly totožné s postupem syntézy homopolymeru PP. Společně s vodíkem byl do polymerace v tomto případě také kontinuálně přidáván ethylenový komonomer. Stejně jako v případě vodíku je množství dávkovaného ethylenu řízeno podle spotřeby propylenu tak, aby koncentrace ethylenu a vodíku byla konstantní během celé polymerace.

Počáteční dávky vodíku a ethylenu byly voleny tak, aby jejich výsledná koncentrace v reaktoru umožnila syntézu statistického kopolymeru s indexem toku v rozmezí 0,15 -

0,25 g/10min a obsahem ethylenu 3,0 - 4,0 hmot. %, což odpovídá materiálu vhodnému pro aplikaci na výrobu tlakových trubek.

3. Příklad syntézy sekvenčního kopolymeru propylenu s ethylenem:

Syntéza sekvenčního kopolymeru probíhala ve dvou krocích. V první fázi proběhla homopolymerace propylenu podle stejných podmínek jako je postup syntézy referenčního vzorku homopolymeru PP. Molární poměr TEA/DIBDMS/Ti byl 50/5/1. Koncentrace vodíku v první fázi byla volena tak, aby index toku homopolymerní matrice byl 9 - 11 g/10min.

Po dosažení výtěžku homopolymeru PP 2,6 kg byl následně reaktor odtlakován na tlak blízký atmosférickému. Po zchlazení na 66°C bylo do reaktoru nadávkováno definované množství propylenu, ethylenu a vodíku v poměru vhodném pro syntézu statistického kopolymeru s obsahem ethylenu cca. 50 hmot. % při polymeračním tlaku 2,2 MPa. Kopolymerace probíhala do dosažení spotřeby ethylenu odpovídajícího celkovému obsahu zabudovaného ethylenu v sekvenčním kopolymeru 10 - 12 hmot. %, tj. 20 - 24 hmot. % statistického kopolymeru v celkovém polymeru. Koncentrace vodíku v kopolymerní fázi je volena tak, aby konečný index toku sekvenčního kopolymeru byl 3,0 - 4,0 g/10min. Výtěžek z polymerace byl 3,6 kg. Tyto materiály jsou vhodné zejména pro automobilové aplikace.

Vzorky „in-situ“ nukleovaného polyolefinu pro různé typy nukleačních činidel byly získány takto:

Příklad „in-situ“ syntézy 1:

Základní postup a podmínky polymerace jsou totožné s postupem syntézy referenčního polymeru. Do reaktoru je při teplotě 35°C nadávkován externí donor (DIBDMS) a TEA, jako poslední je dávkována komponenta 1A ve formě Suspenze 1. Dávka Suspenze 1 odpovídá množství komponenty 1A potřebné pro přípravu 3 kg PP prášku obsahujícího 0,4 hmot. % komponenty 1A. Molární poměr TEA/DIBDMS/Ti = 60/1/1. Polymerace je ukončena po dosažení definované spotřeby propylenu.

Příklad „in-situ“ syntézy 2:

Základní postup a podmínky polymerace jsou totožné s postupem syntézy referenčního polymeru. Do reaktoru je při teplotě 35°C nadávkován externí donor

(DIBDMS) a TEA, jako poslední je dávkována komponenta 1A ve formě Suspenze 2. Dávka Suspenze 2 odpovídá množství komponenty 1A potřebné pro přípravu 3 kg PP prášku obsahujícího 0,4 hmot. % komponenty 1A. Molární poměr TEA/DIBDMS/Ti = 60/1/1. Polymerace je ukončena po dosažení definované spotřeby propylenu.

Příklad „in-situ“ syntézy 3:

Základní postup a podmínky polymerace jsou totožné s postupem syntézy referenčního polymeru. Do reaktoru je při teplotě 35°C nadávkován externí donor (DIBDMS) a TEA, jako poslední je dávkována komponenta 1B ve formě Suspenze 3. Dávka Suspenze 3 odpovídá množství komponenty 1B potřebné pro přípravu 3 kg PP prášku obsahujícího 0,03 hmot. % komponenty 1B. Molární poměr TEA/DIBDMS/Ti bylo možné snížit na 20/1/1, jelikož Suspenze 3 také obsahuje TEA. Polymerace je ukončena po dosažení definované spotřeby propylenu.

