

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.06.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.06.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/01115471**
(33) Země priority: **EP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č: 6/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/007081**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2003/002625**

(21) Číslo dokumentu:

2003-3535

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷:
C 08 F 297/08
C 08 F 210/06

(71) Přihlašovatel:

BOREALIS TECHNOLOGY OY, Porvoo, FI

(72) Původce:

Jääskeläinen Pirjo, Porvoo, FI
Hafner Norbert, Linz, AT
Pitkänen Päivi, Halkia, FI
Gahleitner Markus, Neuhofen, AT
Tuominen Olli, Helsinki, FI
Töltzsch Wilfried, Marchtrenk, AT

(74) Zástupce:

Dvořáková Martina Mgr., Mendlovo nám. 1a, Brno,
60300

(54) Název přihlášky vynálezu:

Náhodný kopolymer propylenu a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby náhodného propylenového kopolymeru zahrnujícího polymerizaci propylenu s komonomerem, kde uvedeným komonomerem je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, v přítomnosti katalyzátoru ve vícefázovém způsobu zahrnujícím polymerizaci propylenu s komonomerem v první reakční zóně zahrnující nejméně jeden suspenzní reaktor pro získání prvního polymeračního produktu, přenos prvního produktu do druhé reakční zóny zahrnující nejméně jeden reaktor s plynnou fází a pokračováním polymerizace propylenu s komonomerem v tomto reaktoru s plynnou fází v přítomnosti uvedeného prvního polymerizačního produktu, kde teplota v reaktoru s plynnou fází je nejméně o 10 °C vyšší než v suspenzním reaktoru; a polymeru získatelného tímto způsobem. Dále se řešení týká náhodného propylenového kopolymeru připraveného kopolymerací propylenu s komonomerem, kde distribuce komonomeru stanovená podle TREF metody je nultimodální, s výhodou bimodální, náhodného propylenového kopolymeru mající eluční interval stanovený podle TREF metody 50 °C, nebo více, propylenového náhodného kopolymeru připraveného kopolymerací propylenu s komonomerem, kde tento náhodný kopolymer je unimodální polymer.

CZ 2003 - 3535 A3

Náhodný kopolymer propylenů a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká náhodného propylenového kopolymeru připraveného kopolymerizací propylenů s komonomerem, kdy komonomerem je ethylen, nebo α -olefin obsahující alespoň čtyři uhlíkové atomy, hlavně však ethylen, a způsob výroby tohoto kopolymeru.

Náhodné propylenové kopolymery, zvláště s ethylenem jako komonomerem, mají široké použití například pro přípravu polymerních filmů, výrobků získávaných vyfukováním, nebo vstřikováním, vláken a trubek. Z těchto použití je nejdůležitější výroba filmů. Takový film může být například použit jako obalový materiál například pro balení potravin.

V hlavních rysech je při přípravě náhodného propylenového kopolymeru propylen kopolymerizován s α -olefinem v suspenzní nebo plynné fázi polymerizační reakce v přítomnosti vhodného katalyzátoru. Množství koponomomeru obvykle nepřekračuje 10 mol.% celkového polymeru.

Při přípravě takového náhodného kopolymeru je žádoucí, aby byl komonomer ve finálním polymeru rozptýlen náhodně tj., že jednotky komonomeru netvoří bloky obsahující pouze tento komonomer, ale namísto toho jsou pravidelně rozptýleny jako jednotlivé jednotky mezi propylenovými bloky, které přirozeně tvoří polymerní řetězec.

Dosavadní stav techniky

Běžné způsoby výroby náhodných propylenových kopolymerů obvykle umožňují pouze výrobu kopolymerů s předem určenou distribucí komonomerů. Tato distribuce může být řízena pouze omezeně nastavením teploty způsobu.

Je však známo, že důležité vlastnosti kopolymeru jako je transparentnost filmu obsahující kopolymer, nebo podíl rozpustný v xylenu jsou významně ovlivněny distribucí komonomeru.

Bylo také zjištěno, že propylenové náhodné kopolymery vyráběné běžnými způsoby koncentrují komonomery v krátkých polymerních řetězcích. To má negativní dopad na vlastnosti polymerního materiálu a zvyšuje nežádoucí, v xylenu rozpustný podíl.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je proto způsob výroby náhodného propylenového kopolymery, který umožňuje nastavit distribuci komonomery v širokém rozmezí a tak získat náhodný kopolymerní materiál, jehož vlastnosti mohou být jemně nastaveny žádoucí distribucí komonomery.

Dalším předmětem vynálezu je poskytnout způsob výroby náhodných propylenových kopolymerů se sníženým podílem rozpustným v xylenu.

Vynález je založen na zjištění, že výše zmíněné záměry mohou být dosaženy vícefázovým způsobem výroby náhodných propylenových kopolymerů, který zahrnuje nejméně dvě reakční zóny, kde je kopolymerace propylenu a kopolymeru prováděna postupně, a kde tyto reakční zóny pracují při různých teplotách.

Vynález tedy přináší způsob výroby propylenového náhodného kopolymeru, který zahrnuje polymerizaci propylenu s komonomerem, kde tímto komonomerem je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, v přítomnosti katalyzátoru ve vícefázovém způsobu zahrnujícím polymerizaci propylenu s komonomerem v první reakční zóně zahrnující nejméně jeden suspenzní reaktor za získání prvního polymeračního produktu, přenos prvního produktu do druhé reakční zóny zahrnující nejméně jeden reaktor s plynnou fází a pokračováním polymerizace propylenu s komonomerem v tomto reaktoru s plynnou fází v přítomnosti uvedeného prvního polymerizačního produktu, kde teplota v reaktoru s plynnou fází je nejméně o 10 °C vyšší než v suspenzním reaktoru.

Způsobem podle vynálezu je možno vyrobit propylenové náhodné kopolymery s žádanou distribucí ethylenu a tedy jemně vyladěnými vlastnostmi vzniklého polymeru. Způsobem podle vynálezu mohou být tedy vlastnosti polymeru přizpůsobeny podle žádané aplikace, takže polymery mají výborné vlastnosti pro mnoho typů použití. Například je možné způsobem podle vynálezu získat náhodný propylenový kopolymer s velmi úzkou distribucí komonomery a na druhou stranu je možno získat polymer s velmi širokou multi- nebo bimodální distribucí komonomery, která je vhodná například pro použití při výrobě filmu.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je, že vlivem řízené distribuce komonomery se obvykle získá polymer s nízkým podílem rozpustným v xylenu (XS). Jsou tak odstraněny problémy, které by mohly být způsobeny vyšším XS. Navíc i v případě polymerů s dosti vysokým XS podílem nemá tento XS podíl negativní vliv díky výhodné distribuci komonomery.

Například u nejdůležitějšího použití náhodných propylenových kopolymerů, u filmů, poskytuje způsob podle vynálezu kopolymery s nízkou svařovací teplotou SIT, dobrými optickými

vlastnostmi jako je dobrá transparentnost a vysoký lesk, vysokou mechanickou pevností a vysokou jemností filmu.

Je také možné způsobem podle vynálezu jemně vyladit a tedy optimalizovat vlastnosti produkovaného náhodného kopolymeru vzhledem k dalším aplikacím jako je tvarování vyfukováním, vstřikováním, vlákna a trubky. Například pro tvarování vyfukováním a vstřikováním mají výrobky z polymeru vyrobeného způsobem podle vynálezu dobré optické vlastnosti, lesk a vysokou mechanickou pevnost. Dále je možno pozorovat menší problémy z chutí a zápachem.

Dále je výhodou vynálezu, že způsobem podle vynálezu může být produkován polymer mající vysoký obsah komonomeru, především ethylenu, který při použití ve výrobě filmu nevede ke kvetení filmu a tedy poskytuje dobré a stálé optické vlastnosti, zvláště transparentnost filmu.

