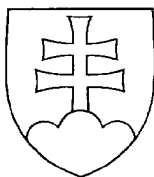


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

278 559

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08F 297/08

(21) Číslo prihlášky: 8295-86

(22) Dátum podania: 17.11.86

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 255 867/1985

(32) Dátum priority: 15.11.85

(33) Krajina priority: JP

(40) Dátum zverejnenia: 10.09.97

(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: 10.09.97

(86) Číslo PCT:

(73) Majiteľ patentu: CHISSO CORPORATION, Kitaku, JP;

(72) Pôvodca vynálezu: Chiba Hiromasa, Ichiharashi, JP;
Oka Takahiro, Ichiharashi, JP;

(54) Názov vynálezu: **Kontinuálny spôsob výroby blokového polyméru propylénu a etylénu**

(57) Anotácia:

Kontinuálny spôsob výroby blokového kopolyméru propylénu a etylénu s dobre vyváženými vlastnosťami, ako je vysoká odolnosť proti nárazu, pevnosť, spracovateľnosť a podobne, pri dobrom výťažku, používa dva polymerizačné stupne a katalyzátor na riadenie priestorového usporiadania výsledného polyméru, ktorý obsahuje tuhú zložku s obsahom titánu a organohlinítu zlúčeninu, pričom v prvom stupni sa privádza do dvoch alebo väčšieho počtu polymerizačných nádob, zaradených za sebou, najmä propylén za vzniku 60 až 95 % hmotnostných celého množstva výsledného produktu, v druhom stupni sa pridá k polymerizačnej reakčnej zmesi z prvého stupňa glykoléter a privádza sa etylén v pomere k zmesi (etylén + propylén) 0,1 až 1,0 do dvoch alebo väčšieho počtu polymerizačných nádob za vzniku 5 až 40 % hmotnostných všetkého množstva polymerizačného produktu.

Oblasť techniky

Vynález sa týka kontinuálneho spôsobu výroby blokového kopolyméru propylénu a etylénu, ktorý je možné uskutočniť za získania výslednej látky s veľmi dobre vyváženými vlastnosťami, napríklad vysokou odolnosťou proti nárazu, pevnosťou, ďalšou ľahkou spracovateľnosťou a podobne, s vysokým výťažkom tak, ako bude ďalej opísané.

Doterajší stav techniky

Kryštalický polypropylén, ktorý bol vyrábaný s použitím katalyzátora, riadiaceho stereoregularitu, vyvolal rad problémov.

Tento výrobok má veľmi dobré vlastnosti, napríklad pevnosť, odolnosť proti tepelnému namáhaniu a podobne, na druhej strane však má malú odolnosť proti nárazu, najmä pri nízkych teplotách, preto bolo tiež obmedzené jeho praktické použitie. Bolo by teda potrebné prekonať nevýhody uvedených postupov.

Bol navrhnutý celý rad postupov pre blokovú kopolymerizáciu propylénu s etylénom alebo inými α -olefinmi. Pri blokovej kopolymerizácii je možné zlepšiť vo veľkej miere malú odolnosť polypropylénu proti nárazu pri nízkych teplotách bez toho, aby pritom došlo k zníženiu jeho pevnosti, odolnosti tepelného namáhania a podobne, tento spôsob blokovej kopolymerizácie však vyvolal ďalšie špecifické problémy.

Najmä v prípade, že blokový kopolymér sa vyrába po vsádzkach, je výťažok kopolyméru na jednotku času a na objem polymerizačnej nádoby nižší než v prípade, že sa polymerizácia vykonáva kontinuálne, čo znamená zvýšenú cenu výsledného produktu. Na druhej strane v prípade niekoľkostupňovej kontinuálnej polymerizácie dochádza k distribúcii (ktorá je zrejme veľmi blízka úplnej distribúcii v miešacej nádobe) vzhľadom na retenčný čas častíc určitého katalyzátora v polymerizačnej nádobe v určitých stupňoch, takže sa vytvárajú zhľuky častí polyméru, ktorých distribúcia zodpovedá proporcii polypropylénu alebo tej časti, ktorá obsahuje veľké množstvo propylénu a časti, ktorá obsahuje polyetylén alebo pomerne veľké množstvo etylénu. Týmto spôsobom vzniká ďalšia nevýhoda v tom smere, že vlastnosti výsledného produktu sa menia v závislosti od tejto nerovnomernej distribúcie. Aby bolo možné prekonať túto nevýhodu kontinuálnych polymerizačných postupov, bol navrhnutý celý rad ďalších postupov. Napríklad v uverejnených japonských patentových prihláškach č. Sho 58-49716/1983, Sho 55-116717/1980, Sho 58-69215/1983 a podobne, boli navrhnuté postupy, pri ktorých suspenzia, ktorá opúšťa polymerizačnú nádobu po polymerizácii polypropylénu, sa triedi pomocou cyklónu a výsledné jemné častice sa znovu vracajú na polymerizáciu propylénu. Pretože však triedenie častíc katalyzátorov podľa ich veľkosti vždy nezodpovedá retenčnému času, nie je týmto spôsobom možné dosiahnuť zlepšenie v nerovnomernosti výsledného produktu.

V uverejnených japonských patentových prihláškach č. Sho 57-195718/1982, Sho 58-29811/1983 a podobne, je opi-

saný spôsob, pri ktorom sa prerušovane privádza do polymerizačnej nádoby katalyzátor a tiež prerušovane sa odvádza suspenzia tak, aby bolo možné znížiť množstvo katalyzátora, ktoré je privádzané pri polymerizácii etylénu s krátkym retenčným časom, v tomto prípade však vzniká ďalší problém, pretože dochádza k nestálosti polymerizačnej reakcie.

Boli navrhnuté ešte ďalšie postupy, pri ktorých suspenzia, odobratá z časti, v ktorej dochádza k polymerizácii propylénu sa spracováva pôsobením zlúčeniny, ktorá je darcom elektrónu, čím dochádza k selektívnej inaktivácii častíc katalyzátora, ktoré opustili polymerizačnú nádobu v nedostatočne dlhom retenčnom čase. Napríklad v uverejnených japonských patentových prihláškach č. Sho 58-32615/1983, Sho 57-174310/1982, Sho 57-174311/1982, Sho 57-147508/1982 a podobne, je navrhované použitie zlúčenín halogénov ako prísad na inaktiváciu, ale účinok pri selektívnej inaktivácii častíc katalyzátora ešte nie je dostatočný.

