

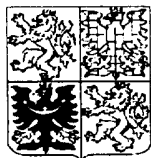
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 097

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2110-90**

(22) Přihlášeno: **26. 04. 90**

(30) Právo přednosti:
28. 04. 89 IT 89/20328

(40) Zveřejněno: **13. 08. 97**
(Věstník č. 8/97)

(47) Uděleno: **06. 11. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14. 01. 98**
(Věstník č. 1/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 297/08

C 08 F 4/02

C 08 L 23/10

(73) Majitel patentu:

HIMONT INCORPORATED, New Castle
County, DE, US;

(72) Původce vynálezu:

Cecchin Giuliano, Ferrara, IT;
Guglielmi Floriano, Ferrara, IT;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Polypropylenová kompozice a způsob její
přípravy**

(57) Anotace:

Polypropylenová kompozice skládající se (a) z 10 až 60 dílů hmotnostních homopolymeru propylenu s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického kopolymeru propylenu s ethylenem a/nebo alfa-olefinem $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkylový zbytek, obsahující více než 85 % hmotnostních propylenu a jehož index isotakticity je vyšší než 85, (b) z 10 až 40 dílů hmotnostních krystalické polymerní frakce obsahující ethylen, která je nerozpustná v xylenu při teplotě místnosti, (c) z 30 až 60 dílů hmotnostních amorfní kopolymerní frakce skládající se z ethylenu a propylenu a popřípadě malého podílu dienu, která je rozpustná v xylenu při teplotě místnosti a obsahuje 40 až 70 % hmotnostních ethylenu. Do rozsahu vynálezu rovněž náleží postup přípravy, při kterém se polymeruje propylen nebo jeho směs s ethylenem a/nebo alfa-olefinem za vzniku polymerní fáze (a), načež následuje jeden nebo více stupňů polymerace směsí ethylenu a propylenu obsahujících popřípadě dien, za vzniku polymerních fází (b) a (c), přičemž se používá katalyzátorů získaných z trialkylhlinité sloučeniny a pevné složky obsahující halogenid nebo halogenidalkoxid titanu a elektronodonovou sloučeninu nanesené na bezvodém chloridu hořečnatém.

CZ 283 097 B6

Polypropylenová kompozice a způsob její přípravy

Oblast techniky

5

Vynález se týká termoplastických polypropylenových kompozic, které mají elastomerní vlastnosti a získávají se ve formě kulovitých částic, vyznačujících se dobrou sypkostí a sypnou hmotností. Vynález se dále týká způsobu jejich přípravy.

10

Dosavadní stav techniky

Polypropylenové hmoty s elastickými vlastnostmi, které se však zachovávají schopnost zpracovávání na výrobky za použití zařízení a postupů běžně používaných při zpracování běžných termoplastických materiálů, nabývají v posledních letech stále na významu.

15

Tyto hmoty, které někdy bývají označovány termínem polyolefinové termoplastické elastomery, našly použití především v automobilovém průmyslu, při výrobě kabelů a při výrobě sportovního zboží. Díky svým výhodným vlastnostem je zde tendence nahrazovat jimi nákladnější termoplastické materiály na bázi polystyrenu a butadienového kaučuku.

20

Tyto hmoty se vyrábějí mísením ethylen-propylenového kaučuku (EPR) nebo ethylen-propylen-dienového kaučuku (EPDM) s krystalickými polyolefiny, zejména polypropylenem, přičemž mísení probíhá za podmínek dynamické vulkanizace.

25

Uvedený způsob výroby je náročný na spotřebu energie, přičemž mechanická homogenita vzniklých směsí složek není vždy taková, aby se u finálního produktu dosáhlo požadované rovnováhy optimálních vlastností.

30

Existuje proto stále potřeba vyvinout postup, kterým by bylo možno vyrábět polyolefinové hmoty s požadovanou rovnováhou elastických a plastických vlastností přímou polymerací.

Způsob výroby polymerních produktů s elasto-plastickými vlastnostmi přímo v polymerující fázi je popsán v patentu Spojených států amerických č. 4 298 721.