Ve způsobu podle vynálezu je teplota v reaktoru s plynnou fází nejméně o 10 °C, výhodně o nejméně 15 °C vyšší než v suspenzním reaktoru.

Ve způsobu podle vynálezu může být obsah komonomeru v produktu reaktoru s plynnou fází vyšší, rovný, nebo vyšší, než v produktu suspenzního reaktoru.

Vlivem vícefázové povahy způsobu podle vynálezu jsou samozřejmě oba produkty po svém vzniku neoddělitelně navzájem smíchány. Vlastnosti produktu připraveného v reaktoru s plynnou fází jako je obsah ethylenu mohou být přesto nastaveny, jsou-li vzaty do úvahy odpovídající hodnoty pro produkt suspenzního reaktoru a výsledného polymeru a vezmeme-li do úvahy rozdělení výroby.

Toto výhodné provedení způsobu podle vynálezu dále zvyšuje flexibilitu způsobu vzhledem k nastavení distribuce komonomeru a tedy jemného vyladění vlastností produkovaného polymeru.

S výhodou je obsah komonomeru v produktu připraveném v reaktoru s plynnou fází alespoň o 0,5 hmotn. % , výhodněji nejméně o 1 hmotn.% vyšší než u produktu suspenzního reaktoru.

Dále je výhodné, aby komonomer použitý v způsobu podle vynálezu a tedy obsažený v polymeru podle vynálezu byl ethylen. Propylen-ethylen náhodné kopolymery jsou zvláště vhodné pro aplikace uvedené výše.

U způsobu podle vynálezu je dále výhodné, aby se obsah ethylenu v produktu suspenzního reaktoru pohyboval v rozmezí 2 až 6 hmotn.%, výhodněji 2 až 4 hmotn.%.

Dále je výhodné, že obsah ethylenu v produktu reaktoru s plynnou fází se pohybuje v rozmezí 2 až 6 hmotn.%, výhodněji 2 až 4 hmotn.% .

„Suspendní reaktor“ představuje jakýkoli reaktor jako je průtokový, nebo vsádkový míchaný reaktor, nebo smyčkový reaktor pracující v objemu, nebo se suspenzí, včetně superkritických podmínek, kdy se polymer tvoří ve formě částíček.

Je výhodné, aby ve způsobu podle vynálezu byl suspendní reaktor reaktorem objemovým. „Objemový“ reaktor představuje polymerizaci v reakčním médiu zahrnujícím nejméně 60 hmotn.% monomeru.

Výhodným objemovým reaktorem je smyčkový reaktor.

S výhodou je ve způsobu podle vynálezu teplota v suspendním reaktoru 80 °C, nebo více.

Dále je výhodné, aby ve způsobu podle vynálezu byla teplota v reaktoru s plynnou fází 80 °C, nebo více, výhodněji 85 °C, nebo více.

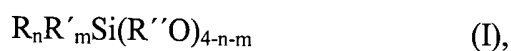
Ve způsobu podle vynálezu je v každém z reaktorů, suspendním reaktoru a reaktoru s plynnou fází, připravována část konečného náhodného propylenového kopolymeru. Rozdělení výroby mezi reaktory může být upraveno podle žádaných vlastností vyráběného kopolymeru.

S výhodou je ve způsobu podle vynálezu výroba rozdělena mezi suspendní reaktor a reaktor s plynnou fází v poměru 30:70 až 70:30, výhodněji 40:60 až 60:40 a nejlépe 45:55 až 55:45.

Jako katalyzátor mohou být ve způsobu podle vynálezu použity všechny druhy katalyzátorů vhodných pro polymerizaci propylenů s ethylenem, nebo α -olefinem jako jsou například Ziegler-Natta a jednomístné katalyzátory. Jsou-li použity jedno-místné katalyzátory, výhodné jsou ty, které jsou popsány ve WO 95/12627 a WO 00/34341.

Výhodné provedení zahrnuje Ziegler-Natta katalytický systém zahrnující katalytickou komponentu (zahrnující také vinylem modifikovanou katalytickou komponentu), ko-katalytickou komponentu a je použit externí elektronový donor. Takové katalytické systémy jsou popsány například v US 5,234,879, WO 92/19653, WO 92/19658 a WO 99/33843 a systémy zahrnující vinylem modifikovanou katalytickou komponentu jsou popsány v WO 99/24478 a WO 99/24479. Obsah těchto dokumentů je zde zahrnut svými odkazy.

Obecně jsou externí donory na silanu založené sloučeniny obecného vzorce (I)



kde

R a R' je stejné, nebo různé a je to lineární, větvená, nebo cyklická alifatická, nebo aromatičká skupina;

R'' je methyl, nebo ethyl;

n je celé číslo od 0 do 3;

m je celé číslo od 0 do 3 a

n+m je v rozmezí 1 až 3.

Alifatické skupiny R a R' mohou být nasycení, nebo nenasycené.

S výhodou je R a R' lineární C₁ až C₁₂ uhlovodík zvolený z methylu, ethylu, propylu, butylu, oktylu a dekanylu. Jako příklady vhodných nasycených větvených C₁-C₈ alkylových skupin mohou být uvedeny: isopropyl, isobutyl, isopentyl, tert-butyl, tert-amyl a neopentyl. Cyklické alifatické skupiny obsahující od 4 do 8 uhlíkových atomů zahrnují například cyklopentyl, cyklohexyl, methylcyklopentyl a cykloheptyl.

Podle vynálezu jsou donory, které mohou být použity, ty, které tvoří relativně silně koordinující donory, které tvoří relativně silné komplexy s katalytickým povrchem, hlavně s povrchem MgCl₂ v přítomnosti alkyl aluminia a TiCl₄.

Obvykle má tento druh donorů strukturu obecného vzorce (II):



kde R''' je větvená alifatická, nebo cyklická, nebo aromatičká skupina a n je 1, nebo 2, s výhodou 2 (Harkonen et al., Macromol. Chem.(192 (1991) 2857-2863).

S výhodou je externí donor zvolen ze skupiny sestávající z dicyklopentyl dimethoxysilanu, diisopropyl dimethoxysilanu, di-isobutyl dimethoxysilanu a di-t-butyl dimethoxysilanu, nejvýhodněji dicyklopentyl dimethoxysilanu (D-donor).

Případně mohou být hlavní fáze polymerizace předcházeny prepolymerizací, při které je připraveno až 10 hmotn.%, s výhodně 0,1 až 10 hmotn.% a nejlépe 0,5 až 5 hmotn.% konečného množství polymeru.

Vynález se dále týká náhodných propylenových kopolymerů, které mohou být získány způsobem podle vynálezu.

Jedno provedení vynálezu přináší náhodný propylenový kopolymer připravený kopolymerací propylenů s komonomerem, kde tento komonomer je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, ke distribuce komonomerů stanovená podle TREF metody je multimodální, s výhodou bimodální.

TREF (eluční frakcionace se zvyšující se teplotou) je obvyklou metodou frakcionace polyolefinů podle jejich rozdílné rozpustnosti. U polypropylenů bylo zjištěno, že TREF fraktogramy kvantitativně odrážejí distribuci isotakticity. Průměrná délka isotaktických řetězců roste téměř lineárně s rostoucí eluční teplotou (P. Ville et al., Polymer 42 (2001) 1953-1967). Výsledky dále ukazují, že TREF nerozděluje polypropylen striktně podle takticity, ale podle nejdelší krystalizovatelné sekvenční v řetězci. Rozpustnost polypropylenových polymerních řetězců je tedy způsobena pouze koncentrací sterických defektů.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že způsob podle vynálezu poskytuje pravidelnější distribuci komonomeru ethylenů v polypropylenů podle vynálezu. Tyto ethylenové komonomery slouží jako sterické defekty a tedy přerušují sekvenční isotaktických propylenových monomerů. Pravidelnější distribuce ethylenových komonomerů tedy znamená pravidelnou distribuci sterických defektů a je tedy možné pomocí způsobu podle vynálezu regulovat distribuci defektů a tedy distribuci isotakticity polypropylenových polymerů.