Příklad „in-situ“ syntézy 4:

Základní postup a podmínky polymerace jsou totožné s postupem syntézy referenčního polymeru. Do reaktoru je při teplotě 35°C nadávkován externí donor (DIBDMS) a komponenta 1C ve formě Suspenze 4. Dávka Suspenze 4 odpovídá množství komponenty 1C potřebné pro přípravu 3 kg PP prášku obsahujícího 0,1 hmot. % komponenty 1C. V tomto případě nebylo potřeba dávkovat do reaktoru triethylaluminiový (TEA) kokatalyzátor, protože místo ní bylo možné katalyzátor aktivovat jen pomocí samotné Suspenze 4, která již TEA obsahuje. Poměr DIBDMS/Ti byl 1/1. Polymerace je ukončena po dosažení definované spotřeby propylenu.

Příklad „in-situ“ syntézy 5:

Základní postup a podmínky polymerace jsou totožné s postupem syntézy referenčního polymeru. Do reaktoru je při teplotě 35°C nadávkován externí donor (DIBDMS) a TEA, jako poslední je dávkována komponenta 1D ve formě Suspenze 5. Dávka Suspenze 5 odpovídá množství komponenty 1D potřebné pro přípravu 3 kg PP prášku obsahujícího 0,03 hmot. % komponenty 1D. Poměr TEA/DIBDMS/Ti bylo možné snížit na 20/1/1, jelikož Suspenze 5 také obsahuje TEA. Polymerace je ukončena po dosažení definované spotřeby propylenu.

Příklad „in-situ“ syntézy 6:

Postup a podmínky polymerace jsou totožné s postupem syntézy referenčního statistického kopolymeru. Do reaktoru je při teplotě 35°C nadávkován externí donor (DIBDMS) a TEA, jako poslední je dávkována komponenta 1D ve formě Suspenze 5. Dávka Suspenze 5 odpovídá množství komponenty 1D potřebné pro přípravu 3 kg statistického kopolymeru obsahujícího 0,03 hmot. % komponenty 1D. Molární poměr TEA/DIBDMS/Ti bylo možné snížit na 20/1/1, jelikož Suspenze 5 také obsahuje TEA.

Příklad „in-situ“ syntézy 7:

Syntéza sekvenčního kopolymeru nukleovaného komponentou 1C, byla provedena stejným postupem jako syntéza referenčního sekvenčního kopolymeru. Do reaktoru je při teplotě 35°C nadávkován externí donor (DIBDMS) a komponenta 1C ve formě Suspenze 4. Dávka Suspenze 4 odpovídá množství komponenty 1C potřebné pro přípravu 3,6 kg sekvenčního kopolymeru obsahujícího 0,1 hmot. % komponenty 1C. V tomto případě nebylo potřeba dávkovat do reaktoru triethylaluminiový (TEA) kokatalyzátor, protože místo ní bylo možné katalyzátor aktivovat jen pomocí samotné Suspenze 4, která již TEA obsahuje. Molární poměr DIBDMS/Ti byl 5/1.

Pro zjištění vlivu „in-situ“ nukleace na vlastnosti materiálů byly použity následující analytické metody:

U referenčního vzorku a u „in-situ“ nukleovaných polymerních prášků byly stanoveny základní strukturní vlastnosti. Index toku (IT) polymeru byl měřen podle normy ISO 1133:1991 při 230°C a silou působící na píst 21,16 N. Sypná hmotnost (SH) polymerního prášku byla měřena podle normy ISO 60:1977E. Obsah polymeru rozpustného ve studeném xylenu (XS) byl stanoven podle normy ISO 6427:1992 (Annex B).

Vzorky byly granulovány na jednošnekovým extruderu Brabender PLE 651 (D=19 mm, L/D=30) při 220°C a 70 ot/min. Polymer byl stabilizován 0,2 hmot. % Irganoxu B 225. Z granulátu byla připravena zkušební tělesa na vstřikovacím lisu Arburg Allrounder 320C. Podmínky vstřikování byly nastaveny podle ISO 1873-2:1997. Tělesa byla kondicionována 7 dní při 23°C.

Doba do maxima krystalizačního píku byla stanovena metodou isothermní krystalizace na přístroji Perkin-Elmer DSC 7. Vzorek 5 - 10 mg PP (granulát) byl uzavřen do hliníkové kapsle a vyhřát z 50°C na 210°C a při této teplotě temperován 8 min. Následně se roztavený vzorek zchladil rychlostí 80°C/min na teplotu krystalizace (129°C). Po dosažení stanovené teploty krystalizace se začal měřit čas potřebný k dosažení maxima krystalizačního píku.

