



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243047

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 27 07 84
(21) PV 5783-84

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 10/06
C 08 F 8/50

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 05 87

(75)

Autor vynálezu

POLOLÁNIK LUBOŠ RNDr. CSc.; POSPÍŠIL LADISLAV RNDr.;
BLATNÝ JAN RNDr. CSc.; BRNO; ŠULA KAREL ing., VELKÉ MEZIRŘÍČÍ;
TRAMPOTA FRANTIŠEK ing., DOMAŠOV; KARHAN PAVEL ing.;
PEŠTA PAVEL ing., LITVÍNOV; OTTIS JIŘÍ ing., MOST

(54) Způsob výroby houževnatých polymerů propylenu a jeho kopolymerů
s etylenem

Vynález se týká výroby houževnatých polymerů propylenu a kopolymerů propylenu s etylenem. Polymerace pomocí katalytických systémů na bázi titanu se vede při koncentraci vodíku nižší než 0,3 % molárních v plyné fázi reaktoru k dosažení indexu toku polymeru nižšího než 0,1 g/10 min. Polymer nebo kopolymer se řízeně degraduje přidavkem organických peroxidů při teplotě 190 až 300 °C na index toku 2 až 6. Získá se vysocí houževnatý materiál s vysokou vrubovou houževnatostí při snížené tvorbě ataktických podílů.

Vynález se týká způsobu výroby houževnatých polymerů propylenu a jeho kopolymerů s etylenem.

Vysoce isotaktický polypropylen se vyznačuje atraktivními vlastnostmi, jako je vysoká tuhost, odolnost vůči tepelnému namáhání, oděru a praskání pod napětím, kterému dovolují, aby se uplatnil v řadě aplikací. Naopak jeho největší nevýhodou je vysoká křehkost při nízkých teplotách.

Byly navrženy různé způsoby, jak zlepšit houževnatost polypropylenu za nízké teploty. Je dobře známo zvýšení rázové houževnatosti polypropylenu přidavkem polyetylen. Americký patent US 4 088 714 popisuje zlepšení vlastností směsi polypropylen-polyetylen po přidání etylen-propylenového kaučuku.

V patentu US 4 365 045 je popsán způsob přípravy materiálu s nízkou teplotou křehnutí založený na dvoustupňové syntéze tak zvaných TBC kopolymerů. V tomto případě se v první syntéze připraví v prvním stupni homopolymerní blok polypropylenu a pak následuje druhý stupeň, ve kterém je připraven statistický kopolymer propylen-etylen. Koncentrace vodíku v polymeračním reaktoru je regulována tak, aby vznikající výsledný polymer měl požadovaný index toku.

V patentu US 4 061 694 se při přípravě houževnatého polymeru vychází z TBC kopolymeru připraveného podobným způsobem, ale index toku tohoto materiálu se pohybuje v rozmezí 0,5 až 1,5 g/10 min. Připravený kopolymer se dále degraduje sloučeninami obsahujícími kyslík tak, aby index toku produktu byl vyšší než index toku výchozího materiálu.

S cílem dalšího zvýšení houževnatosti byla také připravena směs TBC - kopolymeru s etylen-propylenovým kaučukem a tato směs byla dále tepelně nebo chemicky degradována (US 4 375 531).

Nevýhodou těchto postupů je vysoká tvorba ataktického polypropylenu, zvláště při výrobě kopolymerů.

Nyní byl nalezen způsob výroby houževnatých polymerů propylenu a kopolymerů propylenu s etylenem polymerací pomocí katalytických systémů na bázi titanu a řízenou degradací iniciovanou peroxidy a mechanochemicky, při kterém se polymerace nebo kopolymerace vede při koncentraci vodíku nižší než 0,3 % molárních v plynné fázi reaktoru do dosažení indexu toku polymeru nižší než 0,1 g/10 min při 230 °C a vzniklý polymer nebo kopolymer se řízeně degraduje přidavkem organických peroxidů při teplotě 190 až 300 °C na index toku 2 až 6 g/10 min.