Tak je možno stanovit distribuci komonomeru a tím pádem jeho modalitu pomocí TREF metody, která je detailně popsána v oddíle příkladů.

Termín „modalita distribuce komonomeru v kopolymeru“ označuje tvar křivky TREF fraktogramu tj. vzhled grafu ukazujícího frakce hmotnosti polymeru jako funkci jejich rozpouštěcí teploty.

Je-li polymer vyráběn ve vícefázovém způsobu např. způsobu podle vynálezu při použití různého obsahu ethylenů v každém z reaktorů, mohou různé frakce polymeru produkované v jednotlivých reaktorech mít rozdílnou distribuci komonomeru, která se může navzájem významně lišit. TREF křivka výsledného polymeru se poté získá jako superpozice TREF křivek různých frakcí polymeru.

Tato křivka může mít například dvě, nebo více různých maxim, maximum a jedno, nebo více ramének, nebo může být přinejmenším rozšířená ve srovnání s křivkou jednotlivých frakcí. TREF křivka má tvar, ze kterého může odborník odvodit, že rozšířená křivka je projevem superpozice dvou, nebo více různých TREF křivek a tedy je projevem multimodální distribuce ethylenů.

Polymery, které se vyznačují takovou TREF křivkou, mají „multimodální distribuci komonomeru“.

Termín „bimodální distribuce komonomeru“ označuje případ, kdy TREF křivka výsledného polymeru vzniká superpozicí dvou polymerních frakcí s různou distribucí ethyleny. Taková TREF křivka například vykazuje dvě různá maxima, maximum a raménko, nebo rozšíření. Vzhledem k tomuto tvaru může odborník jasně rozlišit, že křivka vznikla superpozicí dvou různých TREF křivek.

Výhodně má multimodální kopolymer eluční interval 50 °C nebo více.

Takový výhodný kopolymer podle tohoto provedení má teplotu tání T_m 135 °C, nebo vyšší.

Dále je výhodné, aby kopolymer podle tohoto provedení měl obsah ethyleny 6 hmotn.% nebo nižší.

Eluční interval označuje rozmezí teplot eluce polymeru stanovené z TREF křivky tj. teplotní rozmezí $T_{end} - T_{start}$, kde T_{end} znamená teplotu, kdy je eluována poslední frakce polymeru tj. při této teplotě je polymer kompletně eluován z kolony a T_{start} představuje teplotu, kde se polymer začíná eluovat tj., kde je eluována první frakce polymeru (hmotnost eluované frakce > 0).

V druhém provedení vynález poskytuje náhodný propylenový kopolymer připravený kopolymerací propyleny s komonomerem, kde tímto komonomerem je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, kde tento polymer má eluční interval 50 °C nebo více.

Takový výhodný kopolymer podle tohoto provedení má teplotu tání T_m 135 °C, nebo vyšší.

Dále je výhodné, aby kopolymer podle tohoto provedení měl obsah ethyleny 6 hmotn.% nebo nižší.

Kopolymer podle tohoto provedení je s výhodou připraven podle způsobu podle vynálezu a dále je nejvýhodnější ze všech provedení vynálezu, kde se obsah ethyleny produktu suspenzního reaktoru a reaktoru s plynnou fází liší.

Ve třetím provedení vynález poskytuje náhodný propylenový kopolymer připravený kopolymerací propyleny s komonomerem, kde tímto komonomerem je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, kde tento náhodný kopolymer je unimodální polymer a eluční interval je stanoven rovnicí

$$Y \leq 4,5 * m + 16$$

kde Y je eluční interval ve $^{\circ}\text{C}$ a

m je procento ethylenu v kopolymeru v hmotn.%.

Takové unimodální polymery jsou s výhodou připravovány podle způsobu podle vynálezu, kde obsah ethylenu v produktu suspenzního reaktoru a reaktoru s plynnou fází je stejný.

Následující popsané výhodné provedení se týká všech výše uvedených provedení polymeru podle vynálezu, kde je to vhodné.

U všech náhodných propylenových kopolymerů podle vynálezu je množství složek, které jsou eluovány při teplotě do 90°C , jak může být určeno s TREF křivky, s výhodou nižší než 50 hmotn.% celkového množství kopolymeru.

Dále je výhodné, aby v propylenovém náhodném kopolymeru podle vynálezu byl komonomerem ethylen.

Dále je výhodné, aby kopolymer podle tohoto provedení měl obsah ethylenu 6 hmotn.% nebo více, s výhodou 5 hmotn.% nebo více.

Dále je výhodné, aby kopolymer podle tohoto provedení měl obsah ethylenu 12 hmotn.% nebo méně, s výhodou 8 hmotn.% nebo méně.

Další výhodou polymeru podle vynálezu připraveného způsobem podle vynálezu je, že tento kopolymer s obsahem ethylenu > 4 hmot.% má poměrně nízký podíl rozpustný v ethylenu.

Výhodně má kopolymer podle vynálezu podíl rozpustný v xylenu v rozmezí 4 až 24 hmotn.%, výhodněji 5 až 15 hmotn.% a nejlépe 6 až 10 hmotn.%.

Náhodný propylenový kopolymer podle vynálezu s komonomerem ethylenem připraveným způsobem podle vynálezu má obvykle MFR_2 v rozmezí 0,5 až 100, s výhodně 1 až 20.

Distribuce molekulové hmotnosti s polydispersitou M_w/M_n kopolymeru podle vynálezu je obvykle v rozmezí 2 až 8, s výhodně 3 až 6.

V některých aplikacích jako jsou průhledné fólie a tenkostěnné obaly je výhodná úzká MWD. Molární hmotnost a MWD polypropylenu může být modifikována chemickým krakováním polymerních řetězců, často označovaným jako „visbreaking“, což vede ke zvýšení toku polymeru. „Visbreaking“ je prováděn v průběhu vytlačování pomocí organických peroxidů s relativně vysokou molární hmotností řízeným způsobem. Statisticky jsou řetězce s vyšší molekulovou hmotností štěpeny častěji, než řetězce s nižší molekulovou hmotností, což vede k celkovému snížení průměrné molární hmotnosti a zúžení MWD a snížení hodnoty SHI. Množství peroxidů dodávaných do extrudéru je řízeno tak, aby bylo dosaženo žádané molární hmotnosti a MWD a závisí na MFR_2 produktu reaktoru.

Index polydisperzity PI, který se vypočítá podle bodů $G'(\omega)$ a $G''(\omega)$ také indikuje MWD. Bylo zjištěno, že hodnota PI je závislá na katalytickém systému. Hodnota SHI koreluje lépe s hodnotou MWD získanou z GPC, než z PI hodnotou.

Dále mohou být ke kopolymeru podle vynálezu před výrobou výrobku přidány běžná aditiva jako jsou stabilizátory, pigmenty, nukleační činidla, kluzná a antistatická činidla.

Vynález se dále týká filmů, vyfukovaných výrobků, výrobků vyráběných vstřikováním, vláken, nebo trubek obsahujících polymer podle vynálezu a také použití polymeru podle vynálezu pro výrobu těchto produktů.

Dále budou na příkladech popsána výhodná provedení způsobu a kopolymeru podle vynálezu s odkazy na přiložené obrázky.

Obr. 1. Ukazuje TREF fraktogram propylen/ethylen náhodného kopolymeru podle příkladu 1, který má celkový obsah ethylenu 3,3 hmotn.% a odpovídajícího smyčkového produktu ukazující distribuci ethylenového komonomeru v polymeru.