Vo vyložených japonských prihláškach č. Sho 57-145115/1982 a Sho 55-115417/1980 sa navrhujú rôzne zlúčeniny, ktoré sú darcom elektrónov, ale použitie týchto zlúčenín aj v príkladoch je zrejme stále nedostatočné, pokiaľ ide o uvedený účel a najmä pokiaľ ide o kontinuálny spôsob výroby blokových polymérov, ktorých fyzikálne vlastnosti by zodpovedali vlastnostiam, ktoré je možné dosiahnuť pri polymerizácii po jednotlivých vsádzkach.

V súčasnosti bol vykonávaný široký výskum na odstránenie uvedených nevýhod skôr známych spôsobov a bolo dokázané, že nevýhody je možné odstrániť tak, že sa podrobí selektívnej deaktivácii katalyzátor, ktorý prešiel časťou, v ktorej dochádza k polymerizácii propylénu s retenčným časom, ktorý je oveľa kratší než priemerný retenčný čas v časti, v ktorej dochádza k polymerizácii etylénu, pričom sa pôsobí zlúčeninou, ktorá je účinná ako inhibítor polymerizačnej reakcie v časti, v ktorej dochádza k polymerizácii etylénu s následnou polymerizáciou, čím je možné zabrániť tvorbe častíc polyméru, ktoré majú oveľa vyšší podiel polyetylénu než skôr známe produkty.

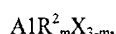
Je teda zrejme, že vynález navrhuje kontinuálny spôsob blokového polyméru propylénu a etylénu s použitím katalyzátora, ktorý riadi jeho stereoregularitu tak, že sa získa kopolymér s veľmi dobre vyváženými vlastnosťami, napríklad s vysokou odolnosťou proti nárazu, s vysokou pevnosťou, s dobrou spracovateľnosťou a tiež s veľmi dobrým výťažkom.

Podstata vynálezu

Podstatu tvorí kontinuálny spôsob výroby blokového kopolyméru propylénu a etylénu v niekoľkostupňovom postupe s použitím aspoň dvoch polymerizačných nádob v sérii v prvom stupni a aspoň jednej polymerizačnej nádoby v druhom stupni a pri použití katalyzátora na riadenie stereoregularity výsledného polyméru, pozostávajúceho z:

A) tuhej zložky katalyzátora s obsahom titánu, ktorá sa nechá reagovať s

B) organohlinitou zlúčeninou všeobecného vzorca



kde

R^2 znamená uhlíkovodíkový zvyšok s 1 až 20 atómami uhlíka,

X znamená atóm halogénu a

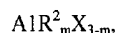
m má hodnotu $3 \geq m > 1,5$,

pričom reakcia zložky A a B sa uskutočňuje v inertnom rozpúšťadle alebo v propyléne ako v rozpúšťadle, spočívajúci v tom, že sa v prvom stupni kontinuálne vykonáva polymerizačný postup, v ktorom dochádza k polymerizácii propylénu tak, že sa privádza etylén a propylén v pomere etylén/(etylén + propylén) do 0,03 molárnych, za vzniku 60 až 95 % hmotnostných výsledného polyméru, potom sa v druhom stupni kontinuálne vykonáva polymerizačný postup, v ktorom sa privádza etylén k polymerizačnej reakčnej zmesi, získanej v prvom stupni a súčasne sa privádza glykoléter C, pričom pomer množstva glykolov k atómu titánu v stereoregulárnom katalyzátore A je 0,01 až 1,0 mol/atóm a propylénu pri molárnom pomere etylén/(etylén + propylén) 0,1 až 1,0 k polymerizačnej reakčnej zmesi, s pridaným glykoléterom (C).

Na pripojenom výkrese je znázornené zariadenie, použité na praktické uskutočnenie polymerizácie podľa vynálezu.

Tuhá zložka A) s obsahom titánu, použitá pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu, nemá žiadne zvláštne vymedzenie, ide o tuhý katalyzátor s obsahom titánu, je však výhodnejšie použiť tzv. vysoko účinné katalyzátory, ako je vysoko účinný chlorid titaničitý redukčného typu, získaný redukciami chloridu titaničitého organohlinitou zlúčeninou s následným spracovaním výsledného materiálu pôsobením zlúčeniny, ktorá je donorom elektrónov a zlúčeniny, ktorá je príjemcom elektrónov alebo použitím katalyzátora na nosiči, ktorý je možné získať tak, že sa uvedie do kontaktu chlorid titaničitý, zlúčenina horčíka a zlúčenina, ktorá je donorom elektrónov a podobne. Katalyzátor je totiž vo svojej účinnosti zabrzdený pridaním glykoléteri, takže použitie vysoko účinného katalyzátora uľahčí ďalšie spracovanie po polymerizácii, napríklad odstránenie popola.

Ako organohlinitú zlúčeninu B) je možné použiť zlúčeniny, ktoré je možné vyjadriť všeobecným vzorcom



kde

R^2 znamená uhlíkovodíkový zvyšok s 1 až 20 atómami

X znamená atóm halogénu a

m má hodnotu $3 \geq m > 1,5$.

Môže napríklad ísť o dietylaluminiumchlorid, trietylaluminium, tri-n-butylaluminium, triizobutylaluminium, tri-n-hexylaluminium, dietylaluminiumbromid, dietylaluminiumjodid a podobne, tieto látky je možné použiť jednotlivo alebo v zmesi.

Ďalej je možné okrem uvedenej tuhej zložky A) s obsahom titánu a organohlinitkej zložky B) použiť zlúčeniny,

ktoré sa zvyčajne používajú ako tretia zložka, najmä zlúčeniny, ktoré môžu byť darcom elektrónov. Príkladom týchto látok môžu byť zlúčeniny, ktoré obsahujú atóm kyslíka, dusíka, síry, fosforu alebo kremíka a podobne, napríklad étery, alkoholy, estery, aldehydy, alifatické kyseliny, ketóny, nitrily, amíny, amidy, močoviny, tiomočoviny, izokyanáty, azozlúčeniny, fosfiny, fosfity, fosfinity, tioétery, tioalkoholy, organokremíkové zlúčeniny a podobne.