Vlastní polymerace dle tohoto vynálezu může být provedena diskontinuální i kontinuálním způsobem. Přípravu TBC kopolymerů, to je polymerních směsí připravených přímo v reaktoru z polypropylenového bloku a statistického kopolymeru propylen-etylen lze zajistit diskontinuální polymerací v jediném polymeračním reaktoru nebo kontinuálně ve dvou reaktorech, které jsou zapojeny v sérii za sebou. Přitom v prvním reaktoru se připravá suspenze polypropylenu, která se kontinuálně přečerpá do druhého reaktoru, kde se syntetizuje statistický kopolymer propylen-etylen.

Polymery podle vynálezu jsou připravovány pomocí katalytického systému na bázi titanu, přičemž tento katalytický systém se skládá:

a/ z pevné komponenty, kterou může být čistý mletý chlorid titanitý, rozemleté směsné krystaly chloridu titanitého s chloridem hlinitým, mletý čistý chlorid titanitý nebo rozemleté směsné krystaly chloridu titanitého s chloridem hlinitým modifikované organickou látkou, jako jsou alifatické a aromatické ethery, alkoholy, aminy, fosfiny estery organických kyselin, heterocyklické sloučeniny a podobně.

Pevnou komponentu může také tvořit chlorid titanu nanesený na nosiči. Nosič může obsahovat například sloučeniny křemíku, hořčíku, hliníku, manganu nebo jako nosič může sloužit interní polymerní materiál například polypropylen, polyetylen a podobně. Chlorid titanu nanesený na nosič může být podobný jako čistý chlorid titanitý nebo směsné krystaly chloridu titanitého s chloridem hliníkem modifikován organickými sloučeninami.

b/ komponenty obsahující organokovovou sloučeninu kovu I. až III. skupiny periodické soustavy jako jsou například organokovové sloučeniny hliníku.

c/ komponenty obsahující některé z organických sloučenin kyslíku, dusíku, fosforu, síry, křemíku jako například ethery, glykoly, estery organických kyselin, aminy, siloxany a podobně.

Polymery podle tohoto vynálezu mohou být připravovány v uhlovodíkovém rozpouštědle jako je například hexan, heptan a podobně nebo polymerací v plynné fázi. Polymery lze také připravit tak, že polypropylenový blok se připraví v prostředí zkapalněného propylenu a statistický kopolymer propylen-etylen polymerací v plynné fázi:

Polymerace nebo kopolymerace se vede při přípravě polymerů podle vynálezu při koncentraci vodíku nižší než 0,3 % molárních v plynné fázi reaktoru tak, aby dosažený index toku polymeru byl nižší než 0,1 g/10 min při 230 °C.

Zajištění nízkých indexů toku polymeru připraveného pro řízenou degradaci umožňuje dosáhnout vysokou houževnatost výsledného materiálu a také významně zlepšuje ekonomii výroby, neboť určité snížení polymerační aktivity katalytického systému při nízkých koncentracích vodíku je zvláště při přípravě TBC - kopolymerů v rozpouštědlovém procesu více než dostatečně kompenzováno snížením produkce odpadního rozpustného polymeru.

Při přípravě polymerů podle tohoto vynálezu se polymeruje nebo kopolymeruje při teplotě 50 až 90 °C, s výhodou 65 až 80 °C. Polymerační tlak je udržován v rozmezí 0,5 až 0,4 MPa, s výhodou 0,8 až 1,5 MPa.

Koncentrace etylenu v plynné fázi reaktoru je v průběhu kopolymerace nastavena na hodnotu 5 až 30 % molárních, s výhodou 15 až 20 % molárních.

Při přípravě polymerů podle tohoto vynálezu je možno měnit hmotnostní poměr polypropylenu k statistickému kopolymeru propylen-etylen pomocí regulátoru katalytické aktivity (jako regulátory lze použít například některé glykoly a alkoholy) nebo změnou poměru zdržných dob katalyzátoru v homopolymeračním a kopolymeračním stupni. Tímto způsobem lze připravit při používaných koncentracích etylenu v plynné fázi reaktoru polymer s obsahem etylenu 2 až 20 % hmotnostních, s výhodou a ohledem na optimalizaci mechanických vlastností 7 až 12 % hmotnostních.

