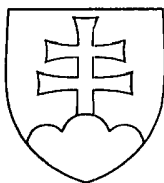


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

232-97

- (22) Dátum podania: 20.02.97
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 196 06 510.0
(32) Dátum priority: 22.02.96
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 07.10.98
(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08F 210/16
C 08F 210/06
C 08F 2/00
C 08F 297/08

(71) Prihlasovateľ: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Dolle Volker, Dr., Bensheim, DE;
Chicote Carrion Eduardo, Riudoms Prov. Tarragona, ES;
Terwyen Herbert, Frankfurt, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Vysokomolekulárny kopolymér z etylénových a propylénových stavebných prvkov so širokým rozdelením molekulovej hmotnosti a spôsob jeho výroby**

(57) Anotácia:
Vysokomolekulárny kopolymér z etylénových a propylénových stavebných jednotiek, ktorý má obsah etylénu v rozmedzí 1 až 10 % hmotnostných, index toku taveniny ITT (230/5) menší ako 5 dg/min. a rozdelenie molekulovej hmotnosti M_w/M_n v rozmedzí 6 až 20. Spôsob výroby kopolyméru v dvoch stupňoch, pričom v prvom stupni je suspenzný prostriedok ako monomér so suspenzným činidlom a vyrobí sa polypropylén, ktorý v druhom stupni polymerizuje pri teplote od 55 do 100 °C v prítomnosti katalyzátora, organohlinitej a organokremičitej zlúčeniny a vyrobí sa polypropylén s viskozitou 200 až 400 ml/g.

VYSOKOMOLEKULÁRNY KOPOLYMÉR Z ETYLÉNOVÝCH A PROPYLÉNOVÝCH STAVEBNÝCH PRVKOV SO ŠIROKÝM ROZDELENÍM MOLEKULOVEJ HMOTNOSTI A SPÔSOB JEHO VÝROBY

Oblasť techniky

Vynález sa týka vysokomolekulárneho kopolyméru z etylénových a propylénových stavebných prvkov so širokým rozdelením molekulovej hmotnosti, ktorého obsah etylénu je v rozmedzí 1 až 10 % hmotnostných.

Okrem toho sa týka spôsobu výroby týchto polymérov, ako i tvarových prvkov, ako sú rúrky, tvarovky, duté telesá a dosky z uvedených polymérov.

Doterajší stav techniky

Z DE-A-40 19 053 sú známe homopolyméry so širokým rozdelením molekulovej hmotnosti. Tieto homopolyméry sa môžu pri vysokých nákladoch spracovať ako rúrky. Takto vyrobené rúrky však majú nevýhodne vysokú krehkosť a drsný povrch, kvôli čomu tieto rúrky nie sú v praxi príliš použiteľné.

Z EP-A-573 862 je známy spôsob výroby polypropylénov s rozdelením molekulovej hmotnosti $M_w/M_n > 20$ s dobrými vlastnosťami pri spracovaní. Index toku taveniny je 2 dg/min; intrinzická viskozita je 280 ml/g. Takto popísané polyméry sa vyrábajú polymerizáciou v plynnej fáze. Príklady 1 až 4 tejto EP-A-573 862 popisujú výrobu široko rozdeleného homo-PP prášku. Polydisperzita M_w/M_n nie je v žiadnom príklade uvádzaná, ale na základe údajov o intrinzickej viskozite (800 ml/g a 67 ml/g) je možné usúdiť na veľmi vysoké rozpätie molekulovej hmotnosti v prvom a druhom stupni.

Spôsoby, známe zo stavu techniky (EP-A-573 862) boli spracované, aby bolo možné vyskúšať vlastnosti materiálov. Zistilo sa, že všetky suroviny majú vysokú krehkosť pri obmedzenej kvalite spracovania v spojení s materiálovou nehomogenitou. Výroba polypropylénových rúrok zvyčajným vytlačacím

spôsobom nebola sčasti možná, lebo viskozita taveniny nebola pre vytlačací postup dostatočná.

Úlohou predloženého vynálezu je nájsť zlepšené tvarovacie hmoty, s ktorými by bolo možné vyrobiť na doterajších výrobných prístrojoch rúrky, ktoré by okrem nízkej krehkosti a hladkého povrchu mali dodatočne vysokú húževnatosť a dobrú tuhosť v spojení s výbornou schopnosťou tečenia.