DSC měření 1.tání, krystalizace a 2.tání bylo provedeno na přístroji DSC Q 100 TA Instruments. Vzorek 4 - 10 mg se zahřívá v teplotním rozsahu 50 - 200°C. Po dosažení teploty 200°C se vzorek při této teplotě nechá 10 minut temperovat a poté se ochladí stejnou rychlostí na teplotu 50°C. Okamžitě potom následuje druhý teplotní cyklus tání ve stejném teplotním rozsahu.

Podíl PP vykrytalizovaného v β -formě byl stanoven na základě měření 2. tání a obsah β -krystalické fáze ve vzorku byl vypočítán z entalpií tání α - a β -fáze podle vzorce (1):

$$\beta(\%) = \frac{dH_m(\beta)}{dH_m(\alpha) + dH_m(\beta)} \cdot 100 \quad (1)$$

Zákal polymerního materiálu byl stanoven podle normy ASTM D 1003-00 na vstřikovaných destičkách o rozměrech 100x100x1 mm.

Vrubová a rázová houževnatost Charpy byla měřena při 23°C podle normy ISO 179 na zařízení Zwick 5102. Napětí na mezi kluzu, deformace na mezi kluzu a modul pružnosti v tahu byly stanoveny podle normy ISO 527. Modul pružnosti v ohybu byl stanoven podle normy ISO 178. Napětí a deformace na mezi kluzu byly měřeny na Instronu 4466. Modul pružnosti v tahu a ohybu byl měřen na Instronu 4302.

Diskuse výsledků:

Z prezentovaných výsledků (Tabulka 1) je patrné, že aplikace nukleačních činidel (komponenta 1A - 1D) ve formě suspenzí v uhlovodíkovém rozpouštědle (Suspenze 1 - 5) upravených přidáním antistatika nebo organohlinité sloučeniny nemá zásadní vliv na výsledné strukturní a morfologické parametry polymeru (IT, SH, XS). Stanovení času do dosažení maxima krystalizačního píku dokazují, že modifikace nukleačních činidel a jejich aplikace do polymeračního reaktoru neovlivnila jejich schopnost nukleovat polypropylen. Dále je zřejmé, že tímto postupem lze přímo v reaktoru vyrábět

nukleovaný polypropylen s výrazně vyššími moduly pružnosti v tahu a ohybu, než vykazoval referenční nenukleovaný materiál. Houževnatost tohoto materiálu pak zákonitě klesá s narůstající pevností, což je patrné z výsledků měření rázové houževnatosti Charpy při 23°C. Napětí a deformace na mezi kluzu jsou pro většinu materiálů srovnatelné s referenčním vzorkem. Rozdíl je patrný v případě Vzorku 5, kde je polypropylen „in-situ“ nukleován komponentou 1D (β -nukleační činidlo N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid). Měření druhého tání pomocí DSC prokázalo, že Vzorek 5 obsahoval cca. 83 % polypropylenů vykrytalizovaného v β -formě (Obrázek 1), což dokazuje, že úprava a aplikace nukleačního činidla do polymeračního reaktoru neovlivnila jeho schopnost nukleovat PP a iniciovat krystalizaci PP v β -formě.

Stejně závěry lze učinit i v případě „in-situ“ β -nukleovaného statistického kopolymeru propylenů s ethylenem (Vzorek 6 v Tabulce 2). DSC měření 2.tání ukázalo, že „in-situ“ nukleovaný statistický kopolymer obsahuje z celkového množství polypropylenových segmentů schopných krystalizovat cca. 67 % v β -formě (Obrázek 2).

V případě Vzorku 3, byla jedna jeho část zgranulována standardním postupem a následně použita pro vstřikování těles určených pro měření mechanických vlastností, druhá část pak byla bez dodatečné granulace rovnou použita pro vstřikování těles. Polymerní prášek byl před vstřikováním stabilizován smícháním s práškovým stabilizátorem Irganox B225 (0,2 hmot. %). Následné měření mechanických vlastností ukázalo, že zkušební tělesa vyrobená z práškového materiálu vykazují srovnatelné mechanické vlastnosti jako tělesa vyrobená z téhož materiálu, ale s použitím granulace, což je potvrzením velmi dobré dispergace nukleačního činidla v polymerním prášku i bez použití granulace. Výsledky měření zákalu ukazují, že úprava a aplikace komponent 1B a 1C do polymeračního reaktoru neovlivnila schopnost činidel snižovat zákal a zvyšovat transparentnost polypropylenů.