35

Termoplastické elastomery popsané v tomto patentu se získají polymerací směsí ethylenu a propylenu za použití specifických typů katalyzátorů nanesených na halogenidech hořčnatých, jako nosičích. Kopolymery získané tímto způsobem mají elasto-plastické vlastnosti, ale nejsou odolné vůči působení tepla, poněvadž mají poměrně nízkou teplotu tání (okolo 100 až 130 °C).

40

V patentu Spojených států amerických č. 4 489 195 je popsán způsob výroby polyolefinových termoplastických elastomerů dvoustupňovou polymerací za použití stereospecifických katalyzátorů nanesených na halogenidech hořčnatých, jako nosičích. V prvním stupni tohoto postupu se vyrábí homopolymer propylenu a ve druhém stupni, který se provádí přednostně v plynné fázi, se připravuje elastomerní ethylen-propylenový kopolymer.

45

Aby se zabránilo aglomeraci částic, udržuje se teplota ve druhém stupni na poměrně nízké hodnotě (pod 50 °C). Získaný polymer je v práškové formě.

50

Potřeba pracovat při poměrně nízké teplotě ve stupni přípravy kaučukovitého kopolymery je nevýhodná z hlediska zhoršení výměny tepla a snížení produktivity katalyzátoru. Podle údajů uvedených v tomto patentu neobsahují vyrobené hmoty polyethylenové frakce, které by byly nerozpustné v xylenu při teplotě místnosti.

V patentu Spojených států amerických č. 4 491 652 je popsána výroba polypropylenových thermoplastických elastomerů ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se propylen polymeruje na homopolymer polypropylenu a ve druhém stupni se polymerují směsi ethylenu a propylenu na kaučukovité kopolymery. Druhý stupeň se provádí v přítomnosti rozpouštědla při teplotě 60 až 80 ° C. Při práci při této teplotě dochází zčásti k rozpouštění kaučukovitého kopolymery a vytvářejí se kousky, které je třeba desintegrovat. Desintegrace se podle tohoto patentu provádí drcením. Jak je však dobře známo, jestliže procentický obsah kaučukovitého ethylen-propylenového kopolymery ve hmotě přestoupí asi 20 % hmotnostních, vztaženo na veškerý polymer, je nemožné se vyhnout aglomeraci částic, i když se polymerace provádí v přítomnosti stereospecifických katalyzátorů (viz publikovaná Evropská patentová přihláška č. 0029651 a belgický patent č. 876 413).

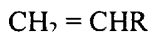
Jev, kdy dochází k aglomeraci je zvláště kritický v tom případě, kdy se stupeň kopolymerace ethylenu a propylenu provádí v plynné fázi. Praktické provádění postupu v plynné fázi je znemožněno zanášením a ucpáváním reaktoru.

Podstata vynálezu

Podle předmětného vynálezu se neočekávaně zjistilo, že za použití určitých specifických katalyzátorů nanesených na chlorid hořečnatý je možno získávat i při postupech v plynné fázi polypropylenové hmoty s plasto-elastickými vlastnostmi ve formě kulovitých částic, které mají dostatečně zvýšenou sypkost a sypnou hmotnost, a že je možno tyto hmoty používat při normálním zpracováním na finální výrobky, aniž by bylo nutno se uchýlovat k předběžné granulaci.

Podstata polypropylenové kompozice podle vynálezu spočívá v tom, že se skládá:

(a) z 10 až 60 dílů hmotnostních homopolymeru propylenu s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického kopolymery propylenu s ethylenem a/nebo alfa-olefinem obecného vzorce:



kde R představuje alkylový zbytek obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, který obsahuje více než 85 % hmotnostních propylenu a jehož index isotakticity je vyšší než 85,

(b) z 10 až 40 dílů hmotnostních krystalické polymerní frakce obsahující ethylen, která je nerozpustná v xylenu při teplotě místnosti,

(c) z 30 až 60 dílů hmotnostních amorfnní kopolymerní frakce skládající se z ethylen a propylenu a popřípadě malého podílu dienu, která je rozpustná v xylenu při teplotě místnosti a obsahuje 40 až 70 % hmotnostních ethylenu, přičemž tato kompozice má modul v ohybu nižší než 700 MPa, trvalou deformaci v tahu při 75 % nižší než 60 %, napětí v tahu vyšší než 6 MPa a vrubovou houževnatost Izod při -20 a -40 °C vyšší než 600 J/m.