Podstata vynálezu

Uvedená úloha bola vyriešená nájdením kopolyméru vyššie uvedeného druhu, ktorého podstata spočíva v tom, že má index toku taveniny MFR (230/5) < 2 dg/min a rozdelenie molekulovej hmotnosti M_w/M_n v rozmedzí 6 až 20.

Prekvapujúco sa zistilo, že kopolyméry propylén/etylén podľa predloženého vynálezu sa dajú spracovávať na doterajších výrobných zariadeniach na rúrky, ktoré majú hladký voľný hotový povrch, dobrú kvalitu spracovania a vysokú rázovú húževnatosť pri dobrej tvrdosti a medzi pevnosti pri tečení.

Predmetom predloženého vynálezu je tiež spôsob výroby propylén/etylénových kopolymérov kopolymerizáciou propylénu a etylénu, prípadne s ďalším 1-olefínom so 4 až 20 uhlíkovými atómami, v suspenzii pri teplote v rozmedzí 30 až 150 °C, za tlaku 1,0 až 10,0 MPa a pri dobe zotrvania 30 minút až 6 hodín, za prítomnosti komerčne dostupného katalyzátora (napríklad katalyzátora FT4S firmy Montell Mailand Italien), organohlinitej zlúčeniny (B) a prípadne organokremičitej zlúčeniny (C), ktorých významné znaky spočívajú v tom, že sa polymerizácia vykonáva v dvoch reakčných stupňoch, pričom v prvom reakčnom stupni je suspenzný prostriedok ako monomér, tak tiež suspenzné činidlo a v prvom reakčnom stupni sa tak vyrobí polypropylén s viskozitou 500 až 1 400 ml/g a s podielom celkového polyméru 20 až 80 % a pričom po druhom reakčnom stupni má celkový polymér viskozitu 400 až 700 ml/g a polydisperzitu M_w/M_n 6 až 20.

V prvom reakčnom stupni sa vyrobí vysokomolekulárny produkt s viskozitou 500 až 1 400 ml/g a podielom celkových polymérov 20 až 80 % hmotnostných, výhodne 45 až 75 % hmotnostných, obzvlášť výhodne 48 až 65 % hmotnostných, zatiaľ čo v druhom reakčnom stupni sa vyrobí nízkomolekulárny produkt s viskozitou 200 až 400 ml/g a s podielom 80 až 20 % hmotnostných, výhodne 55 až 25 % hmotnostných a obzvlášť výhodne 52 až 35 % hmotnostných.

Polymerizácia sa vykonáva tzv. spôsobom v hmote (Bulk-Process) v dvoch reakčných stupňoch, pričom monomér, propylén, je súčasne edukt a suspenzné činidlo.

Spôsob podľa predloženého vynálezu sa vykonáva ako dvojstupňová polymerizácia s priradenou predpolymerizáciou. Ako prvý a druhý reakčný stupeň, tak tiež predpolymerizácia sa môžu vykonávať buď diskontinuálne alebo tiež kontinuálne. Výhodné je kontinuálne vyhotovenie.

Komponent B a komponent C sa pred predpolymerizáciou navzájom zmiešajú a potom sa uvedú do kontaktu s katalyzátorom. Za prítomnosti týchto aktívnych komponentov sa propylén predpolymerizuje v suspenzii alebo spôsobom v hmote. Výhodná je predpolymerizácia v kvapalnom monoméri. Doba zotrvania je 4 až 10 minút, teplota predpolymerizácie je v rozmedzí 10 až 25 °C.

Predpolymér sa potom zavádza do prvého reakčného stupňa polymerizácie a polymerizuje sa v kvapalnom propyléne pri teplote v rozmedzí 55 až 100 °C a pri dobe zotrvania 0,5 až 3 hodiny. Pomer fáz sa nastaví v rozmedzí 2,5 až 4 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu, výhodne 3,3 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu. Do prvého reakčného stupňa sa zavádza etylén kontinuálne tak, aby sa nastavila C₂-koncentrácia v kvapalnej fáze 0,1 až 20 % hmotnostných, výhodne 0,1 až 10 % hmotnostných. Pre reguláciu molekulovej hmotnosti sa dávkuje vodík.