Obr. 2. Ukazuje TREF fraktogram ukazující spojitou TREF funkci (TREF křivky) propylen/ethylen náhodného kopolymeru podle příkladu 2 a srovnávacího příkladu 2, který má celkový obsah ethylenu asi 5 hmotn.% (5,1 respektive 4,7) a ukazuje bimodální distribuci ethylenového komonomeru v polymeru podle příkladu 2. Spojité TREF křivky se vypočítaly z dat uvedených na obrázku 3.

Obr. 3. Ukazuje TREF fraktogram propylen/ethylen náhodného kopolymeru podle příkladu 2 a srovnávacího příkladu 2, který má celkový obsah ethylenu přibližně 5 hmotn.% (5,1 respektive 4,7).

Obr. 4. Ukazuje křivku tání propylen/ethylen náhodného kopolymeru podle příkladu 3, který má celkový obsah ethylenu 6 hmotn.%.

Obr. 4. Ukazuje TREF funkci konečného polymeru (GPR) podle vynálezu (příklad 1 a polymeru sloužícího pro srovnání (příklad 2) vypočtenou z výsledků uvedených v obrázku 2.

Obr. 5. Ukazuje hodnoty modulu tahu kopolymeru podle vynálezu jako funkci celkového obsahu ethylenu.

Obr. 6. Ukazuje TREF fraktogram propylen/ethylen náhodného kopolymeru podle příkladu 5 a příkladu 6 s bimodální distribucí ethylenového komonomeru, který byl vyroben za nízkého obsahu ethylenu v smyčkovém reaktoru.

Obr. 7. Ukazuje kumulativní eluované frakce hmotnosti polymerů podle příkladů 2, 5 a 6.

Příklady provedení vynálezu

1. Metody měření

a) Metoda TREF

Frakcionace vzorků polypropylenu se prováděla pomocí analytické TREF. TREF profily se získaly pomocí vlastního zařízení, které bylo podobné zařízení popsanému v (Wild, L., Trends Polym Sci. 1993, 1, 50).

Vzorek se rozpustil v xylenu (2-4 mg/ml) při 130 °C a nastříknul na kolonu temperovanou na 130 °C, která se poté zchladila na 20 °C rychlostí 1,5 K/h. Kolona se následně eluovala 1,2,4-trichlorbenzenem (TCB) při průtoku 0,5 ml/min zatímco teplota se zvyšovala z 20 °C na 130 °C v průběhu 4,5 h. Výstup se detekoval pomocí IR detektoru na vlnové délce 3,41 μm a vynesl se jako fraktogram normalizovaný na konstantní plochu.

b) Podíl rozpustný v xylenu (XS)

Pro stanovení podílu rozpustného v xylenu bylo 2,0 g polymeru se rozpustilo v 250 ml p-xylynu při 135 °C za míchání. Po 30 ± 2 min se roztok ponechá chladnout 15 minut při teplotě místnosti a poté ponechá v klidu 30 minut při $25 \pm 0,5$ °C. Roztok se zfiltraval přes filtrační papír do dvou 100 ml lahví.

Roztok z první 100 ml nádoby se odpařil proudem dusíku a zbytek se vysušil za sníženého tlaku při 90 °C na konstantní hmotnost. Podíl rozpustný v xylenu se vypočítal pomocí následující rovnice:

$$XS\% = (100 * m_1 * v_0) / (m_0 * v_1)$$

kde:

m_0 = počáteční množství polymeru (g),

m_1 = hmotnost zbytku (g),

v_0 = počáteční objem (ml),

v_1 = objem analyzovaného vzorku (ml).

c) M_w/M_n

M_w/M_n se stanovil pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) při 130 °C. Jako eluent se použil 1,2,4-trichlorbenzen (TCB).

d) Rychlost průtoku taveniny (MFR)

MFR₂ se změřil podle ISO 1133 při 230 °C a navážce 2,16 kg.

e) Termické vlastnosti

Teplota tání T_m , krystalizační teplota T_{cr} a stupeň krystaličnosti se stanovil pomocí Mettler TA820 diferenčního skanovacího kalorimetru (DSC) na vzorcích $3 \pm 0,5$ mg. Krystalizační křivka a křivka tání se získala během skenů chlazení a zahřívání rychlostí 10 °C/min v rozsahu 30 až 225 °C.

Teploty tání a krystalizace se odečetly jako píky endotherm a exotherm. Stupeň krystaličnosti se vypočetl srovnáním tepla tání dokonale krystalického polypropylenu tj. 209 J/g.

f) Viskozitní funkce a střižné ztenčení (SHI)

Měření viskozity se provádělo pomocí dynamického rheometru (RDA-II QC).

Index střižného ztenčení SHI je nejcitlivějším parametrem pro získání informací o MMD polypropylenu. SHI se vypočítá vydělením nulové střižné viskozity hodnotou komplexní viskozity získané za jistého konstantního střižného napětí, G^* .

Nulová střižná viskozita je definována:

$$\eta_0 = \lim G''/\omega (\omega \rightarrow 0).$$

Označení SHI_(0/50) je poměr mezi nulovou střižnou viskozitou a viskozitou za střižného napětí 50 000 Pa.

2) Výroba kopolymeru a jeho vlastnosti

Pro přípravu propylenového kopolymeru se použil kontinuální vícefázový způsob. Způsob zahrnoval prepolymerizační krok, první fázi polymerizace prováděnou ve smyčkovém reaktoru a druhou fázi polymerizace prováděnou ve fluidním reaktoru s plynnou fází.

Jako katalyzátor se použil vysoce aktivní stereospecifický transesterifikovaný na MgCl_2 nanesený Ziegler-Natta katalyzátor připravený podle US 5,234,879 při teplotě titanizace 135°C . Katalyzátor se přiveden do kontaktu s kokatalyzátorem (triethylaluminium, TEAF) a externím donorem, kterým byl dicyklopentyldimethoxysilan s Al/Ti poměrem 200 a Al/D poměrem 10 za získání katalytického systému.

Katalytický systém a propylen byly naplněny do prepolymerizačního reaktoru, který pracoval při teplotě 30°C . Prepolymerizovaný katalyzátor se použil v následných polymerizačních reaktorech.

Propylen, ethylen a vodík a prepolymerizovaný katalyzátor se naplnily do smyčkového reaktoru, který pracoval jako objemový reaktor při teplotách uvedených v tabulce 1 a tlaku 5500 kPa.

Poté se polymerní směs vedla ze smyčkového reaktoru do reaktoru s plynnou fází, který pracoval při teplotách uvedených v tabulce 1 a tlaku 2000 kPa. Pro řízení konečných vlastností polymeru se do reaktoru s plynnou fází přiváděl další propylen, ethylen a vodík.

Ve srovnávacích příkladech 1 a 2 byly propylenové náhodné kopolymery vyrobily stejným způsobem jako polymer podle vynálezu kromě toho, že se použily dva smyčkové reaktory na místo jednoho smyčkového reaktoru a jednoho reaktoru s plynnou fází a teplota v obou smyčkových reaktorech byla stejná (65°C).

Výroba se rozdělila mezi smyčkový reaktor a reaktor s plynnou fází, nebo smyčkový/smyčkový reaktor (pro srovnávací příklady) v poměru od 70/30 do 40/60.

Tabulka 1:

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4	Příklad 5	Příklad 6	Srovnávací příklad 1	Srovnávací příklad 1
Al/D	mol/mol	10	10	10	10	10	10	10	10
Al/Ti	mol/mol	200	200	200	200	200	200	200	200
Rozdělení výroby Smyčka:GPR/ druhá		70:30	40:60	45:55	45:55	50:50	55:45	60:40	60:40

smyčka									
Smyčka									
Teplota	°C	70	70	70	70	75	75	67	67
Ethylen	Hmotn. %	3,2	3,9	3,4	3,5	2,0	2,0	3,5	4,7
MFR ₂	g/10 min	1,5	1,5	1,5	1,4	7,8	1,6	1,5	1,5
GPR/druhá smyčka									
Teplota	°C	85	85	85	85	85	85	67	67
Konečný produkt									
Ethylen	Hmotn. %	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,5	4,7
MFR ₂	g/10 min	1,3	1,3	1,5	1,4	8,3	1,5	1,5	1,5

Pro přípravu filmů se přidaly následující aditiva do kopolymerů podle příkladů 1 až 3, 5 a 6 a srovnávacího příkladu 1:

Irganox B215	1500 ppm
Stearát vápenatý	1000 ppm
Erucamidre	1000 ppm
Oleamide	1000 ppm
Syloblock 45	1800 ppm

Kopolymery pro přípravu filmů se krakovaly (visbreaking) s Triganox 101 pomocí laboratorního extrudéru s dvojítm závitem BE-40.