Polymeračně je možno připravit materiál s indexem toku od 0,001 až 0,01 g/10 min, případně i materiál u něhož index toku není měřitelný. Tekutost tohoto materiálu je naprosto nevyhovující jak pro zpracování na granulát, tak pochopitelně pro aplikaci v oblasti vstřikovaných výrobků.

Index toku je však možno vhodně upravit použitím organického peroxidu, jehož přidávkou je možno zvýšit index toku do rozmezí 2 až 6 g/10 min. v AO č. 239 716 bylo popsáno odbourávání kopolymerů organickým peroxidem, přičemž byl index toku výchozího prášku menší než 0,5 g/10 min.

Odbouráváním se dosáhne indexu toku 10 až 20 g/10 min. v závislosti na množství přidávaného peroxidu.

Tento vynález se týká takového kopolymerního materiálu, jehož výchozí index toku je 0,001 až 0,1 g/10 min. Odbouráním organickým peroxidem se dosáhne indexu toku v rozmezí 2 až 6 g/10 min. Použití organického peroxidu je vhodné zvláště pro vysokomolekulární typy polypropylenu.

Jelikož organické peroxidy mají vysokou iniciační účinnost je třeba použít moderační stabilizační systém, který zajistí zpracovatelskou stabilitu, dlouhodobou termooxidační stabilitu a případně i stabilitu proti UV záření. Pro tento účel se používají stericky bráněné fenoly, ale i sulfidy a fosfity a světelné stabilizátory.

Pro dosažení stejnoměrného indexu toku ve výsledném produktu je potřeba, aby degradace proběhla v celém objemu zpracovaného materiálu. Při vhodné volbě organického peroxidu a stabilizačního systému je možno připravit typy nejen s dobrou tekutostí, ale i s odpovídajícími mechanickými vlastnostmi.

U materiálů, kde výchozí index toku je extrémně nízký (0,001 g/10 min) se dosahuje nízké hodnoty meze kluzu v tahu a modulu pružnosti E, měřeno metodou ohybu, ale hodnoty vrubové houževnatosti jsou velmi vysoké.

Použijeme-li materiálu s vyšším indexem toku (0,01 g/10 min) potom dochází ke zlepšení hodnot meze kluzu v tahu i rázové houževnatosti. Vysoké hodnoty vrubové houževnatosti zůstávají zachovány.

Mechanické vlastnosti produktu závisí nejen na výsledném indexu toku materiálu, ale jsou významně ovlivněny i charakteristikou vstupního materiálu (podíl ataktiky, obsah etylenu v granulátu).

Degradaci polymeru anebo kopolymeru lze provádět na jednošnekových či vícešnekových vytlačovacích strojích, které jsou konstruovány tak, aby zajišťovaly potřebnou homogenitu zpracovaného materiálu.

Výchozí surovina neobsahuje žádná aditiva. Ta jsou přidávána buď jako separátní proud, nebo společně s proudem koncentráту peroxidu. Teploty ve vytlačovacím stroji se pohybují v rozmezí 190 až 300 °C.

Organický peroxid použitý jako zdroj volných radikálů iniciující řízenou degradaci musí splňovat podmínky přiměřené těkavosti a přiměřeného poločasu rozpadu.

Vynález osvětluje následující příklady. Procenta a díly v příkladech jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

Do míchaného polymeračního reaktoru o objemu 50 l bylo předloženo 20 l hexanu polymerační čistoty. Po nadávkování katalytické suspenze, která obsahovala 4 g pevného modifikovaného katalyzátoru chloridu titanitého komerčního typu, 3,3 g diethylaluminiumchloridu a 35 mg dimethyletheru diethylenglykolu v hexanu, byl obsah reaktoru vyhřát na 70 °C. Do reaktoru byl nadávkován vodík v takovém množství, aby jeho koncentrace v plynné fázi reaktoru se v průběhu polymerace pohybovala v rozmezí 2,0 až 2,5 % molárních.