Po prvom reakčnom stupni sa viacfázový systém prevedie do druhého reakčného stupňa a tu sa polymerizuje pri teplote v rozmedzí 55 až 100 °C. Druhý reakčný stupeň sa vykonáva v druhom reaktore. Tu sa nastaví fázový pomer 1 až 2,5 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu, výhodne 1,9 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu. Podľa predloženého vynálezu je výhodné, keď sa pri tu popísanom postupe nastaví rôzne fázové pomery v oboch reaktoroch. Dávkuje sa rovnako vyššie popísaný etylén a vodík.

Teploty, koncentrácie vodíka a koncentrácie etylénu v oboch reaktoroch môžu byť rovnaké alebo rozdielne. Vhodné reaktory sú reaktory s miešaným kotlom alebo slučkové reaktory.

Je možné monoméry medzi oboma reaktormi zbaviť tlaku a nadávať ešte polymerizačne aktívny katalyzátor/PP systém do druhého reaktora. Pri tom je možné v druhom reaktore nastaviť tiež nižšiu koncentráciu vodíka ako v prvom reaktore.

Ako komponent B sa použije trimetylalumínium, triizobutyl- alumínium alebo trietylalumínium. Výhodné je použitie trietylalumínia alebo triizobutylalumínia. Obzvlášť výhodné je použitie trietylalumínia.

Ako komponent C sa používa cyklohexylmetyldietoxysilán, bis-cyklopentyl dimetoxysilán alebo difenyldimetoxysilán. Obzvlášť výhodné je použitie cyklohexylmetyldimetoxysilánu alebo bis- cyklopentyl dimetoxysilánu.

Komponent B sa používa v koncentrácii 0,001 až 10 mmól/l, výhodne 0,1 až 5 mmól/l. Komponent C sa používa v pomere R ku komponentu B. Pomer sa počíta ako kvocient koncentrácie B ku koncentrácii C vždy v mól/l. Pomer je 1 až 200, výhodne 2 až 100, obzvlášť výhodne 2,5 až 75.

Výhodné sú podľa predloženého vynálezu produkty s indexom toku taveniny (MFR) (230/5) 0,01 až 5 dg/min, obzvlášť výhodne 0,02 až 2 dg/min. Kopolymér podľa predloženého vynálezu pozostáva z 1,0 až 10 %

hmotnostných z etylénových stavebných prvkov a z 99 až 90 % hmotnostných z propylénových stavebných prvkov.

Po druhom reakčnom stupni sa zmes z propylénu, vodíka a etylénu spracováva. Výhodné je rýchle odparenie kvapalných monomérov zo stupňa. Potom sa vyčistený kopolymér v prúde inertného plynu usuší a zaistí sa, že kopolymér je zbavený monomérov. Takto získaný vysokomolekulárny kopolymér sa zmieša so stabilizátormi, mazivami, plnidlami, pigmentami a podobne a granuluje sa. Granulácia sa vykonáva v extrudéri alebo miesiči.

Odparená zmes monomérov sa kondenzuje a destilačne sa rozdelí na etylén, propylén a vodík. Destilácia sa vykonáva tak, aby sa zaistila koncentrácia vodíka nižšia ako 150 ppm, výhodne nižšia ako 80 ppm. Takto vyčistené monoméry sa potom dávajú opäť do prvého reaktora.

Nasledujúce príklady vyhotovenia slúžia na objasnenie predloženého vynálezu.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Na charakterizáciu vyrobených produktov sa použijú nasledovné metódy pre analýzu polymérov:

Tavný index MFR (230/5)	podľa DIN 53735
Číslo viskozity (ml/g)	stanovené pri 135 °C v dekalíne
Tečenie	podľa DIN 53759
Rázová húževnatosť	podľa DIN 8078

Príklad 1

Kontinuálne sa polymerizuje v dvoch za sebou zaradených miešaných kotloch s obsahom 16 l. Obidva reaktory sú zásobené 10 kvapalného propylénu. Ako kokatalyzátor B sa použije trietylalumínium v koncentrácii 1 mmól/l; koncentrácia stereoregulátora C je 0,1 mmól/l. Ako stereoregulátor C sa

použije cyklohexylmetyldimetoxyasilán; koncentrácia vodíka v kvapalnej fáze je nastavená na 60 ppm objemových.