Pro vyfukovací testy se polymer připravil podle příkladu 4. Přidaná aditiva k tomuto polymeru byla 1500 ppm Irganox B225, 500 ppm stearátu vápenatého a 2000 ppm Millad 3988.

3) Hodnocení materiálu

a) Struktura a vlastnosti polymeru

Výsledky analýzy polymerů z tabulky 1 jsou uvedeny v tabulce 2.

b) Obsah a distribuce ethylenu

Obsah ethylenu v produktu smyčkového reaktoru se pohyboval v rozmezí 2,0 až 3,9 hmotn.%. Konečný obsah ethylenu se pohyboval v rozmezí 3,3 až 3,7 hmotn.%, 5 až 6 hmotn. %.

Rozdíl v distribuci ethylenu u dvou kopolymerů z vysokým obsahem ethylenu je jasně patrný na TREF křivkách (obr. 2 a 3).

Tabulka 2: Výsledky analytických testů filmu a polymeru pro tvarování vyfukováním

Vzorek		Pří- klad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4	Příklad 5	Příklad 6	Srovná- vací příklad 1	Srovná- vací Příklad 2
Pelety									
MFR ₂	G/10 min	7,3*	7,9*	7,2*	1,4	8,3	5,1*	8,0*	8,0*
Ethen	Hmotn. %	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,2	4,7
	mol %	4,95	7,65	9,0	8,7			4,7	
XS	Hmotn. %	5,7	9,1	11,1	11,1	6,7	23,6	6,0	11
eluční interval	°C	30,2	58,5	60,5	60,5	66,4	78,6		40,9
T _m PP	°C	142,8	137,2	137,6	139,2	143,0	139,9	142,0	136,2
Krystalič- nost	%	39,3	32,7	29,9	28,9	40,0	26,4		34,1
RDA, Nulová viskozita	Pas	2500	2450	2720	24600	3540	3250	2420	
SHI _(0/50)	Pa	3,9	3,8	3,7	6,7	6,9	4,3	3,7	

*krakováno

c) Chování při tání

Obsah ethylenu v produktu smyčkového reaktoru určil teplotu tání, která byla mezi v rozmezí 137 až 147 °C a to přes vysoký obsah ethylenu v GPR.

Vyšší obsah ethylenu v GPR znamenal vyšší rozsah intervalu tání. Tvar DSC křivky indikoval nízkou počáteční teplotu svařování a dobré vlastnosti pro svařování (Obr. 4).

d) Výsledky testů litých filmů a vyfukovaných výrobků

Výsledky testů litých filmů a vyfukovaných výrobků připravených z výše popsaných polymerů jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3. Výsledky mechanických testů litých filmů (příklady 1 až 3, 5 a 6 a srovnávacího příkladu 1) a vyfukovaných výrobků (příklad 4).

Vzorek		Př. 1	Př. 2	Př. 3	Př. 4	Př. 5	Př. 6	Srov. Př. 1
MFR ₂	g/10min	7,3	7,9	7,2	1,4	8,3	5,1	8,0
Ethylen	Hmotn. %	3,3	5,1	6	5,8	3,7	6,0	3,2
Napětí v tahu	MPa	24,5	19,8	18,1	19,5	24,1	16,8	25,2
Tensní modul	MPa	880	635	550	580	830	470	943
Charpy, vrubování, RT	KJ/m ²	4,1	6	10,7	43,2	5,2	25,8	5,4
2 mm deska zamlžení	%	85,3	82,6	80	20			85
Lesk		90	86	85	106			88
Film 50 mikronů								
1% sec. modul	MPa	418	324	295	345	380	260	411
Zamlžení	%	3	3,3	3,2	4	2,4	0,7	2,0
Lesk		132	130	130	118	139	147	

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy náhodného propylenového kopolymery zahrnující polymerizaci propyleny s komonomerem, **vyznačující se tím**, že uvedeným komonomerem je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, v přítomnosti katalyzátoru ve vícefázovém způsobu zahrnujícím polymerizaci propyleny s komonomerem v první reakční zóně zahrnující nejméně jeden suspenzní reaktor pro přípravu prvního polymeračního produktu, přenos prvního produktu do druhé reakční zóny zahrnující nejméně jeden reaktor s plynnou fází a pokračováním polymerizace propyleny s komonomerem v tomto reaktoru s plynnou fází v přítomnosti uvedeného prvního polymerizačního produktu, kde teplota v reaktoru s plynnou fází je nejméně o 10 °C vyšší než v suspenzním reaktoru.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že teplota v uvedeném reaktoru s plynnou fází je nejméně o 15 °C vyšší, než v uvedeném suspenzním reaktoru.
3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že obsah komonomeru v produktu reaktoru s plynnou fází je vyšší, než obsah ethyleny v produktu suspenzního reaktoru.
4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že obsah komonomeru v produktu reaktoru s plynnou fází je nejméně o 0,5 hmotn.%, výhodněji o nejméně 1 hmotn.% vyšší, než v produktu suspenzního reaktoru.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že uvedeným komonomerem je ethylen.
6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že obsah ethyleny v produktu suspenzního reaktoru se pohybuje v rozmezí 2 až 6 hmotn. %, výhodně 2 až 4 hmotn.%.
7. Způsob podle nároků 5, nebo 6, **vyznačující se tím**, že obsah ethyleny v produktu reaktoru s plynnou fází se pohybuje v rozmezí 3 až 12 hmotn.%, výhodně 4 až 10 hmotn.%.

8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že suspenzní reaktor je objemový reaktor, výhodně objemový smyčkový reaktor.
9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že teplota v suspenzním reaktoru je 70 °C nebo vyšší.
10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že teplota v reaktoru s plynnou fází je 80 °C nebo vyšší, výhodně 85 °C nebo vyšší.
11. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že výroba je výroba rozdělena mezi suspenzní reaktor a reaktor s plynnou fází v poměru 30:70 až 70:30, výhodně 40:60 až 60:40 a nejlépe 45:55 až 55:45.
12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že katalyzátorem je Ziegler-Natta katalytický systém zahrnující katalytickou komponentu, ko-katalytickou komponentu a externí donor.
13. Náhodný propylenový kopolymer, **vyznačující se tím**, že je získatelný způsobem podle kteréhokoli z nároků 1 až 12.
14. Náhodný propylenový kopolymer připravený kopolymerací propylenu s komonomerem, **vyznačující se tím**, že tento komonomer je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, kde distribuce komonomeru stanovená podle TREF metody je multimodální, s výhodou bimodální; a kde množství složek uvedeného kopolymeru eluovaných při teplotě do 90 °C stanovené TREF metodou je menší než 50 hmotn.% celkového obsahu kopolymeru.
15. Náhodný propylenový kopolymer podle nároků 13 nebo 14, **vyznačující se tím**, že má eluční interval stanovený podle TREF metody 50 °C nebo více.
16. Náhodný propylenový kopolymer připravený kopolymerací propylenu s komonomerem, **vyznačující se tím**, že tento komonomer je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, kde tento kopolymer má eluční interval stanovený podle TREF metody 50 °C nebo

více; a kde množství složek uvedeného kopolymeru eluovaných při teplotě do 90 °C stanovené TREF metodou je menší než 50 hmotn.% celkového obsahu kopolymeru.