Tabulka 3 obsahuje výsledky srovnání vlastností „in-situ“ nukleovaného sekvenčního kopolymeru propylenů s ethylenem komponentou 1D modifikovanou TEA s referenčním nenukleovaným vzorkem. Výsledky ukazují, že i v tomto případě aplikace nukleačního činidla do polymerace jako součást katalytického systému umožnila přímo v polymeračním reaktoru připravit materiál s vyšší pevností (modul pružnosti v tahu a ohybu) při zachování houževnatosti srovnatelné s nenukleovaným vzorkem.

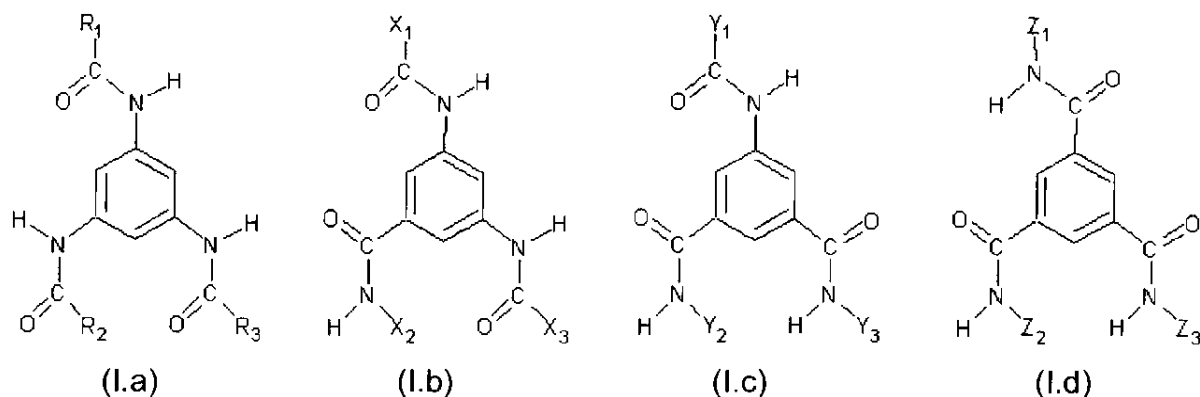
Průmyslová využitelnost

Nově vyvinutý postup lze použít v diskontinuálních i kontinuálních provozech a v průmyslových reaktorech typu HSBR (horizontálně míchané násadové reaktory, technologie Innovene® od firmy Ineos) nebo CSTR (reaktory s vertikálně míchaným fluidním ložem polymeru, technologie Unipol® firmy Dow Chemical Company a Novolen® od firmy Lummus Novolen Technology) a v kontinuálních průmyslových reaktorech zahrnujících kombinaci polymerace v kapalně fázi s následující polymerací v plynné fázi typu Spheripol® od firmy Lyondell-Basell nebo Borstar® od firmy Borealis.

Zvláště účinný je nově vyvinutý postup „in-situ“ nukleace pro průmyslové procesy výroby polymerního prášku, jež nezahrnují aditivaci a granulaci u výrobce, např. proces Spherilene® od firmy Lyondell-Basell, u nichž je problémem homogenní dispergace nukleačního činidla s práškem po opuštění reaktoru.

Patentové nároky

1. Způsob přípravy nukleovaného semikrystalického polyolefinu koordinační polymerací, vyznačující se tím, že nukleační činidlo se dávákuje ve formě suspenze nebo roztoku v nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v koncentrovaném organohliníku, jako součást katalytického systému polymerujícího α -olefiny.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako nukleační činidlo je použita anorganická látka vybraná ze skupiny obsahující mastek, CaO, MgO, TiO₂, siliku (SiO₂), aluminu (Al₂O₃), jíl, grafit a uhlíkové nanotrubky.
3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako organické nukleační činidlo se použije nesorbitolové nukleační činidlo vybrané ze skupiny sloučenin obecného vzorce (I.a-d):



kde R₁, R₂ a R₃, nebo X₁, X₂ a X₃, nebo Y₁, Y₂ a Y₃, nebo Z₁, Z₂ a Z₃ jsou nezávisle na sobě;

C₁-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

C₂-C₂₀ alkenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

C₂-C₂₀ alkyl obsahující ve svém řetězci kyslík nebo síru;

C₃-C₁₂ cykloalkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly;

(C₃-C₁₂ cykloalkyl)-C₁-C₁₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly;

rozvětvený C₃-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více hydroxydovými skupinami;

fenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C₁-C₂₀ alkylů, C₁-C₂₀ alkoxydů, C₁-C₂₀ alkylaminů, di(C₁-C₂₀ alkyl) aminů, hydroxidů a nitridů;

fenyl-C₁-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C₁-C₂₀ alkylů, C₃-C₁₂ cykloalkylů, fenylů, C₁-C₂₀ alkoxydů a hydroxidů;

bifenyl-(C₁-C₁₀ alkyl) nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly;

naftyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly;

naftyl-C₁-C₂₀ alkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C₁-C₂₀ alkyly,