V prvom reaktore sa polymerizuje zmes propylénu a etylénu pri teplote 70 °C za prítomnosti katalyzátora Montell FT4S. Katalyzátor, kokatalyzátor, etylén, propylén a vodík sa dávkujú kontinuálne. Na jeden kg propylénu sa dávkuje 15 g etylénu. Pracuje sa s podielom pevnej látky 224 g polypropylénu na liter suspenzie. Z toho sa spočíta fázový pomer 3,3 l kvapalného propylénu na jeden kilogram polypropylénu. Vodík sa nadáva tak, aby sa v kvapalnej fáze nastavila koncentrácia 60 ppm.

Polypropylén získaný v prvom reaktore, sa spoločne s katalyzátorom prevedie do druhého reaktora. V druhom reaktore sa dávkuje etylén, vodík a propylén. Na jeden kg propylénu sa dávkuje 15 g etylénu. Koncentrácia vodíka v kvapalnej fáze je 420 ppm objemových. Reakčná teplota v druhom reaktore je rovnako 70 °C. Pracuje sa s podielom pevnej látky 324 g polypropylénu na jeden liter suspenzie. Z toho sa vypočíta fázový pomer 1,9 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu.

Potom sa polymér z druhého reaktora izoluje ako prášok, pričom sa dosiahne katalyzátorový výťažok 26 kg polypropylénu na jeden gram katalyzátora. Produkt má rozdelenie molekulovej hmotnosti M_w/M_n 9,0, hodnotu MFR 0,8 dg/min a číslo viskozity 630 ml/g. Pomocou IR-spektroskopie sa nameria zabudovanie C_2 3,6 % hmotnostných. Podiel, rozpustný za studena v xyléne je 7,9 % hmotnostných.

Príklad 1 (porovnávací)

Postupuje sa rovnako ako v príklade 1. Fázový pomer kvapalného propylénu, meraný pre jeden kg polypropylénu je však v reaktore 1 a reaktore 2 nastavený na rovnakú hodnotu; v oboch reaktoroch je nastavená rovnaká koncentrácia vodíka. Pre rozdelenie molekulovej hmotnosti M_w/M_n bola zistená hodnota 4,0.

Príklad 2

Práškovitá hmota, získaná v príklade 1, sa pod inertným plynom granuluje v dvojšnekovom extrudéri s priemerom šnekov 53 mm pri teplote asi 240 °C. Pri tom sa ako stabilizátor pridá 0,15 % R Irganoxu 1010 a 0,15 % R Hostanoxu PAR 24 a okrem toho sa pridá farbiaca zmes. Získaný granulát sa podrobí stanoveniu hodnoty M_w/M_n , ktorá je 8,0.

Príklad 2 (porovnávací)

Práškovitá hmota, získaná v porovnávacom príklade 1, sa pod inertným plynom granuluje v dvojšnekovom extrudéri s priemerom šnekov 53 mm pri teplote asi 240 °C. Pri tom sa ako stabilizátor pridá 0,15 % R Irganoxu 1010 a 0,15 % R Hostanoxu PAR 24 a okrem toho sa pridá farbiaca zmes. Získaný granulát sa podrobí stanoveniu hodnoty M_w/M_n , ktorá je 3,8.

Takto získaný granulát sa spracuje na rúrkovom vytlačacom zariadení so 60 mm drážkovým puzdrovým extrudérom a vákuovým sprejovým tankom na rúrky s rozmermi 32 x 4,5 mm (vnútorný priemer = 32 mm, hrúbka steny = 4,5 mm). Presadenie hmoty je 150 kg/h, teplota hmoty je nastavená na 210 °C. Povrch rúrok bol veľmi drsný.

Príklad 3

Granulát, získaný podľa príkladu 2, sa spracuje na rúrkovom vytlačacom zariadení so 60 mm drážkovým puzdrovým extrudérom a vákuovým sprejovým tankom na rúrky s rozmermi 32 x 4,5 mm (vnútorný priemer = 32 mm, hrúbka steny = 4,5 mm). Presadenie hmoty je 150 kg/h, teplota hmoty je nastavená na 210 °C.