17. Náhodný propylenový kopolymer podle nároků 13 až 16, **vyznačující se tím**, že má teplotu tání T_m 135 °C, nebo vyšší.

18. Náhodný propylenový kopolymer podle nároků 13 až 17, **vyznačující se tím**, že má obsah ethylenu 6 hmotn.% nebo nižší.

19. Náhodný propylenový kopolymer připravený kopolymerací propylenu s komonomerem, **vyznačující se tím**, že tímto komonomerem je ethylen, nebo α -olefin obsahující nejméně čtyři uhlíkové atomy, kde tento náhodný kopolymer je unimodální polymer, eluční interval se stanoví pomocí TREF metody a je dán rovnicí

$$Y \leq 4,5 \times m + 16$$

kde Y je eluční interval ve °C a

m je procento ethylenu v kopolymeru v hmotn.%.

20. Náhodný propylenový kopolymer podle nároků 13 až 19, **vyznačující se tím**, že komonomerem je ethylen.

21. Náhodný propylenový kopolymer podle nároků 13 až 20, **vyznačující se tím**, že celkový obsah ethylenu je 3 hmotn.% nebo více, výhodněji 5 hmotn.% nebo více.

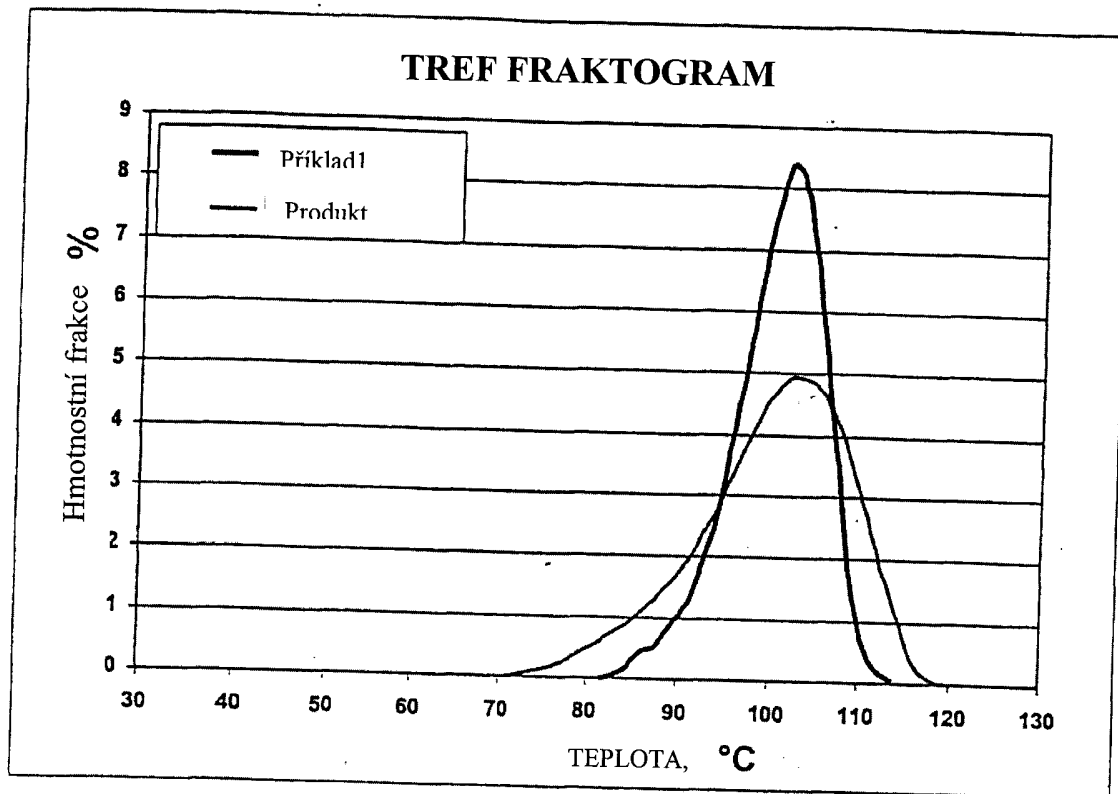
22. Náhodný propylenový kopolymer podle nároků 13 až 21, **vyznačující se tím**, že celkový obsah ethylenu je 12 hmotn.% nebo méně, výhodně 8 hmotn.% nebo méně.

23. Náhodný propylenový kopolymer podle nároků 13 až 22, **vyznačující se tím**, že podíl rozpustný v xylenu se pohybuje v rozmezí 4 až 24 hmotn.%, výhodně 5 až 15 hmotn.% a lépe 6 až 10 hmotn.%.

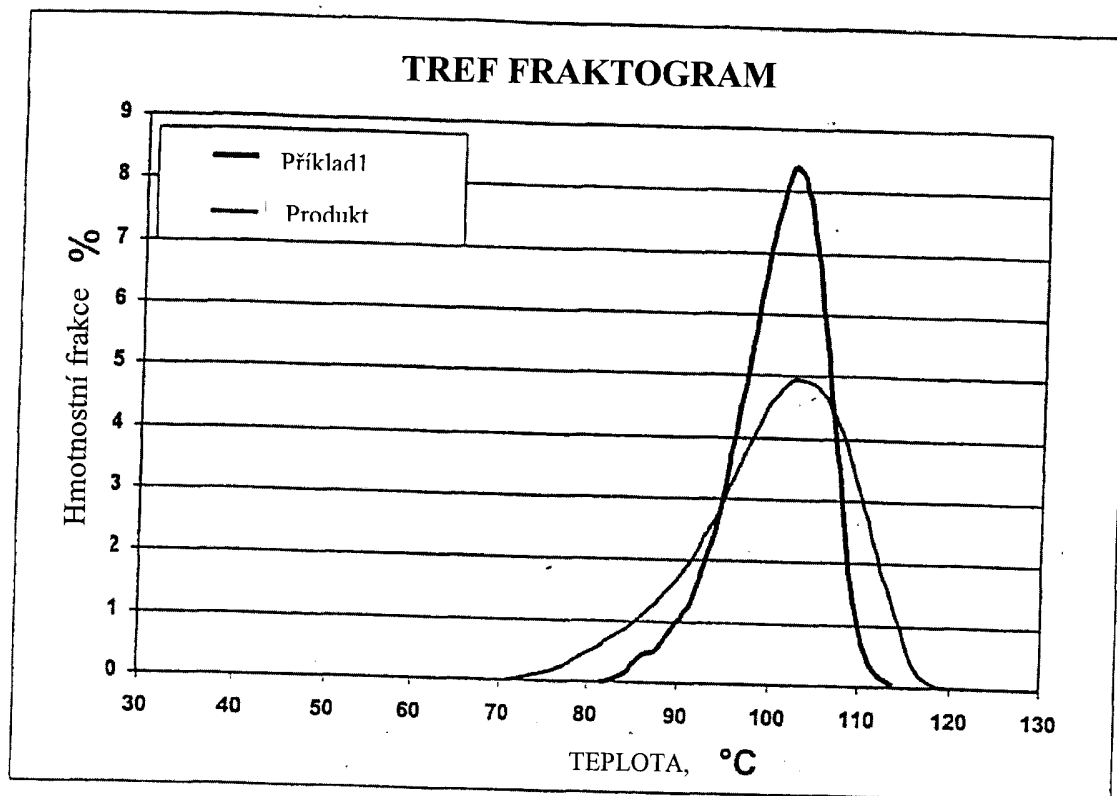
24. Film, **vyznačující se tím**, že obsahuje kopolymer podle kteréhokoli z nároků 13 až 23.