Príkladom tretej zložky, ktorá sa používa v druhom stupni spôsobu podľa vynálezu, môžu teda byť glykolétery, napríklad etylénglykolmonoalkylétery, etylénglykoldialkylétery, propylénglykolmonoalkylétery, propylénglykoldialkylétery a podobne, najmä etylénglykolmonometyléter, etylénglykoldimetyléter, etylénglykolmonoetyléter, etylénglykoldietyléter, etylénglykolmonopropyléter, etylénglykoldipropyléter, etylénglykolmonobutyléter, etylénglykoldibutyléter, propylénglykolmonometyléter, propylénglykoldibutyléter, propylénglykolmonometyléter, propylénglykoldimetyléter, propylénglykolmonoetyléter, propylénglykoldietyléter, propylénglykolmonopropyléter, propylénglykoldipropyléter, propylénglykolmonobutyléter, propylénglykoldibutyléter a podobne a ďalej kondenzačné zlúčeniny glykolu, napríklad dietylénglykolmonoalkylétery, dietylénglykoldialkylétery, trietylénglykolmonoalkylétery, trietylénglykoldialkylétery, tetraetylénglykolmonoalkylétery, tetraetylénglykoldialkylétery, dipropylénglykolmonoalkylétery, dipropylénglykoldialkylétery, tripropylénglykolmonoalkylétery, tripropylénglykoldialkylétery, tetrapropylénglykolmonoalkylétery, tetrapropylénglykoldialkylétery, polyetylénglykolmonoalkylétery, polyetylénglykoldialkylétery, polypropylénglykolmonoalkylétery, polypropylénglykoldialkylétery, a podobne, príkladom alkylových skupín týchto éterov sú uhlíkovodíkové zvyšky s 1 až 20 atómami uhlíka s priamym reťazcom. Je tiež možné použiť glykolétery, získané reakciou etylénoxidu s propylénoxidom. Pokiaľ ide o množstvo éteru C), je možné dosiahnuť rôzne účinky podľa typu glykoléteri, tieto látky sa používajú v pomere mol/atóm titánu = 0,01 až 1,0 v (C)/(A), vztiahnuté na titán v zložke A) katalyzátora s obsahom titánu. Je najmä výhodné pridať zložku C) v takom množstve, aby účinnosť katalyzátora sa pohybovala v rozmedzí 30 až 80 %, pričom účinnosť katalyzátora bez prídania glykoléteri sa pokladá za 100 %. V prípade, že sa pridá príliš veľké množstvo, aj napriek tomu, že účinok na inaktiváciu katalyzátora s krátkym časom prechodu je veľký, zníženie účinnosti katalyzátora ako celku je tiež také veľké, že prídanie takého veľkého množstva je z ekonomického hľadiska nežiaduce a okrem toho sa zníži možnosť riadenia pomeru množstva polyméru, získaného v prvom polymerizačnom stupni i) a množstvo polyméru, získaného v druhom polymerizačnom stupni ii), čo je nežiaduce. V prípade, že množstvo zložky C) je príliš malé, je inaktivácia katalyzátora s krátkym časom prechodu nedostatočná, takže tento prípad je tiež nežiaduci.

Príčina skutočnosti, že glykolétery C), používané pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu, sú oveľa účinnejšie než až dosiaľ používané ketóny, amíny, amidy,

alkyléry, estery karboxylových kyselín, halogenidy a podobne, dosiaľ nebola vysvetlená, predpokladá sa však, že zložka C) reaguje so zlúčeninou hliníka B) za vzniku komplexu, nerozpustného v inertnom rozpúšťadle, takže reakcia s katalyzátorom vo vnútri častíc polyméru je ťažká, čím sa vysvetľuje prednostná inaktivácia katalyzátora s krátkym časom prechodu. Pravdepodobne je nutnou podmienkou, aby sa vytvoril komplex, nerozpustný v inertnom rozpúšťadle, tento komplex potom ťažko preniká do vnútorného priestoru polymérnych častíc.

Pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu sa v prvom stupni i) vykonáva polymerizácia, pri ktorej hlavnou polymérovou zložkou je propylén. Ako inertné rozpúšťadlo sa použije niektoré z bežných rozpúšťadiel na tento účel, napríklad propán, bután, hexán, heptán, kerosan a podobne. Okrem toho je možné použiť ako rozpúšťadlá aj propylén samotný. Polymerizácia sa zvyčajne vykonáva pri teplote 20 až 80 °C, výhodne 50 až 75 °C pri tlaku 0 až 0,49 MPa a pri priemernom čase retencie 30 minút až 15 hodín. Na riedenie molekulovej hmotnosti sa zvyčajne používa vodík a polymerizácia sa uskutočňuje tak, že sa získa polymér s indexom 0,5 až 200 g/10 minút.

Pokiaľ ide o zloženie monomérov, privádzaných v prvom stupni, uskutočňuje sa polymerizácia v pomere etylénu ($C_2^=$) (etylén ($C_2^=$) + propylén ($C_3^=$)) = 0 až 5 % hmotnostných. V prípade, že podiel etylénu je vyšší než 5 % hmotnostných, dochádza k tomu, že je znížený vplyv vlastností polypropylénu a sú nepriaznivo ovplyvnené fyzikálne vlastnosti, napríklad pevnosť, odolnosť proti tepelnému namáhaniu a podobne. Okrem toho je možné ako tretiu zložku pridať aj 1-butén, 4-metylpentén, styrén, nekonjugované diény a podobne v pomere 0 až 10 % hmotnostných, vzťahnuté na množstvo polypropylénu.

Podiel množstva polyméru, polymerovaného v prvom stupni, k celkovému množstvu získaného blokového kopolyméru propylénu a etylénu sa pohybuje v rozmedzí 60 až 95 % hmotnostných, výhodne 75 až 90 % hmotnostných. V prípade, že podiel množstva polyméru prevyšuje uvedené rozmedzie, je pevnosť výsledného produktu znížená, zatiaľ čo v prípade, že množstvo je nižšie, je nedostatočná odolnosť proti nárazu pri nižšej teplote.

Polymerizácia v prvom stupni sa vykonáva v dvoch alebo vo väčšom množstve polymerizačných nádob, ktoré sú zaradené za sebou. V prípade, že sa použije len jedna polymerizačná nádoba, potom je kvalita výsledného produktu nižšia než kvalita produktu, získaného polymerizáciou po vsádzkach, aj napriek tomu, že sa dosiahne podstatné zlepšenie. Použitie jedinej polymerizačnej nádoby je tiež nedostatočné na dosiahnutie výhod spôsobu podľa vynálezu.