Zistilo sa, že spracovanie prebehlo veľmi rovnomerne a povrch rúrok je ako na vnútornej, tak na vonkajšej stene veľmi hladký. Povrch rúrok bol charakterizovaný tak, že rúrky boli porovnávané s rúrkami vyrobenými z granulátu s úzkym rozdelením molekulovej hmotnosti (pozri porovnávací príklad

2; $M_w/M_n = 3,8$) na rovnakom rúrkovom vytlačacom zariadení za rovnakých podmienok. Rázová húževnatosť rúrok (príklad 3) je dobrá a zodpovedá požiadavkám podľa DIN 8078, odst. 3.5.

Rúrky podľa príkladu 3 boli podrobené rôznym skúškam trvanlivosti podľa DIN 53759.

Skúšobná teplota	Napätie	Min. doba trvanlivosti (Soll)	Dosiah. doba trvanlivosti
95 °C	3.5 MPa	> 1000 h	> 5000 h
95 °C	3.7 MPa	> 300 h	> 2250 h
120 °C	2.3 MPa	> 300 h	> 2200 h

Minimálne doby trvanlivosti, predpísané podľa DIN 8078 (Rohre aus PP) pre polypropylénové rúrky, sú značne prekročené. Rúrky podľa príkladu 3 majú veľmi dobrú trvanlivosť a výborný hladký povrch.

Príklad 3 (porovnávací)

Boli vyrobené rúrky z bimodálne vyrobeného homo-PP granulátu (predpis pre výrobu podľa DE-A-40 19 053). Tieto rúrky boli podrobené skúške trvanlivosti podľa DIN 53759 a zisťovala sa u nich kvalita povrchu podľa DIN. Takto vyrobené rúrky boli drsné a nedostatočné v trvanlivosti.

Príklad 4

V polymerizačnom zariadení s dvoma za sebou zaradenými reaktormi sa polymerizuje propylén na polypropylén (PP). Katalyzátor FT4S firmy Montell) trietylalumínium a cyklohexyl- metyldimetoxysilán sa navzájom zmiešajú a v predradenom predpolymerizačnom reaktore sa kontinuálne predpolymerizuje kvapalný propylén. Zmes katalyzátora, trietylalumínia, cyklohexylmetyl-

dimetoxysilánu, propylénu a polypropylénu sa nadávkuje do prvého reaktora. Prídavne sa do prvého reaktora zavádza propylén cez zásobnú nádobu. V kvapalnom propyléne sa rozpustí vodík a etylén a v tomto prúde sa potom dávkujú do reaktora. V kvapalnom propyléne sa nastaví koncentrácia vodíka 60 ppm. Do prvého reaktora sa zavádza 17 t/h propylénu, pričom na jednu tonu propylénu sa dávkuje 7,5 kg etylénu. V reaktore sa nechá reagovať propylén za prítomnosti katalyzátora FR4S na polypropylén. Z prvého reaktora sa kontinuálne odoberá reakčná zmes a zavádza sa do druhého reaktora. Do druhého reaktora sa ďalej dávkuje 7 t/h propylénu. V tomto prúde propylénu je nastavená koncentrácia vodíka 420 ppm; koncentrácia etylénu je 7,5 kg etylénu na jednu tonu propylénu. Po priechode druhým reaktorom sa reakčná zmes spracováva v miešanom kotli zbavením tlaku na 1,8 MPa a odseparuje sa polypropylén od plynných komponentov. Plynný propylén sa kondenzuje, destiluje a potom sa zavádza späť do zásobnej nádoby. Na jeden liter kvapalného propylénu, ktorý sa nadávkuje do prvého reaktora, sa dávkuje 0,9 mmól hliníka, 0,18 mmól donoru a 5 μ mól katalyzátora (merané ako μ mól Ti).

V prvom reaktore je nastavený fázový pomer 3,3 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu; v druhom reaktore je nastavený fázový pomer 1,9 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu. Z reaktorov odvádzané množstvá tepla boli v pomere 1,4 : 1 (reaktor 1/reaktor 2). Takto získaný polypropylénový produkt má polydisperzitu M_w/M_n 7,0.

Príklad 4 (porovnávací)

Postupuje sa rovnako ako v príklade 4, nastaví sa však v prvom a v druhom reaktore fázový pomer 3,3 l kvapalného propylénu na jeden kg polypropylénu. Z reaktorov odoberané množstvá tepla sú v pomere 3,4 : 1 (reaktor 1/reaktor 2).