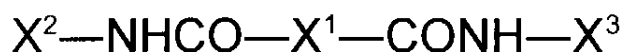
nebo obecného vzorce (II.):



(II.)

kde k může nabývat hodnot 3 nebo 4, R¹ je zbytek po odstranění všech karboxylových skupin z 1,2,3-propantrikarboxylové kyseliny, 1,2,3,4-butantrikarboxylové kyseliny nebo 1,3,5-benzentrikarboxylové kyseliny a R² jsou tři nebo čtyři stejné nebo různé skupiny nezávisle na sobě tvořené vodíkovým atomem nebo C₁-C₁₀ lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinou,

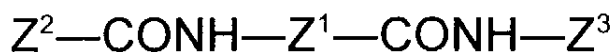
nebo obecného vzorce (III.a-c):



(III.a)



(III.b)



(III.c)

kde X^1 nebo Y^1 nebo Z^1 jsou nezávisle na sobě:

C_2-C_{20} alkyl lineární nesubstituovaný;

C_2-C_{20} alkenyl lineární nesubstituovaný;

C_3-C_{12} cykloalkyl;

fenyl;

bifenyl;

naftyl.

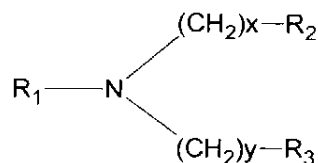
X^2 , X^3 nebo Y^2 , Y^3 nebo Z^2 , Z^3 jsou nezávisle na sobě:

C_3-C_{12} cykloalkyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1-C_{20} alifatických alkylů, C_3-C_{20} rozvětvených alkylů; C_2-C_{20} alifatických alkenylů, C_3-C_{20} rozvětvených alkenylů, C_3-C_{12} cykloalkylů a fenylů;

fenyl nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více radikály vybranými ze skupiny C_1-C_{20} alifatických alkylů, C_3-C_{20} rozvětvených alkylů; C_2-C_{20} alifatických alkenylů, C_3-C_{20} rozvětvených alkenylů, C_3-C_{12} cykloalkylů a fenylů.:

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako organické nukleační činidlo se použije nesorbitolové nukleační činidlo 1,3,5-tris(2,2-dimethylpropanamido)-benzen, N,N',N"-Tris (2-methylcyklohexyl) - 1,2,3-propantrikarboxyamid, N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxyamid.
5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako rozpouštědlo se použije nepolární uhlovodíkové rozpouštědlo vybrané ze skupiny obsahující zkapalněný propan, propylen, butan, izomery pentanu, hexanu, heptanu, oktanu, nonanu, dekanu, cyklopentanu, cyklohexanu, benzenu, toluenu, xylenu a minerální oleje.
6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se k organickému nukleačnímu činidlu přidá jako modifikátor organohlinitá sloučenina vybraná ze skupiny obsahující trimethylaluminium, triethylaluminium, tributylaluminium, triisobutylaluminium, trihexylaluminium, trioktylaluminium, diethylaluminium chlorid, etylaluminium dichlorid, diisobutylaluminium chlorid, isobutylaluminium dichlorid, diethylaluminium jodid, methylaluminoxan.

7. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se k suspenzi anorganického nukleačního činidla přidají povrchově aktivní látky na bázi terciárních alifatických ethoxylovaných aminů obecného vzorce:



kde R_1 je alkylový řetězec obsahující 12 - 22 uhlíkových atomů vázaných přímo na dusík $\text{--(CH}_2\text{)}_{11-21}\text{--CH}_3$ nebo přes karbonylovou skupinu $\text{--CO--(CH}_2\text{)}_{11-21}\text{--CH}_3$, R_2 a R_3 mohou být --OH , --COOH , --CO-alkyl , x a y mohou nezávisle na sobě nabývat hodnoty celých čísel od 2 do 5.