Výsledná polymerizačná suspenzia po prvom stupni za i) sa kontinuálne odvádza a potom sa pridáva glykoléter C) a výsledná zmes sa spracováva v druhom polymerizačnom stupni ii). Glykoléter je možné pridať buď kontinuálne alebo prerušovane, je však potrebné dodržiavať interval pri pridávaní najviac 1/8 alebo menej priemerného retenčného času. V prípade, že je interval príliš dlhý, je účinok zlúčeniny C) nedostatočný.

Pokiaľ ide o spôsob pridávania glykoléru C), je možné pridať zlúčeninu C) do tanku, napríklad do tanku,

v ktorom sa oddeľuje monomér propylénu, t. j. do medzistupňa medzi prvým stupňom i) a druhým stupňom ii) alebo je tiež možné pridať túto látku priamo k druhému stupňu ii). Druhý stupeň ii) sa zvyčajne vykonáva pri polymerizačnej teplote 20 až 80 °C, výhodne 40 až 70 °C pri tlaku 0 až 50 kg/cm² pri priemernom retenčnom čase 20 minút až 10 hodín. Molekulová hmotnosť sa zvyčajne riadi vodíkom, ktorého koncentrácia v plynovej fáze sa pohybuje v rozmedzí 1 až 40 molových %. Molárny pomer etylénu ($C_2^=$) k propylénu ($C_3^=$) v druhom stupni ii) je $C_2^=/C_2^= + C_3^=$ = 10 až 100 % hmotnostných, výhodne 20 až 70 % hmotnostných. Podiel množstva polyméru, ktorý je v tomto stupni polymerizovaný, je 5 až 40 % hmotnostných, výhodne 10 až 20 % hmotnostných, vzťahnuté na celkové množstvo výsledného blokového polyméru propylénu a etylénu. Okrem toho, okrem etylénu a propylénu je možné súčasne použiť iné α -olefiny, nekonjugované diény a podobne. MI (1) polyméru, získaného v polymerizačnom stupni i) a MI (2) polyméru, získaného v polymerizačnom stupni ii) sú navzájom výhodne vo vzťahu,

$$\log \frac{MI(1)}{MI(2)} = 2 \text{ až } 5 \quad (I)$$

kde

MI znamená hodnotu indexu topenia, meraného pri teplote 230 °C pri zaťažení 2,16 kg podľa spôsobu opísaného v norme (ASTM D-1238) a MI (1) znamená hodnotu MI polyméru z prvého stupňa, zatiaľ čo MI (2) znamená vypočítanú hodnotu, získanú z pozorovanej hodnoty MI po dovŕšení druhého stupňa, ide teda o hodnotu MI (1 + 2) a frakcia polyméru z prvého stupňa (W_1) a frakcia polyméru z druhého stupňa (W_2) zodpovedá nasledujúcim rovniciam (2) a (3):

$$\log MI (1+2) = W_1 \log MI (1) + W_2 \log MI (2) \quad (2)$$

$$W_1 + W_2 = 1,0.$$

V prípade, že hodnota $\log \frac{MI(1)}{MI(2)} < 2$, má výsledný polymér nevýhodné vlastnosti, pokiaľ ide o odolnosť proti nárazu pri nižšej teplote, predĺženie pri pretrhnutí, pevnosť v ohybe a podobne. Okrem toho sa v tomto prípade tvorí veľké množstvo polyméru, rozpustného v polymerizačnom rozpúšťadle, a hospodárnosť postupu je teda znížená.

V prípade, že hodnota $\log \frac{MI(1)}{MI(2)} > 5$, je nemožné, úplne zabrániť tvorbe FE („rybie očka“) vo výslednom polyméri, polymér má zhoršený vzhľad a je málo odolný pri náraze za nižších teplôt.

Je teda zrejmé, že spôsobom podľa vynálezu je možné dosiahnuť oveľa lepšie výsledky než použitím známych postupov, a to najmä použitím zvláštnych polymerizačných podmienok a špecifických prísad. Spôsob podľa vynálezu bude podrobnejšie opísaný v prípadoch, na ktoré však nemá byť obmedzený.

V príkladoch boli použité nasledujúce meracie metódy:
- MI: stanovenie podľa normy ASTM D-1238 (g/min),

- 230 °C, zaťaženie 2,16 kg,
- obsah etylénu: udáva sa v % hmotnostných podľa výsledku absorpčného spektra v infračervenom svetle,
 - pomer množstva, polymerizovaného v prvom stupni i), k množstvu v druhom stupni ii). Kopolyméry, ktoré mali rôzny pomer etylén/propylén, boli pripravené vopred a v infračervenom svetle bola pripravená kalibračná krivka s použitím štandardných vzoriek uvedených vzoriek kopolymérov, takže potom bolo možné odpočítať z krivky pomer v % hmotnostných oboch uvedených zložiek, vzťahnuté na celkovú hmotnosť výsledného polyméru,
 - účinnosť katalyzátora v druhom stupni ii): účinnosť v prípade, kedy neboli pridaný žiadny glykoléter, bola považovaná za 100 %.
 - FR: Metódou podľa Chissa bol stanovený počet „rybích očíek“ na plochu 1000 cm².
 - Modul v ohybe: podľa normy JIS K6758 Pa.
 - Pevnosť v ťahu: podľa normy JIS K6758 Pa.
 - Predĺženie pri pretrhnutí: podľa normy JIS K6758 (%).
 - Pevnosť pri náraze: Izod (II) podľa normy JIS K6758 kp cm/cm.
 - Pevnosť pri náraze: Du Pont (Di): metódou podľa Chissa kp/cm.
- Pri použití Du Pontovho zariadenia pri teplote -20 °C sa použije na náraz pologuľa s polomerom 6,3 mm, ktorá sa uvedie do styku s odliatou časťou polyméru s rozmermi 50 x 50 x 2 mm, potom sa vytvorí náraz pádom z výšky 1 m a je potrebné nájsť hodnotu, pri ktorej dôjde k zlomeniu dosky v 50 %.
- Pevnosť v ohybe: spôsobom podľa Chissa.
- Skúšobná vzorka tvaru tyčinky bola ohnutá a bol odhadovaný uhol, pri ktorom dôjde k prasknutiu činky.
- ☉ : Aj keď je vzorka ohnutá na 180°, nedôjde k prasknutiu.
- : Pri ohnutí na 180° dôjde k prasknutiu.
- △ : Pri styku oboch koncov k prasknutiu nedôjde, ale pri ohnutí na 180° k prasknutiu dôjde.
- x : k prasknutiu dôjde skôr, než dôjde k styku oboch koncov pri ohýbaní.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Na pripojenom výkrese je znázornené zariadenie, použité na praktické uskutočnenie polymerizácie podľa vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