Celkový obsah zpolymerovaného ethylenu je v této kompozici výhodně v rozmezí od 20 do 60 % hmotnostních. Modul v ohybu je v u této kompozice ve výhodném provedení v rozmezí od 200 do 500 MPa, a trvalá deformace v tahu mezi 20 až 50 % a napětí v tahu mezi 8 a 20 MPa.

Ve výhodném provedení má tato polypropylenová kompozice podle vynálezu podobu kulovitých částic o středním průměru v rozmezí od 500 do 7000 μm, sypkost odpovídající hodnotě nižší než 30 sekund a sypnou hmotnost po upěchování vyšší než 0,4 g/cm³.

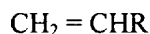
Podstata postupu výroby polypropylenové kompozice podle vynálezu spočívá v tom, že se polymeruje propylen nebo jeho směs s ethylenem a/nebo alfa-olefinem za vzniku polymerní fáze (a), načež následuje jeden nebo více stupňů polymerace směsí ethylenu a propylenu obsahujících popřípadě dien, za vzniku polymerních fází (b) a (c), přičemž se používá katalyzátorů získaných z trialkylhlinité sloučeniny a pevné složky obsahující halogenid nebo halogenidalkoxid titanu a elektrondonorovou sloučeninu nanesené na bezvodém chloridu hořečnatém, přičemž pevná složka má specifický povrch nižší než $100 \text{ m}^2/\text{gram}$, porozitu $0,2$ až $0,4 \text{ cm}^3/\text{gram}$, distribuci objemu pórů odpovídající skutečnosti, že více než 50% pórů má poloměr větší než 10 nm a rentgenové spektrum obsahující halogen s maximem intenzity v rozmezí úhlu 2θ $33,5$ až 35° a neobsahující žádné odrazy při $2 \theta = 14,95^\circ$.

Ve výhodném provedení tohoto postupu se stupeň polymerace propylenu provádí v kapalném monomeru a stupeň nebo stupně kopolymerace ethylenu s propylenem se provádí v plynné fázi. Rovněž je podle vynálezu výhodné provádět celý postup v plynné fázi.

Díky svým plasto-elastickým vlastnostem jsou hmoty podle vynálezu vhodné pro všechny aplikace, pro něž jsou určovány tradiční termoplastické polyolefinové elastomery. Kromě toho, vzhledem k tomu, že se tyto hmoty získávají za podmínek, při nichž se vznikající kaučukovitá fáze rovnoměrně rozděluje v polypropylenové matici, mají lepší vlastnosti než odpovídající směsi získávané mechanickým mísením složek.

Konečně, díky skutečnosti, že se tyto hmoty připravují za použití velmi aktivních katalyzátorů, je množství katalytických zbytků v těchto hmotách tak malé, že je není nutno z těchto hmot odstraňovat.

Jak již bylo uvedeno hmota podle vynálezu se skládá (a) z 10 až 60 dílů hmotnostních, ve výhodném provedení 20 až 50 dílů hmotnostních, kopolymeru propylenu s indexem isotakticky vyšším než 90 , výhodně v rozmezí od 95 do 98 , nebo krystalického kopolymeru propylenu s ethylenem a/nebo alfa-olefinem obecného vzorce



kde R představuje alkylovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, který obsahuje více než 85% hmotnostních propylenu a jehož index isotakticity je vyšší než 85 , (b) z 10 až 40 dílů hmotnostních polymerní frakce obsahující ethylen, která je nerozpustná v xylenu při teplotě místnosti, a

(c) ze 30 až 60 dílů hmotnostních, ve výhodném provedení podle vynálezu ze 30 až 50 dílů hmotnostních, amorfní kopolymerní frakce skládající se z ethylenu a propylenu a popřípadě malého podílu dienu, která je rozpustná v xylenu při teplotě místnosti a obsahuje 40 až 70% hmotnostních ethylenu.