Získaný polypropylénový produkt má polydisperzitu M_w/M_n 4,8. Takto získaný polypropylénový prášok sa granuluje analogicky ako je popísané v príklade 2. Z granulátu sa vyrobia rúrky analogicky, ako je popísané v príklade 3

a podrobia sa skúškam trvanlivosti analogicky, ako je popísané v príklade 4. Vyrobené rúrky majú veľmi drsný povrch a nespĺňajú požiadavky podľa DIN 8078, odst. 3.5.

Rúrky boli podrobené rôznym skúškam trvanlivosti podľa DIN 53759. Hodnoty Soll sa nedosiahli.

Príklad 5

Postupuje sa rovnako ako v príklade 4, avšak do prvého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 10 kg/t propylénu a do druhého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 5 kg/t propylénu. Takto získaný polypropylénový prášok sa granuluje analogicky ako je popísané v príklade 2. Z granulátu sa vyrobia rúrky analogicky ako je popísané v príklade 3 a podrobia sa skúškam trvanlivosti analogicky, ako je popísané v príklade 4.

Vyrobené rúrky spĺňajú požiadavky podľa DIN 8078, odst. 3.5. Rúrky boli podrobené rôznym skúškam trvanlivosti podľa DIN 53759:

Skúšobná teplota	Napätie	Min. doba trvanlivosti (Soll)	Dosiah. doba trvanlivosti
95 °C	3.5 MPa	> 1000 h	> 7000 h
95 °C	3.7 MPa	> 300 h	> 3250 h
120 °C	2.3 Mpa	> 300 h	> 3250 h

Minimálne doby trvanlivosti, predpísané podľa DIN 8078 (Rohre aus PP) pre polypropylénové rúrky, sú veľmi prekročené. Rúrky podľa príkladu 5 majú veľmi dobré časové správanie a výborný hladký povrch.

Príklad 6

Postupuje sa rovnako ako v príklade 5, avšak do prvého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 5 kg/t propylénu a do druhého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 10 kg/t propylénu.

Vyrobené rúrky spĺňajú požiadavky podľa DIN 8078, odst. 3.5. Rúrky sa podrobili rôznym skúškam trvanlivosti podľa DIN 53759:

Skúšobná teplota	Napätie	Min. doba trvanlivosti (Soll)	Dosiah. doba trvanlivosti
95 °C	3.5 MPa	> 1000 h	> 5000 h
95 °C	3.7 MPa	> 300 h	> 2250 h
120 °C	2.3 Mpa	> 300 h	> 2250 h

Minimálne doby trvanlivosti, predpísané podľa DIN 8078 (Rohre aus PP) pre polypropylénové rúrky, sú značne prekročené. Rúrky podľa príkladu 6 majú veľmi dobré časové chovanie a výborný hladký povrch.

Príklad 7

Postupuje sa rovnako ako v príklade 5, avšak do prvého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 15 kg/t propylénu a do druhého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 1 kg/t propylénu.

Vyrobené rúrky spĺňajú požiadavky podľa DIN 8078, odst. 3.5. Rúrky boli podrobené rôznym skúškam trvanlivosti podľa DIN 53759:

Skúšobná teplota	Napätie	Min. doba trvanlivosti (Soll)	Dosiah. doba trvanlivosti
95 °C	3.5 Mpa	> 1000 h	> 7000 h
95 °C	3.7 Mpa	> 300 h	> 3250 h
120 °C	2.3 Mpa	> 300 h	> 3250 h

Minimálne doby trvanlivosti, predpísané podľa DIN 8078 (Rohre aus PP) pre polypropylénové rúrky, sú veľmi prekročené. Rúrky podľa príkladu 6 majú veľmi dobré časové správanie a výborný hladký povrch.

Príklad 8

Postupuje sa rovnako ako v príklade 5, avšak do prvého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 1 kg/t propylénu a do druhého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 15 kg/t propylénu.

Vyrobené rúrky spĺňajú požiadavky podľa DIN 8078, odst. 3.5. Rúrky boli podrobené rôznym skúškam trvanlivosti podľa DIN 53759:

Skúšobná teplota	Napätie	Min. doba trvanlivosti (Soll)	Dosiah. doba trvanlivosti
95 °C	3.5 MPa	> 1000 h	> 1100 h
95 °C	3.7 MPa	> 300 h	> 350 h
120 °C	2.3.MPa	> 300 h	> 340 h

Minimálne doby trvanlivosti, predpísané podľa DIN 8078 (Rohre aus PP) pre polypropylénové rúrky, sú značne prekročené. Rúrky podľa príkladu 7 majú veľmi dobré časové správanie a výborný hladký povrch.