1. Príprava katalyzátora

6 litrov n-hexánu, 5,0 molov dietylalumíniummochloridu (DEAC) a 12,0 molov diizoamyléteru sa zmieša na 5 minút pri teplote 25 °C a potom sa reakčná zmes nechá reagovať pri rovnakej teplote 5 minút, čím sa získa reakčná kvapalina I) (molárny pomer diizoamyléteru/DEAC je 2,4). Potom sa privádza 40 molov

chloridu titaničitého do reaktora, vybaveného miešadlom a premytého dusíkom a materiál sa zahrieva na 35 °C, potom sa po kvapkách pridá v priebehu 180 minút všetko množstvo uvedenej reakčnej kvapaliny I), potom sa zmes nechá stáť 30 minút pri rovnakej teplote, potom sa teplota zvýši na 75 °C, zmes sa nechá ešte hodinu reagovať, potom sa ochladí na teplotu miestnosti, supernatant sa oddelí a 4-krát sa pridá 30 litrov n-hexánu, ktorý sa potom odstráni zliatím, čím sa získa 1,9 kg výsledného produktu II).

Všetko množstvo tohto tuhého produktu II) sa uvedie do suspenzie v 30 litroch n-hexánu a k výslednej suspenzii sa pridá 1,6 kg diizoamyléteru a 3,5 kg chloridu titaničitého v priebehu 5 minút pri teplote miestnosti 20 °C, potom sa zmes nechá 1 hodinu reagovať pri teplote 65 °C, potom sa reakčná zmes ochladí na teplotu miestnosti 20 °C po dovŕšení reakcie, supernatant sa odstráni zliatím, 5-krát sa pridá 30 litrov n-hexánu, zmes sa vždy mieša 15 minút, potom sa nechá usadiť a supernatant sa odstráni, výsledný produkt sa usuší pri zníženom tlaku, čím sa získa tuhý produkt III).

2. Úprava katalyzátora

Do tanku s objemom 50 litrov sa vloží 40 litrov n-hexánu, 850 g dietylalumíniumchloridu, 360 g uvedeného tuhého produktu a 3,8 g metyl-p-toluylátu, potom sa privádza plynňý propylén 2 hodiny rýchlosťou 180 g/hodinu pri teplote 30 °C za stáleho miešania.

3. Polymerizácia

Polymerizácia sa vykonáva v zariadení, ktoré je znázornené na pripojenom výkrese.

Do polymerizačnej nádoby s objemom 150 l sa kontinuálne privádza propylén rýchlosťou 14 l/h, n-hexán rýchlosťou 26 l/h a suspenzia katalyzátora rýchlosťou 160 ml/h, tlak v polymerizačnej nádobe je 0,08 MPa, teplota 70 °C, presná úprava tlaku sa uskutočňuje zmenami množstva privádzanej suspenzie katalyzátora. Do polymerizačnej nádoby 2 sa privádza propylén rýchlosťou 6 l/h pod tlakom 0,08 MPa pri teplote 70 °C, jemnú úpravu je opäť možné uskutočniť množstvom privádzaného propylénu. Súčasne sa privádza vodík tak, aby jeho koncentrácia v pokojovej fáze bola rovnaká v polymerizačnej nádobe 1 a v polymerizačnej nádobe 2, ako je zrejme z tabuľky 1, analytické hodnoty sa sledujú plynovou chromatografiou. Suspenzia, ktorá sa odvádza z polymerizačnej nádoby 2, sa privádza do nádoby 3, v ktorej dochádza k zníženiu tlaku, vykonávaného na reakčnú zmes.

Teplota v nádobe 3 sa upraví na 70 °C a tlak na 49 kPa, potom sa pridá glykoléter tak, ako je uvedené v tabuľke. Suspenzia z nádoby 3 sa privádza do polymerizačnej nádoby 4.

Do polymerizačnej nádoby 4 sa privádza etylén rýchlosťou 1,4 kg/h pri teplote 60 °C a okrem toho propylén a vodík tak, aby zloženie plynov v plynnej fáze polymerizačnej nádoby 4, t. t. molárny pomer etylén/(etylén + propylén) = 0,35, koncentrácia vodíka v plynnej fáze má hodnotu uvedenú v tabuľke 1.

Suspenzia, ktorá sa odvádza z polymerizačnej nádoby

by 5, v ktorej dochádza k poklesu tlaku, potom sa katalyzátor deaktivuje metanolom, premyje sa vodou, oddelí sa a usuší, čím sa získa približne 8 kg práškoveho produktu za hodinu.

V priebehu postupu sa odoberá v nádobách 3 a 5 kal a analyzuje sa spolu s práškovitým produktom.

4) Granulačný postup

K 8 kg práškoveho produktu, získaného uvedeným spôsobom sa pridá 0,008 kg tepelného stabilizátora typu fenolu a 0,008 kg stearanu vápenatého, zmes sa premieša v miešacom zariadení s vysokými otáčkami (Henschel mixer) pri teplote miestnosti 2 minúty a výsledná zmes sa granuluje vytlačovaním s otvorom skrutky s priemerom 40 mm.

5) Výroba odlievajúcich produktov

Granulovaný produkt, získaný v stupni 4) sa odlieva vo vstrekovacom zariadení pri teplote roztavenej živice 230 °C a pri odlievacej teplote 50 °C, čím sa pripraví skúšobné vzorky podľa noriem JIS, ktoré sa potom podrobí dozrievaniu pri vlhkosti 50 % a pri teplote 23 °C počas 72 hodín, potom sa merajú ich fyzikálne vlastnosti, ktoré sú uvedené v tabuľke.

6) Meranie počtu „rybích očiek“ (FE)

Granulovaný produkt sa spracuje na film s hrúbkou 30 µm v zariadení Yamaguchi Seisakusho Company (šírka 30 cm), forma tvaru T, potom sa meria počet cudzorodých materiálov s priemerom väčším než 0,1 mm počítačom Yasukawa Denki Company. Meraná oblasť filmu bola 30 000 cm², získaná veľičina bola prepočítaná na hodnotu pre plochu 1000 cm². Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Porovnávací príklad 1

Bol opakovaný spôsob podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že do nádoby 3 nebol pridaný žiadny dietylenglykoldimetyléter.

Príklady 2 až 4

Bol opakovaný spôsob podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že bolo menené množstvo dietylenglykoldimetyléteru, pridávaného do nádoby 3. Výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 a 2.