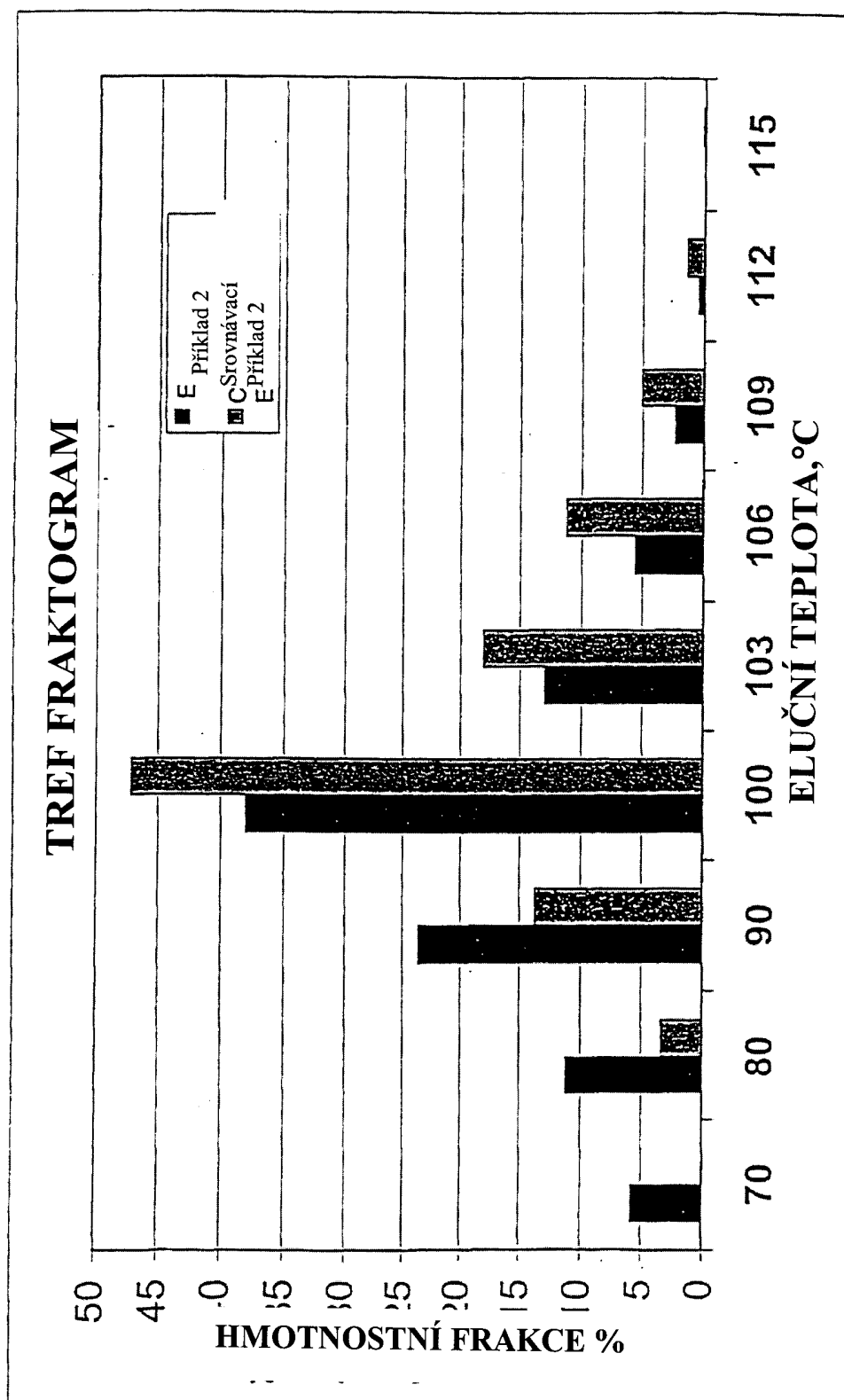
25. Výrobek obsahující kopolymer podle kteréhokoli z nároků 13 až 23, **vyznačující se tím**, že tento výrobek byl vyroben vyfukováním do formy.
26. Výrobek obsahující kopolymer podle kteréhokoli z nároků 13 až 23, **vyznačující se tím**, že tento výrobek byl vyroben vstřikováním do formy.
27. Vláknو, **vyznačující se tím**, že obsahuje kopolymer podle kteréhokoli z nároků 13 až 23.
28. Trubka, **vyznačující se tím**, že obsahuje kopolymer podle kteréhokoli z nároků 13 až 23.
29. Použití kopolymeru podle kteréhokoli z nároků 13 až 23 pro výrobu filmu, **vyznačující se tím**, že kopolymer se použije pro výrobu vyfukováním do formy, nebo vstřikováním do formy, vláken, nebo trubek.