Dále byl dávkován propylen tak, aby se zvýšil tlak v reaktoru na 1,1 MPa. Tlak 1,1 MPa a teplota 70 °C byly udržovány v reaktoru po dobu 2 hodin při rychlosti míchání 600 otáček za minutu. Po odpuštění plynu byla suspenze polymeru přetlačena z reaktoru do míchané 50 l dezaktivací nádoby, kde byl katalyzátor deaktivován 6 l methanolu, přičemž obsah nádoby byl udržován při teplotě 84 °C po dobu 0,5 hodiny.

Po přidávku 10 l destilované vody byla spodní vodná-methanolická fáze vypuštěna. Hexanová suspenze polymeru byla ochlazená na 40 °C a přepuštěna do tlakového filtru o objemu 50 l, kde byl při teplotě 40 °C odfiltrován hexanový roztok ataktického polymeru. Práškovitý polymer byl vysušen v proudu dusíku. Byla přidána stabilizační směs skládající se ze 100 dílů polymeru, 0,1 dílu fenolického stabilizátoru (2,6-di-*tert*.butyl-4-metylphenol), 0,1 dílu fenolického stabilizátoru (2,6-dimetyl-4-dodekakis (propenyl) fenol, 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát).

Následovala granulace polymeru v jednošnekovém extruderu s průměrem válce 19,1 mm a poměrem délky (L) k průměru (D) rovnému 2 D. Kompresní poměr šneku byl 4/1. Ve třech regulovatelných pásmech stroje byly teploty 220 °C, 250 °C a 200 °C. Otáčky šneku činily 45 ot/min.

Množství ataktického polymeru (APP) bylo stanoveno odpařením alikvotní části hexanového filtrátu a bylo vztaženo k celkové hmotnosti vyrobeného polymeru (PP). Z celkové hmotnosti vyrobeného polymeru a hmotnosti pevného katalyzátoru byla vypočtena polymerační aktivita v $\text{g PP} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{kat}} \cdot \text{h}^{-1}$. Hodnoty polymeračních parametrů i mechanických vlastností připraveného polymeru ukazuje tabulka 1.

P ř í k l a d 2

Polymerace se prováděla obdobně jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že do reaktoru byl nadávkován vodík v takovém množství, aby se jeho koncentrace v plynné fázi reaktoru v průběhu polymerace udržovala okolo 0,1 % molárních.

Práškovitý polymer byl po vysušení smíchán s 0,05 % organického peroxidu a byly přidány stabilizátory uvedené v příkladu 1 v množství 0,1 %. Tato směs byla míchána na mísiči po dobu 5 minut a potom následovala granulace na jednošnekovém extruderu jako v příkladu 1. Výsledný produkt měl IT = 2,5 g/10 min. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

P ř í k l a d 3

Polymerace se prováděla obdobně jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že v reaktoru byla udržována koncentrace vodíku v rozmezí 5,5 až 6,0 % molárních a tlak v reaktoru 0,9 MPa. Celková doba homopolymerace byla 4 h.

Pak následovalo rychlé ochlazení obsahu reaktoru na 60 °C a současně se začal dávkovat etylen a propylen tak, aby výsledný tlak v reaktoru dosáhl 1,1 MPa a koncentrace etylenu v plynné fázi reaktoru se pohybovala v rozmezí 9 až 10 % molárních (sledováno průběžně chromatografickou analýzou plynné fáze reaktoru).

Při těchto podmínkách byl reaktor udržován po dobu 1,5 h. Po odpuštění plynné byla polymerní suspenze zpracována obdobně jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že teplota v dezaktivaci nádobě byla nastavena na 77 °C. Hodnoty polymeračních parametrů i mechanických vlastností polymerů připravených dle příkladu 3 - 8 ukazuje tabulka 2.

P ř í k l a d 4

Homopolymerace i kopolymerace se prováděly obdobně jako v příkladu 3 s výjimkou toho, že koncentrace vodíku v plynné fázi reaktoru byla udržována 0,6 % molárních. Kopolymerace zpracování suspenze polymeru bylo obdobně jako v příkladu 2 s výjimkou toho, že koncentrace organického peroxidu v polymeru byla zvýšena na 0,06 % a teplota v dezaktivaci nádobě byla vestavěna jako v příkladu 3.