Porovnávacie príklady 2 a 3

Bol opakovaný spôsob podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že bolo menené množstvo dietylenglykoldimetyléteru v nádobe 3. Výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 a 2.

V prípade, že sa nepridá žiadny dietylenglykoldimetyléter alebo sa pridá množstvo nižšie než je uvedené vyššie, nedôjde k zabráneniu tvorby „rybích očiek“. Vzhľad výsledného produktu je nerovnomerný a výsledné

5 produkty majú menšie predĺženie pri pretrhnutí, menšiu pevnosť v ohybe a nižšiu nárazovú pevnosť.

10 Ďalej, v prípade porovnávacieho príkladu 3 bola účinnosť katalyzátora v stupni ii) znížená a k polymerizačnej reakcii takmer nedochádzalo, preto bol postup zastavený.

Príklady 5 a 6 a

porovnávacie príklady 4 a 5

15 Bol opakovaný spôsob podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že bola menená koncentrácia vodíka v plynnej fáze v druhom polymerizačnom stupni ii). V prípade, že hodnota MI v polymerizačnom stupni ii) je nižšia než je uvedené, zväčší sa počet „rybích očiek“ a zníži sa nárazová pevnosť, zatiaľ čo v prípade, že hodnota MI je vyššia, má výsledný polymér nevýhodné vlastnosti v tom zmysle, že sa tvorí vo väčšom množstve rozpustný polymér.

Porovnávacie príklady 6 a 7

25 Bol opakovaný spôsob podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že glykoléter nebol pridaný po uskutočnení prvého stupňa i) a súčasne bola menená koncentrácia vodíka v plynnej fáze v druhom polymerizačnom stupni ii) tak, ako je uvedené v tabuľkách. V prípade, že sa zvýši MI v polymerizačnom stupni ii), je možné znížiť počet FE aj v tom prípade, že sa glykoléter nepridáva, ale v tomto prípade sa tvorí väčšie množstvo rozpustného polyméru, zhorší sa predĺženie pri pretrhnutí, zníži sa pevnosť v ohybe a podobne.

Príklady 7 až 15

35 Opakuje sa postup podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa mení typ a množstvo glykoléteri podľa tabuliek.

Porovnávacie príklady 8 až 20

45 Bol opakovaný spôsob podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že glykoléter bol nahradený zlúčeninami, ktoré sú donormi elektrónov podľa tabuliek. V ktoromkoľvek z týchto príkladov bola účinnosť celého postupu oveľa menej výhodná v porovnaní s použitím glykoléteri podľa vynálezu.

Porovnávací príklad 21

50 Bol opakovaný spôsob podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že v prvom stupni i) bola použitá len jedna polymerizačná nádoba. V tomto prípade aj pri pridaní glykoléteri a aj v prípade, že MI v polymerizačnom stupni ii) patrí do uvedeného rozmedzia je zábrana FE nedostatočná.

Príklady 16 až 18

60 V postupe podľa príkladu 1 bol zmenený pomer etylén/(etylén + propylén) = 0,35 v plynnej fáze nádoby 3 hodnotami 0,45, 0,20 a 0,15 a množstvo etylénu bolo 1,6 kg, 1,2 kg alebo 10 kg.

Tabuľka 1
Výsledky rôznych podmienok polymerizácie
Príklad 1 Porovnávaci príklad 2 Príklad 3 Príklad 4 Porovnávaci príklad 2 príklad 3 príklad 1

<u>Polymerizácia (i)</u>									
mol % v plynnej fáze	3,5	->	->	->	->	->	->	->	->
MI (1) g/10 min	15,7	14,8	14,5	16,4	14,7	14,7	14,7	15,2	15,2
<u>Separátor (1)</u>									
glykoléter (GE)	a	-	a	->	->	->	->	->	->
mol pomer Ti v GE/katalyzátor	0,3	0	0,05	0,1	0,6	1,5	0,005	0,005	0,005
<u>Polymerizácia (ii)</u>									
mol % H ₂ v plynnej fáze	3,0	->	->	->	->	->	->	->	->
MI (2) g/10 min	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,007	0,007
<u>Polymerizačný pomer (hmotn.)</u>									
Polymerizácia (i)	79	80	79	79	82	78	78	78	78
Polymerizácia (ii)	21	20	21	21	18	22	22	22	22
<u>Práškový produkt</u>									
MI	2,9	3,1	2,9	3,0	3,5	2,8	2,8	2,8	2,8
obsah etylénu (% hmotn.)	12,1	11,8	12,3	12,0	11,5	12,2	12,2	12,2	12,2
log MI (1)	3,5	3,4	3,4	3,5	3,5	3,3	3,3	3,3	3,3
log MI (2)	3,8	3,6	3,9	3,8	3,5	4,0	4,0	4,0	4,0
rozpustný polymér %									
účinnosť polymerizácie (ii) %	60	100	70	65	40	10	90	90	90

Tabuľka 1 - pokračovanie

Príklad 5 Príklad 6 Porovnávací Porovnávací Porovnávací						
príklad 4 príklad 5 príklad 6 príklad 7						
<u>Polymerizácia (i)</u>						
mol % v plynnej fáze	4,5	2,5	6,8	2,5	2,3	1,8
MI (1) g/10 min	22,5	8,4	43	8,1	7,4	5,0
<u>Separátor (1)</u>						
glykoléter (GE)	a	->	->	->	-	-
mol pomer Ti v	0,3	->	->	->	0	0
GE/katalyzátor						
<u>Polymerizácia (ii)</u>						
mol % H ₂ v plynnej fáze	2,5	4,0	1,5	10,0	->	17,0
MI (2) g/10 min	0,001	0,03	0,001	0,1	0,1	0,5
<u>Polymerizačný pomer (hmotn.)</u>						
Polymerizácia (i)	80	81	78	81	82	82
Polymerizácia (ii)	20	19	22	19	18	18
<u>Práškový produkt</u>						
MI	3,0	2,9	2,5	3,5	3,4	3,3
obsah etylénu (% hmotn.)	12,5	12,0	12,3	11,8	12,0	11,8
MI (1)	4,4	2,4	5,6	1,9	1,9	1,0
log						
MI (2)						
rozpustný polymér %	3,4	4,3	3,3	6,2	5,8	7,9
účinnosť polymerizácie (ii) %	70	70	70	70	100	100