Obr. 1



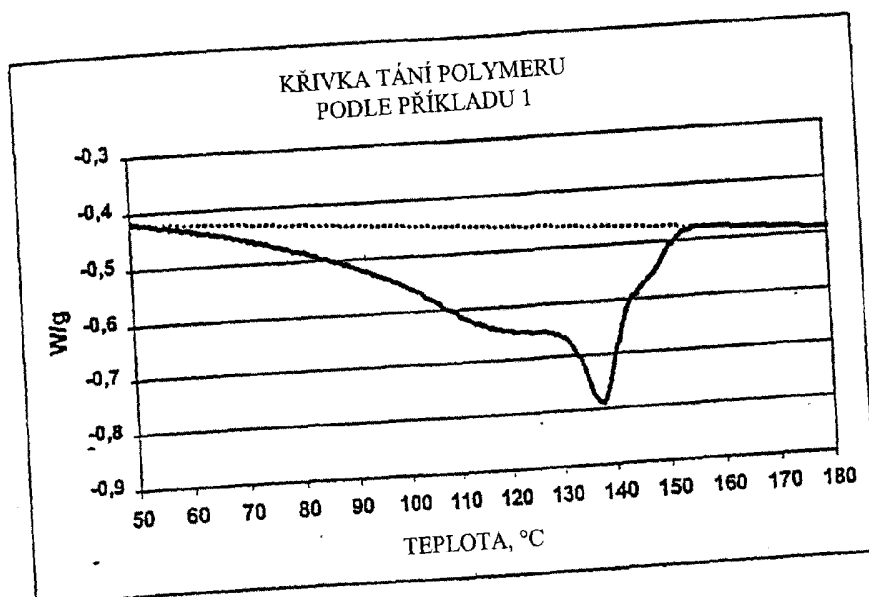
Obr. 1



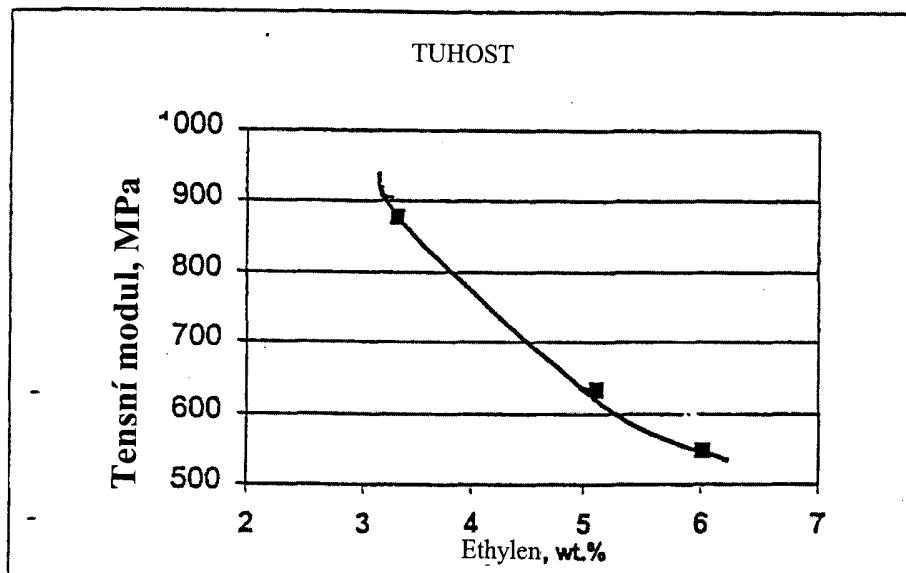


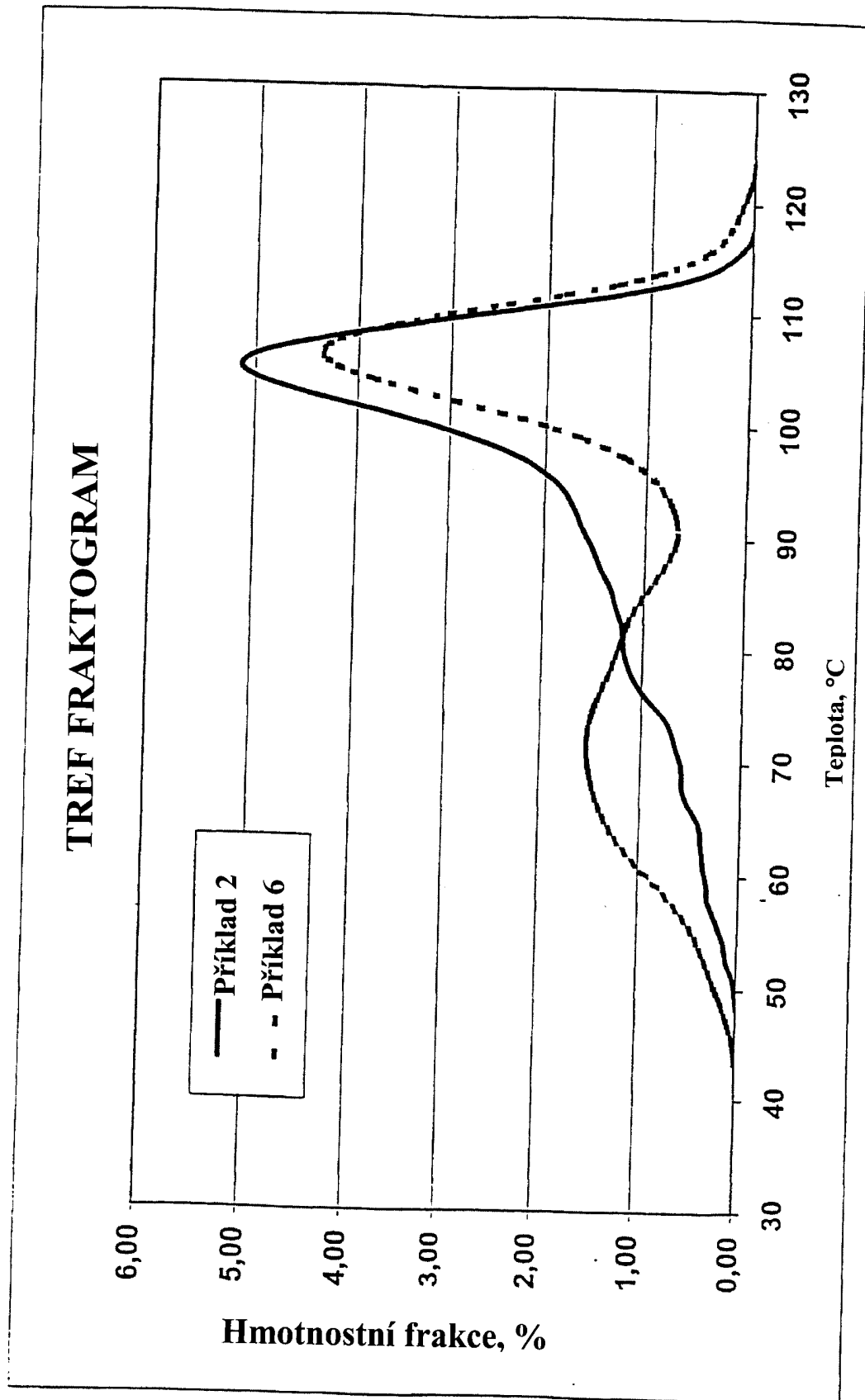
Obr.3

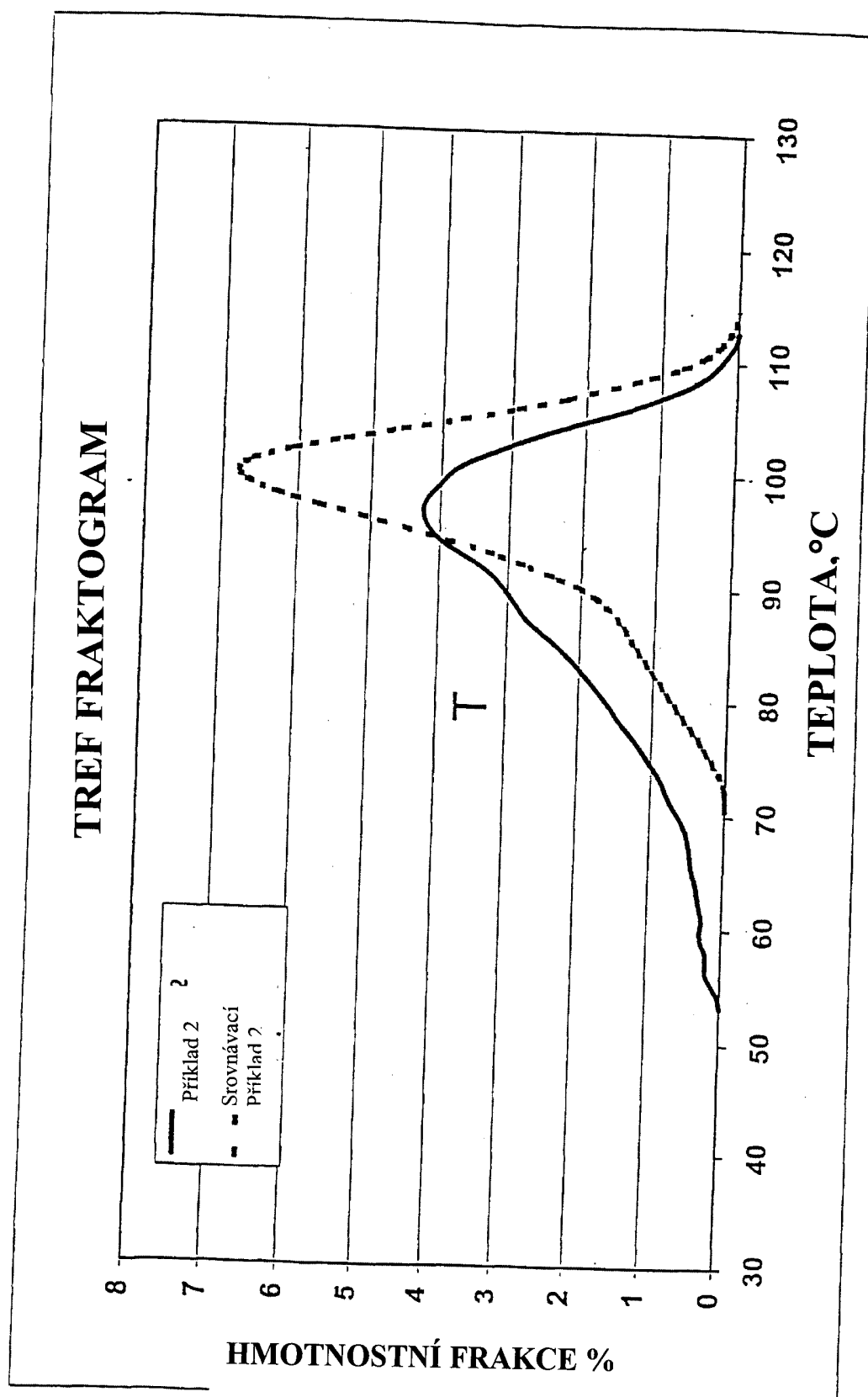
Obr. 4



Obr. 5







Obr.2