8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že koncentrace suspenze anorganických nukleačních činidel v nepolárním rozpouštědle je v rozmezí 0,01 - 0,50 g/mL.
9. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že koncentrace povrchově aktivní látky pro dispergaci anorganických nukleačních činidel je v rozmezí 0,5 - 6,0 mg/mL.
10. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že koncentrace organických nukleačních činidel v nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v roztoku koncentrované organohlinité sloučeniny je v rozmezí 0,001 - 0,500 g/mL.
11. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr organického nukleačního činidla na organohlinitou sloučeninu pro použití těchto organických nukleačních činidel jako součást katalytického systému pro polymeraci α -olefinů je v rozmezí 0,1 - 3,0 g/g.
12. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že jej lze použít pro nukleaci a pro zvýšení transparentnosti polymerů na bázi homopolymerů ethylenu a propylenu a jejich vzájemných statistických nebo sekvenčních kopolymerů nebo také kopolymerů a terpolymerů s vyššími α -olefiny vybranými ze skupiny obsahující 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-okten, 4-metyl-1-penten, butadien, isopren.

26

1/5

PV 2010-722
05.10.10

Tabulka 1: Vlastnosti „in-situ“ nukleovaných polypropylenových vzorků ve srovnání s referenčním materiálem připraveným bez přítomnosti nukleačního činidla v reaktoru.

Vzorek	NČ/PP hmot. %	Vlastnosti polymeru			Nukleační schopnost		Mechanické vlastnosti				
		Index toku 21 N g/10 min	Sypná hmotnost g/L	Xylenový extrakt hmot. %	Krystal. pik 129°C min	Zákal %	Rázová houževnatost kJ/m2	Napětí na mezi kluzu MPa	Deformace na mezi kluzu %	Modul pružnosti v tah MPa	Modul pružnosti v ohybu MPa
Referenční polymer bez nukleačního činidla											
Ref. 1	0.00	7.3	398	2.5	6.1	38.1 ± 1.1	209 ± 56	34.6 ± 0.2	7.9 ± 0.2	1560 ± 40	1610 ± 20
Syntéza 1											
Vzorek 1	0.42	8.3	414	2.7	2.0	neměřeno	115 ± 12	36.5 ± 0.4	7.3 ± 0.1	1730 ± 60	1800 ± 10
Syntéza 2											
Vzorek 2	0.45	5.9	391	3.2	2.0	neměřeno	165 ± 10	35.6 ± 0.2	8.0 ± 0.1	1660 ± 60	1700 ± 10
Syntéza 3 - granulát											
Vzorek 3-G	0.03	7.4	423	2.6	0.8	11.7 ± 0.3	153 ± 18	37.0 ± 0.2	7.0 ± 0.1	1930 ± 30	1740 ± 20
Syntéza 3 - prášek											
Vzorek 3-P	0.03	7.4	423	2.6	0.7	11.0 ± 0.5	141 ± 19	37.6 ± 0.1	6.3 ± 0.1	1970 ± 60	1990 ± 40
Syntéza 4											
Vzorek 4	0.09	12.3	429	3.0	0.6	21.7 ± 0.7	154 ± 34	37.2 ± 0.5	6.0 ± 0.2	1980 ± 30	1910 ± 80
Syntéza 5											
Vzorek 5	0.03	5.7	402	2.3	0.9	neměřeno	160 ± 43	33.0 ± 0.5	5.6 ± 0.2	1810 ± 50	1690 ± 30

27

Tabulka 2: Vlastnosti „in-situ“ nukleovaného statistického kopolymeru propylenu s ethylenem ve srovnání s referenčním materiálem připraveným bez přítomnosti nukleačního činidla (NČ) v reaktoru.

Vzorek	Vlastnosti polymeru				Mechanické vlastnosti			
	NČ/PP hmot. %	Index toku 21 N g/10 min	Sypná hmotnost g/L	Xylenový extrakt hmot. %	Obsah Ethylenu hmot. %	Vrubová houževnatost kJ/m ²	Napětí na mezi kluzu MPa	Deformace na mezi kluzu %
Referenční polymer bez nukleačního činidla								
Ref. 2	0.00	0.17	334	8.2	3.7	29.8 ± 0.8	25.3 ± 0.5	12.2 ± 0.3
Syntéza 6								
Vzorek 6	0.03	0.21	429	7.6	3.1	34.9 ± 0.3	24.4 ± 0.1	10.9 ± 0.2
							910 ± 20	950 ± 10
							890 ± 10	910 ± 30