Príklad 9

Postupuje sa rovnako ako v príklade 4, avšak ako stereoregulátor sa použije dicyklopentyldimetoxyasilán. Koncentrácia je 0,036 mmól dicyklopentyldimetoxyasilánu na jeden liter kvapalného propylénu. Do prvého reaktora sa nadávkuje 40 ppm vodíka. V druhom reaktore sa nastaví koncentrácia vodíka v prívodnom prúde na 3500 mól/ppm. Dosiahne sa kontaktný výťažok 30 kg polypropylénu/g katalyzátora. V konečnom produkte sa zistilo rozdelenie molekulovej hmotnosti M_w/M_n 18,5. Hodnota MFR (230/5) je 0,8 dg/min. Na jednu tonu propylénu sa dávkuje ako v prvom, tak tiež v druhom reaktore 7,5 kg etylénu.

Granulácia a výroba rúrok sa vykonáva analogicky ako je popísané v príklade 2 a 3. Vyrobené rúrky spĺňajú požiadavky podľa DIN 8078, odst. 3.5. Rúrky boli podrobené rôznym skúškam trvanlivosti podľa DIN 53759:

Skúšobná teplota	Napätie	Min. doba trvanlivosti (Soll)	Dosiah. doba trvanlivosti
95 °C	3.5 Mpa	> 1000 h	> 7900 h
95 °C	3.7 MPa	> 300 h	> 3550 h
120 °C	2.3 MPa	> 300 h	> 3500 h

Minimálne doby trvanlivosti, predpísané podľa DIN 8078 (Rohre aus PP) pre polypropylénové rúrky, sú značne prekročené. Rúrky podľa príkladu 9 majú veľmi dobré časové správanie a výborný hladký povrch.

Príklad 10

Postupuje sa rovnako ako v príklade 9, avšak do prvého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 10 kg/t propylénu a do druhého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 5 kg/t propylénu. Takto získaný polypropylénový prášok sa granuluje analogicky ako je popísané v príklade 2. Z granulátu sa vyrobia rúrky

analogicky ako je popísané v príklade 3 a podrobia sa skúškam trvanlivosti analogicky, ako je popísané v príklade 4. Vyrobené rúrky opäť značne prekračujú požiadavky na hodnoty Soll podľa DIN 53759; povrchy rúrok, ako vnútorné, tak vonkajšie, sú vynikajúco hladké.

Príklad 11

Postupuje sa rovnako ako v príklade 9, avšak do prvého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 10 kg/t propylénu a do druhého reaktora sa zavádza množstvo etylénu 5 kg/t propylénu. Takto získaný polypropylénový prášok sa granuluje analogicky ako je popísané v príklade 2. Z granulátu sa vyrobí rúrky analogicky ako je popísané v príklade 3 a podrobia sa skúškam trvanlivosti analogicky, ako je popísané v príklade 4. Vyrobené rúrky opäť značne prekračujú požiadavky na hodnoty Soll podľa DIN 53759; povrchy rúrok, ako vnútorné, tak vonkajšie, sú vynikajúco hladké.

Príklad 12

Postupuje sa rovnako ako v príklade 4, avšak ako stereoregulátor sa použije difenyldimetoxysilán. U prášku bola nameraná hodnota M_w/M_n 6,1. Hodnoty skúšok trvanlivosti podľa DIN boli prekročené; povrch rúrok je hladký.

Príklad 13

Postupuje sa rovnako ako v príklade 9, avšak do prvého reaktora sa dávkuje 80 ppm vodíka a do druhého reaktora 1 500 ppm vodíka. U prášku sa namerala hodnota M_w/M_n 12,5. Hodnoty skúšok trvanlivosti rúrok, vyrobených z tohto prášku podľa príkladov 2 a 3, podľa DIN boli prekročené; povrch rúrok je hladký.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vysokomolekulárny kopolymér z etylénových a propylénových stavebných jednotiek, ktorý má obsah etylénu v rozmedzí 1 až 10 % hmotnostných, **vyznačujúci sa tým**, že má index toku taveniny MFR (230/5) < 5 dg/min a rozdelenie molekulovej hmotnosti M_w/M_n v rozmedzí 6 až 20.