Příklad 5

Homopolymerace i kopolymerace se prováděly obdobně jako v příkladu 3 s výjimkou toho, že koncentrace vodíku v plynné fázi reaktoru byla udržována 0,1 % molárních, koncentrace etylenu při kopolymeraci byla regulována v rozmezí 16,0 až 17,0 % molárních a doba kopolymerace byla zkrácena na 0,5 h. Popolymerační zpracování suspenze polymeru bylo obdobné jako v příkladu 4 s výjimkou toho, že koncentrace organického peroxidu v polymeru byla zvýšena na 0,1 %.

Příklad 6

Příprava polymeru se uskutečnila za obdobných podmínek jako v příkladu 3 s výjimkou toho, že byl použit jiný pevný komerční katalyzátor, do reaktoru byl dávkován vodík v takovém množství, aby jeho koncentrace v plynné fázi reaktoru se v průběhu homopolymerace pohybovala v rozmezí 5,8 až 6,3 % molárních a koncentrace etylenu byla v průběhu kopolymerace udržována v rozmezí 20,0 až 21,0 % molárních.

Příklad 7

Homopolymerace i kopolymerace se prováděly obdobně jako v příkladu 3 s výjimkou toho, že byl použit stejný katalyzátor jako v příkladu 6, v plynné fázi reaktoru byla udržována koncentrace vodíku 0,1 % molárních a při kopolymeraci koncentrace etylenu 20,0 až 21,0 % molárních.

Popolymerační zpracování polymerní suspenze bylo obdobné jako v příkladu 5.

Příklad 8

Příprava polymerace se uskutečnila za obdobných podmínek jako v příkladu 7 s výjimkou toho, že do systému nebyl dávkován vodík a doba kopolymerace byla zkrácena na 0,5 h.

Tabulka 1

	Příklad	
	1	2
Polymerační aktivita $gPP \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$	405	280
Podíl APP %	1,4	0,8
Index toku gPP/10 min prášku	2,1	0,04
Index toku gPP/10 min granulátu	2,4	2,5
Mez kluzu MPa v tahu	34	32
Vrbová houževnatost 23 °C	3,2	3,8
$kJ \cdot m^{-2}$ 0 °C	1,7	2,0

Tabulka 2

	Příklad					
	3	4	5	6	7	8
Polymerační aktivita $gPP \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$	230	250	240	210	190	155
Podíl APP %	11,1	7,0	6,1	16,9	8,4	3,9
Index $gPP/10$ min toku prášku	5,2	0,6	0,02	5,0	0,01	0,01
Index toku $gPP/10$ min. granulátu	5,4	4,4	5,9	5,1	5,2	4,7
Obsah etylenu % v polymeru	2,5	2,5	3,0	5,0	10,5	6,5
Mez kluzu MPa v tahu	27,7	25,0	23,1	24,6	22,5	18,2
Modul pružnosti GPa měřeno metodou ohybu	-	0,95	0,97	-	-	-
Vrubová houževnatost $0^{\circ}C$	2,9	5,3	8,5	6,2	nepřeražen	36,3
$kJ \cdot M^{-2}$ $-20^{\circ}C$	2,3	2,7	5,0	4,1	11,4	8,5

Výsledky ukazují, že při postupu dle tohoto vynálezu se dosahuje zejména u kopolymerů etylen-propylenů významného snížení tvorby statického polypropylenů a zvýšení vrubové houževnatosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby houževnatých polymerů propylenů a kopolymerů propylenů s etylenem polymerací pomocí katalytických systémů na bázi titanu a řízenou degradací iniciovanou peroxidy a mechanochemicky, vyznačený tím, že se polymerace nebo kopolymerace vede při koncentraci vodíku nižší než 0,3 % molárních v plynné fázi reaktoru k dosažení indexu toku polymeru nižšího než 0,1 g/10 min a vzniklý polymer nebo kopolymer se řízeně degraduje přidavkem organických peroxidů při teplotě 190 až 300 $^{\circ}C$ na index toku 2 až 6 g/10 min.