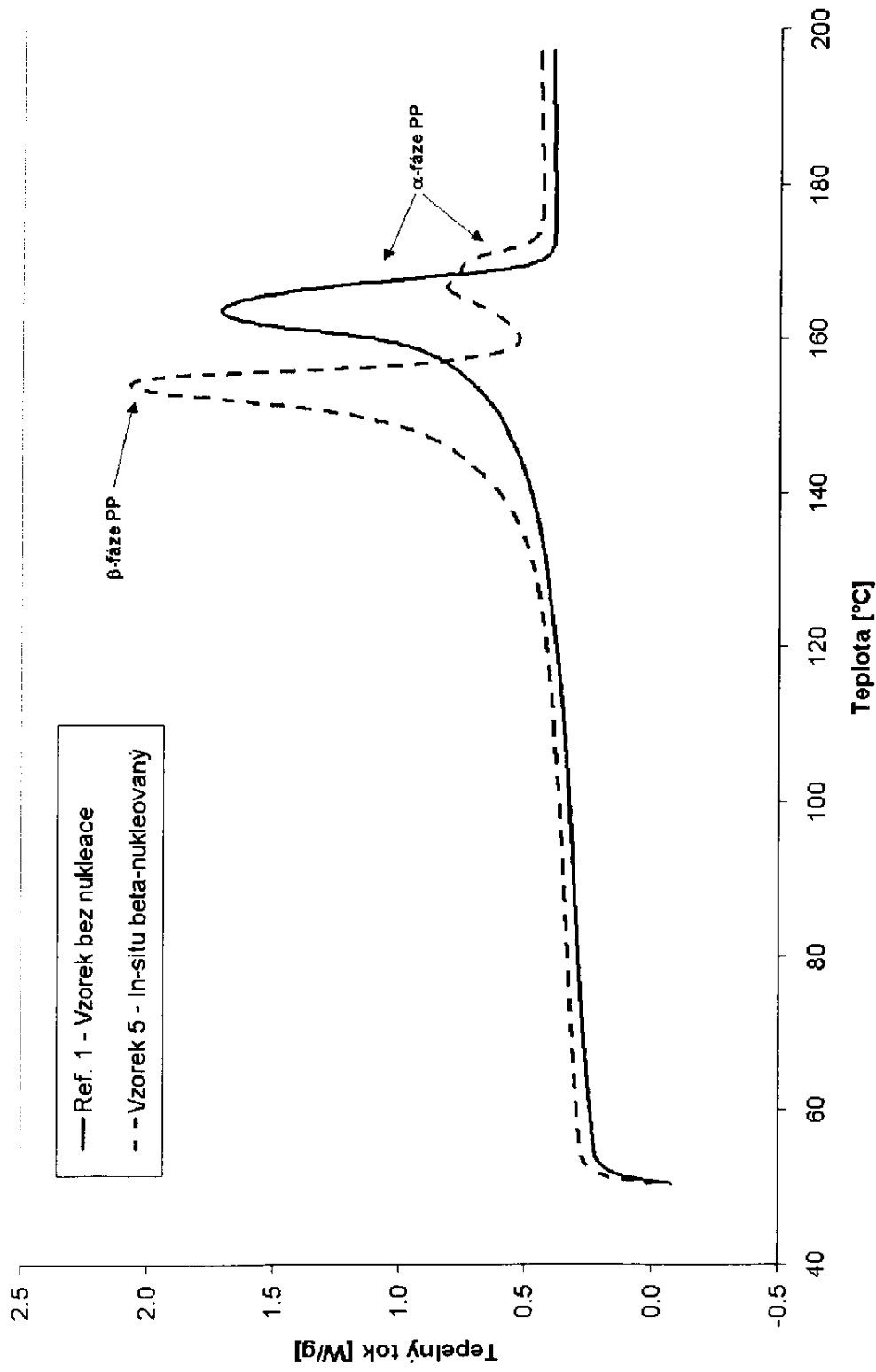
2/5

 PV 2010 - 422
 05.10.10

Tabulka 3: Vlastnosti „in-situ“ nukleovaného sekvenčního kopolymeru propylenu s ethylenem ve srovnání s referenčním materiálem připraveným bez přítomnosti nukleačního činidla (NČ) v reaktoru.