Tabuľka 1 - pokračovanie

	Príklad 7	Príklad 8	Príklad 9	Príklad 10	Príklad 11	Príklad 12
<u>Polymerizácia (i)</u>						
mol % v plynnej fáze MI (1) g/10 min	3,5 13,2	-> 11,9	-> 12,0	-> 11,9	-> 13,3	-> 13,4
<u>Separátor (1)</u>						
glykoléter (GE)	b	->	c	->	d	e
mol pomer Ti v GE/katalyzátor	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,3
<u>Polymerizácia (ii)</u>						
mol % H ₂ v plynnej fáze MI (2) g/10 min	3,0 0,008	-> 0,007	-> 0,007	-> 0,006	-> 0,008	-> 0,007
<u>Polymerizačný pomer (hmotn.)</u>						
Polymerizácia (i)	80	81	81	82	80	81
Polymerizácia (ii)	20	19	19	18	20	19
<u>Práškový produkt</u>						
MI	3,0	2,9	3,2	3,0	3,1	3,2
obsah etylénu (% hmotn.)	12,1	12,2	11,8	11,8	12,0	11,7
log MI (1)	3,2	3,2	3,2	3,3	3,2	3,3
MI (2)						
rozpuštný polymér %	3,5	3,4	3,6	3,8	3,2	3,5
účinnosť polymerizácie (ii) %	65	50	65	50	60	55

Tabuľka 1 - pokračovanie

Príklad 13 Príklad 14 Príklad 15 Porovnávací Porovnávací príklad 8 príklad 9 príklad 10									
<u>Polymerizácia (i)</u>									
mol % v plynnej fáze	0,008	0,007	0,008	3,5	->	->			
MI (1) g/10 min	13,9	13,1	13,0	13,6	11,9	14,3			
<u>Separátor (1)</u>									
glykoléter (GE)	f	g	h	i	->	j			
mol pomer Ti v GE/katalyzátor	0,5	0,5	0,6	0,2	0,6	1,5			
<u>Polymerizácia (ii)</u>									
mol % H ₂ v plynnej fáze	->	->	->	3,0	->	->			
MI (2) g/10 min	0,008	0,007	0,008	0,007	0,008	0,006			
<u>Polymerizačný pomer (hmotn.)</u>									
Polymerizácia (i)	79	80	81	80	82	79			
Polymerizácia (ii)	21	20	19	20	18	21			
<u>Práškový produkt</u>									
MI	2,9	2,9	3,2	3,0	3,2	2,8			
obsah etylénu (% hmotn.)	12,3	11,8	12,0	12,1	11,8	12,1			
MI (1)	2,9	2,9	3,2	3,3	3,2	3,4			
MI (2)	3,7	3,9	3,7	3,6	3,5	3,4			
rozpustný polymér %									
účinnosť polymerizácie (ii) %	65	65	60	70	55	70			

Tabuľka 1 - pokračovanie

Porovnávacie Porovnávacie Porovnávacie Porovnávacie Porovnávacie									
príklad 10 príklad 11 príklad 12 príklad 13 príklad 14 príklad 15									
<u>Polymerizácia (i)</u>									
mol % v plynnej fáze	->	->	->	->	->	->	->	->	->
MI (1) g/10 min	14,3	12,3	13,7	12,4	13,6	12,9			
<u>Separátor (1)</u>									
glykoléter (GE)	j	->	k	l	m	n			
mol pomer Ti v GE/katalyzátor	1,5	3,0	3,0	4,0	0,7	0,3			
<u>Polymerizácia (ii)</u>									
mol % H ₂ v plynnej fáze	->	->	->	->	->	->	->	->	->
MI (2) g/10 min	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006	0,006			
<u>Polymerizačný pomer (hmotn.)</u>									
Polymerizácia (i)	79	82	78	81	80	81			
Polymerizácia (ii)	21	18	22	19	20	19			
<u>Práškový produkt</u>									
MI	2,8	3,2	2,5	3,0	2,9	3,0			
obsah etylénu (% hmotn.)	12,1	11,7	12,3	11,9	12,2	11,9			
log MI (1)	3,4	3,2	3,4	3,2	3,4	3,3			
log MI (2)									
rozpuštný polymér %	3,4	3,7	4,2	4,0	3,5	3,4			
účinnosť polymerizácie (ii) %	70	50	65	65	70	55			

Tabuľka 1 - pokračovanie

Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci příklad 16 příklad 17 příklad 18 příklad 19 příklad 20 příklad 21 16 17 18											
<u>Polymerizácia (i)</u>											
mol % v plynnej fáze	3,5	->	->	->	->	->	->	->	->	->	->
MI (1) g/10 min	12,9	13,2	14,3	13,9	12,7	12,9	12,4	12,7	12,2		
<u>Separátor (1)</u>											
glykoléter (GE)	o	p	q	r	s	a	a	->	->		
mol pomer Ti v GE/katalyzátor	0,3	2,0	4,0	1,5	1,0	0,6	0,3	->	->		
<u>Polymerizácia (ii)</u>											
mol % H ₂ v plynnej fáze	3,0	->	->	->	->	->	4,0	2,5	2,0		
MI (2) g/10 min	0,007	0,008	0,006	0,008	0,007	0,006	0,005	0,006	0,008		
<u>Polymerizačný pomer (hmotn.)</u>											
Polymerizácia (i)	81	80	79	78	82	81	81	82	83		
Polymerizácia (ii)	19	20	21	22	18	19	19	18	17		
<u>Práškový produkt</u>											
MI	3,1	3,0	2,8	2,7	3,3	3,0	2,8	3,2	3,5		
obsah etylénu (% hmotn.)	12,1	12,3	12,3	12,4	11,7	12,1	14,2	10,1	8,4		
log MI (1)	3,3	3,2	3,4	3,2	3,3	3,3	3,4	3,3	3,2		
MI (2)											
rozpustný polymér %	3,3	4,2	4,5	3,9	4,1	4,5	3,0	4,5	4,2		
účinnosť polymerizácie (ii) %	55	65	70	65	60	40	60	60	60		

Tabuľka 2

Fyzikálne vlastnosti polymérov

	Príklad 1	Porovnávací príklad 1	Príklad 2	Príklad 3	Príklad 4	Porovnávací príklad 2	Porovnávací príklad 3
MI (pelety) g/10 min	2,8	2,9	2,8	2,8	3,3	-	2,7
FE počet/1000 cm ²	15	>1000	40	25	2	-	280
DI -20 °C kp.cm	250	12	220	240	300	-	35
II 23 °C kpcm/cm	25	17	24	25	23	-	20
-20 °C	9,3	8,6	9,1	9,5	9,3	-	8,8
Modul v ohybe MPa	1100	1120	1050	1100	1140	-	1120
Pevnosť v ťahu MPa	28,0	28,5	28,4	28,1	28,8	-	28,2
Predĺženie pri pretrhnutí %	>400	250	>400	>400	>400	-	320
Pevnosť v ohybe podľa Chissa	○	○	○	○	○	○	○