2. Kopolymér podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že hodnota MFR (230/5) je v rozmedzí 0,02 až 2 dg/min a rozdelenie molekulovej hmotnosti M_w/M_n v rozmedzí 7 až 18 a že má zabudovaných 2 až 8 % hmotnostných etylénových stavebných jednotiek.

3. Spôsob výroby propylén/etylénových kopolymérov podľa nároku 1 kopolymerizáciou propylénu a etylénu, prípadne s ďalším 1-olefínom so 4 až 20 uhlíkovými atómami, v suspenzii pri teplote v rozmedzí 30 až 150 °C, za tlaku 1,0 až 10,0 MPa a pri dobe zotrvania 30 minút až 6 hodín, za prítomnosti katalyzátora, organohlinitej zlúčeniny (B) a organokremičitej zlúčeniny (C), **vyznačujúci sa tým**, že sa polymerizácia vykonáva v dvoch reakčných stupňoch, pričom v prvom reakčnom stupni je suspenzný prostriedok ako monomér, tak tiež suspenzné činidlo a v prvom reakčnom stupni sa vyrobí polypropylén s viskozitou 500 až 1 400 ml/g a s podielom celkového polyméru 20 až 80 % a pričom po druhom reakčnom stupni má celkový polymér viskozitu 400 až 700 ml/g a polydisperzitu M_w/M_n 6 až 20.

4. Spôsob podľa nároku 3, **vyznačujúci sa tým**, že sa v prvom reakčnom stupni vyrobí polypropylén s podielom 45 až 75 % hmotnostných, vzťahujúc na celkový polymér.

5. Spôsob podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že v druhom reakčnom stupni sa vyrobí nízkomolekulárny polypropylén s viskozitou 200 až 400 ml/g a s podielom 55 až 25 % hmotnostných, výhodne 52 až 35 % hmotnostných, vzťahujúc na celkový polymér.

6. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 5, **vyznačujúci sa tým**, že sa vykonáva predpolymerizácia, pričom sa pred predpolymerizáciou navzájom zmieša komponent B a komponent C a potom sa uvedú do kontaktu s katalyzátorom a pričom sa v prítomnosti týchto aktívnych komponentov predpolymerizuje propylén v suspenzii pri dobe zotrvania 4 až 10 minút a pri teplote v rozmedzí 10 až 25 °C.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 6, **vyznačujúci sa tým**, že sa v prvom reakčnom stupni polymerizácie polymerizuje v kvapalnom propyléne pri teplote v rozmedzí 55 až 100 °C a pri dobe zotrvania 0,5 až 3,5 hodín.

8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 7, **vyznačujúci sa tým**, že sa v prvom reakčnom stupni nastaví fázový pomer v rozmedzí 2,5 až 4 l kvapalného propylénu pre jeden kg polypropylénu.

9. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 8, **vyznačujúci sa tým**, že sa v prvom reakčnom stupni nastaví koncentrácia etylénu v kvapalnej fáze 0,1 až 20 % hmotnostných.

10. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 9, **vyznačujúci sa tým**, že sa v druhom reakčnom stupni polymerizuje pri teplote v rozmedzí 55 až 100 °C, pričom sa nastaví fázový pomer v rozmedzí 1 až 2,5 l kvapalného propylénu pre jeden kg polypropylénu.

11. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 10, **vyznačujúci sa tým**, že sa v prvom a v druhom reakčnom stupni nastaví rôzny fázový pomer.

12. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 a 11, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako komponent B použije trimetylalumínium, triizobutylalumínium alebo trietylalumínium.

13. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 12, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako komponent C použije cyklohexylmetyldimetoxyasilán, bis-cyklopentyldimetoxyasilán alebo difenyldimetoxyasilán.

14. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 13, **vyznačujúci sa tým**, že sa komponent B používa v koncentrácii 0,001 až 10 mmól/l, výhodne 0,1 až 5 mmól/l.

15. Spôsob podľa niektorého z nárokov 3 až 14, **vyznačujúci sa tým**, že sa komponent C používa v pomere R ku komponentu B, ktorý sa počíta ako kvocient koncentrácie B ku koncentrácii C v mól/l a je nastavený v rozmedzí 1 až 200, výhodne 2 až 100, obzvlášť výhodne 2,5 až 75.