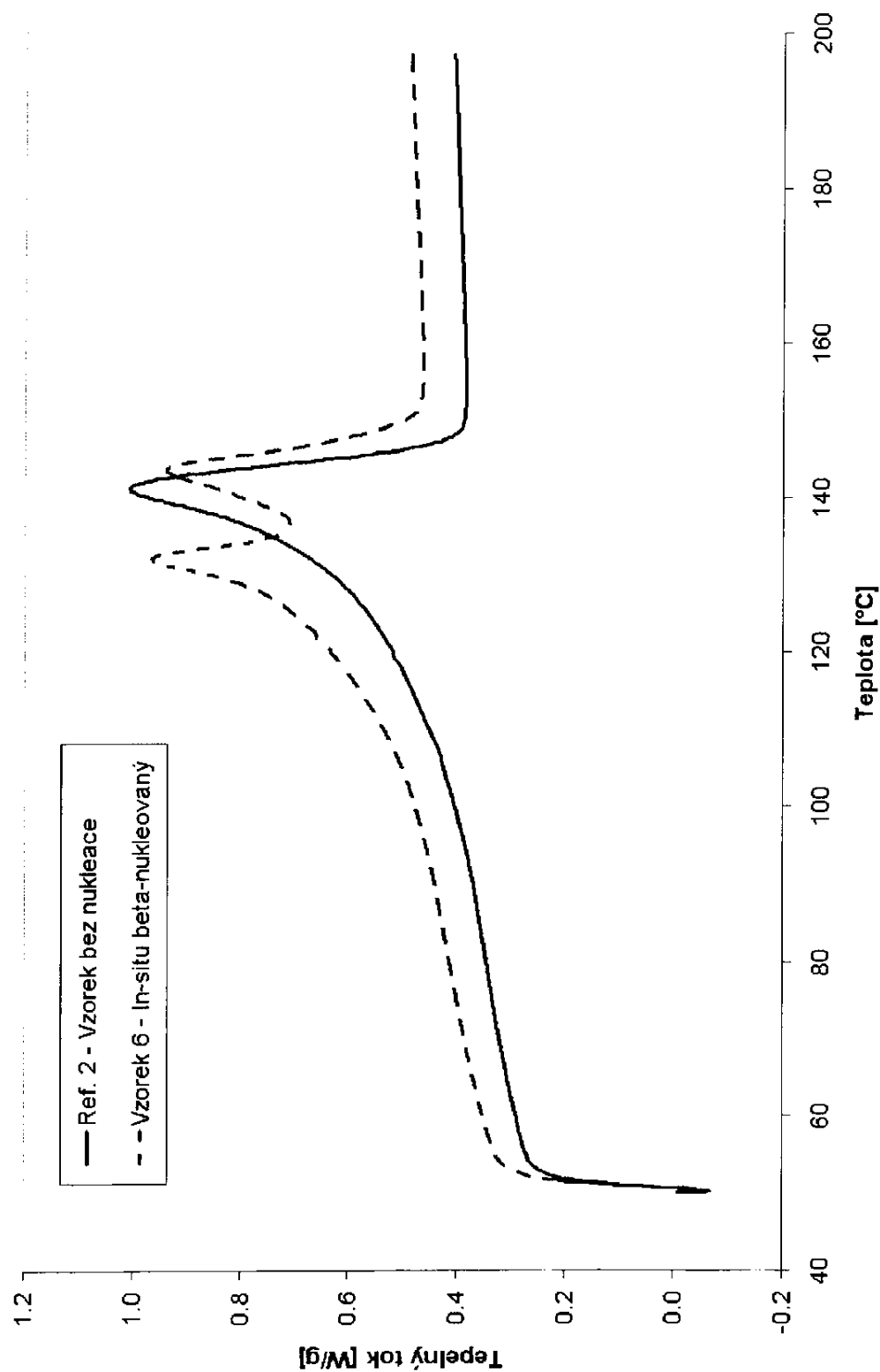
Vzorek	Vlastnosti polymeru				Mechanické vlastnosti			
	NČ/PP hmot. %	Index toku 21 N g/10 min	Sypná hmotnost g/L	Xylenový extrakt hmot. %	Obsah Ethylenu hmot. %	Vrbová houževnatost kJ/m ²	Napětí na mezi kluzu MPa	Deformace na mezi kluzu %
Referenční polymer bez nukleačního činidla								
Ref. 3	0.00	3.5	405	18.3	11.4	54.0 ± 4.4	21.0 ± 0.1	6.6 ± 0.1
Syntéza 7								
Vzorek 7	0.10	3.8	420	17.5	10.8	57.7 ± 3.9	21.3 ± 0.2	5.3 ± 0.1
							1000 ± 30	960 ± 50
							1170 ± 50	1200 ± 30

20



Obrázek 1: DSC profil 2. táni Vzorku 5 - Polypropylen „in-situ“ nukleovaný komponentou 1D (β-nukleační činidlo N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid obsah nukleačního činidla 0.03 hm.-%), srovnaného s nenukleovaným referenčním materiálem.

5/5

PV 2010-722
05.10.10

Obrázek 2: DSC profil 2. tání Vzorku 6 - Propylen/Ethylenový statistický kopolymer „in-situ“ nukleovaný Komponentou 1D (β -nukleační činidlo N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid obsah nukleačního činidla 0.03 hm.-%), srovnaného s nenukleovaným referenčním materiálem.