Tabuľka 2 - pokračovanie

	Príklad 5	Príklad 6	Porovnávací príklad 4	Porovnávací príklad 5	Porovnávací príklad 6	Porovnávací príklad 7
MI (pelety) g/10 min	2,8	2,7	2,3	3,3	3,3	3,1
FE počet/1000 cm ²	45	5	88	0	186	50
DI -20 °C kp.cm	200	280	140	280	40	220
DI 23 °C kpcm/cm -20 °C	26 9,2	24 9,0	26 9,3	18,7 8,8	18,5 8,7	17,5 8,7
Modul v ohybe MPa	1050	1030	1100	1170	1160	1140
Pevnosť v ťahu MPa	27,8	28,9	27,6	28,2	28,4	28,8
Predĺženie pri pretrhnutí %	>400	>400	>400	>400	300	350
Pevnosť v ohybe podľa Chissa	○	○	○	○	○	○

Tabuľka 2 - pokračovanie

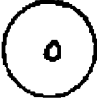
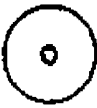
	Príklad 7	Príklad 8	Príklad 9	Príklad 10	Príklad 11	Príklad 12	Príklad 13	Príklad 14	Príklad 15
MI (pelety) g/10 min	2,9	2,8	3,0	2,8	3,1	2,7	2,7	2,9	3,0
FE počet/1000 cm ²	25	16	31	18	35	32	24	27	21
DI -20 °C kp.cm	240	240	220	240	230	200	240	250	240
DI 23 °C kpcm/cm	24,2	25,2	23,4	23,2	24,6	22,5	25,6	23,5	24,7
-20 °C	9,1	9,3	9,0	8,8	9,0	8,8	9,2	9,1	9,4
Modul v ohybe MPa	1100	1130	1170	1140	1150	1160	1120	1110	1130
Pevnosť v ťahu MPa	27,8	28,1	27,7	28,0	28,5	28,2	28,4	28,1	27,6
Predĺženie pri pretrhnutí %	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400
Pevnosť v ohybe podľa Chissa									

Tabuľka 2 - pokračovanie

Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací
 príklad 8 príklad 9 príklad 10 príklad 11 príklad 12 príklad 13 príklad 14 príklad 15

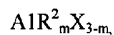
MI (peľety) g/10 min	2,9	3,0	2,9	3,1	2,5	2,9	2,7	3,0
FE počet/1000 cm ²	380	150	>1000	>1000	440	210	630	>1000
DI -20 °C kp.cm	40	120	30	25	65	100	45	20
DI 23 °C kp.cm/cm	24,2	22,5	23,5	21,1	25,4	23,6	24,4	21,4
-20 °C	9,0	8,8	9,2	8,5	9,1	9,0	9,2	8,7
Modul v ohybe MPa	1150	1180	1140	1200	1100	1160	1150	1160
Pevnosť v ťahu MPa	27,8	28,5	27,7	28,7	27,5	28,2	28,0	28,6
Predĺženie pri pretrhnutí %	>400	>400	300	350	350	350	350	300
Pevnosť v ohybe podľa Chissa								

Tabuľka 2 - pokračovanie

Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací Porovnávací											
príklad 16 príklad 17 príklad 18 príklad 19 príklad 20 príklad 21 príklad 16 príklad 17 príklad 18 príklad 19 príklad 20 príklad 21											
MI (pelety) g/10 min	2,9	2,9	2,9	2,5	3,2	2,8	2,7	3,0	3,3		
FE počet/1000 cm ²	1000	1000	1000	280	210	160	52	8	2		
DI -20 °C kp.cm	35	30	20	80	80	85	210	280	260		
II 23 °C kpcm/cm	23,5	22,8	24,1	25,7	20,1	24,1	21,5	27,5	26,4		
-20 °C	8,6	8,7	9,0	9,1	8,5	9,1	9,5	9,3	8,9		
Modul v ohybe MPa	1140	1100	1110	1090	1170	1150	1210	1220	1200		
Pevnosť v ťahu MPa	28,2	27,8	27,4	27,3	28,6	28,0	28,7	28,5	28,9		
Predĺženie pri pretrhnutí %	350	350	400	>400	>400	>400	>400	>400	>400		
Pevnosť v ohybe podľa Chissa											

PATENTOVÉ NÁROKY

Kontinuálny spôsob výroby blokového kopolyméru propylénu a etylénu v niekoľkostupňovom postupe s použitím aspoň dvoch polymerizačných nádob v sérii v prvom stupni a aspoň jednej polymerizačnej nádoby v druhom stupni a s použitím katalyzátora na riadenie stereoregularity výsledného polyméru, pozostávajúceho z A) tuhej zložky katalyzátora s obsahom titánu, ktorá sa nechá reagovať s B) organohinitou zlúčeninou, všeobecného vzorca



kde

R^2 znamená uhlíkovitý zvyšok s 1 až 20 atómami uhlíka,

X znamená atóm halogénu a

m má hodnotu $3 \geq m > 1,5$,

pričom reakcia zložky A a B sa uskutočňuje v inertnom rozpúšťadle v propyléne ako v rozpúšťadle, v y z n a -
 č u j ú c i s a t ý m , že sa v prvom stupni kontinuálne vykonáva polymerizačný postup, v ktorom dochádza k polymerizácii propylénu tak, že sa privádza etylén a propylén v pomere etylén/(etylén + propylén) do 0,03 % molárnych, za vzniku 60 až 95 % hmotnostných výsledného polyméru, potom sa v druhom stupni kontinuálne vykonáva polymerizačný postup, v ktorom sa privádza etylén k polymerizačnej reakčnej zmesi, získanej v prvom stupni a súčasne sa privádza glykoléter C, pričom pomer množstva glykolov k atómov titánu v stereoregulárnom katalyzátore A je 0,01 až 1,0 mol/atóm a postupne sa privádzajú monoméry, pozostávajúce z etylénu a propylénu pri molárnom pomere etylén/(etylén + propylén) 0,1 až 1,0 k polymerizačnej reakčnej zmesi, s pridaným glykoléterom (C).

1 výkres