Celkový obsah zpolymerovaného ethylenu se pohybuje v rozmezí od 20 do 60% hmotnostních.

Molekulová hmotnost různých frakcí (která se stanovuje měřením limitního viskozitního čísla, neboli vnitřní viskozity, v tetrahydronaftalenu při 135°C) kolísá v závislosti na druhu složek a indexu toku taveniny finálního produktu. Limitní viskozitní číslo leží obvykle v následujícím výhodném rozmezí:

- $0,5$ až 3 dl/g , v případě frakce (a) a
- 2 až 8 dl/g , v případě frakcí (b) a (c).

Jak již bylo uvedeno, hmoty podle vynálezu se získávají ve formě kulovitých částic, jejichž střední průměr leží v rozmezí od 500 do 7 000 μm , sypkost (při teplotě 70 °C) je lepší než 30 sekund (tj. jedná se o kratší časy než 30 s), sypná hmotnost (po upěchování) je vyšší než 0,4 g/cm³ a leží zejména v rozmezí od 0,4 do 0,6 g/cm³.

5

Hmoty vykazují přinejmenším jeden pík tání stanovený metodou diferenciální kalorimetrie DSC při teplotě vyšší než 140 °C, jejich modul pružnosti v ohybu je nižší než 700 MPa a výhodně je v rozmezí od 200 do 500 MPa, Vicat teplota měknutí je vyšší než 50 °C, tvrdost Shore A vyšší než 80 a Shore D vyšší než 30, trvalá deformace v tahu při 75 % je nižší než 60 % a zejména je v rozmezí od 20 do 50 %, napětí v tahu vyšší než 6 MPa a zejména je v rozmezí od 8 do 20 MPa.

10

Při prozkoumání hmot podle vynálezu pod elektronovým mikroskopem je vidět, že dispergovaná fáze je tvořena amorfním kopolymerem ethyleny a propyleny ve formě částic o průměrné velikosti menší než 2 μm .

15

Výrobky získané tvářením hmot podle vynálezu mohou nalézt použití zejména v automobilovém průmyslu, průmyslu elektrických kabelů a při výrobě sportovního zboží.

20

Kompozice podle vynálezu se vyrábějí polymeračním postupem, který zahrnuje alespoň dva stupně, přičemž v prvním stupni se propylen polymeruje za vzniku složky (a) a v následujících stupních se polymerují směsi ethyleny a propyleny za vzniku složek (b) a (c).

Polymerace se provádějí postupem v kapalně nebo plynné fázi nebo kombinovaným postupem zahrnujícím práci jak v kapalně, tak v plynné fázi.

25

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se stupeň homopolymerace propyleny provádí za použití kapalného propyleny jako ředidla a hned nato, bez mezistupňů, s výjimkou částečného odpaření propyleny, se provádí stupeň kopolymerace propyleny s ethylenem v plynné fázi.

30

Polymerace propyleny se může provádět v přítomnosti ethyleny nebo alfa-olefinu, jako je například 1-buten, 1-penten a 4-methyl-1-penten, v takovém množství, aby byl index isotakticity výsledného produktu vyšší než 85 %.

35

Kopolymerace propyleny s ethylenem může také probíhat v přítomnosti jiného alfa-olefinu nebo dienu, ať již konjugovaného, nebo nekonjugovaného, jako butadienu, 1,4-hexadienu, 1,5-hexadienu a ethyliden-1-norbonenu.

40

Reakční teplota ve stupni polymerace propyleny a ve stupni kopolymerace propyleny s ethylenem může být stejná nebo různá a obvykle leží v rozmezí od 40 do 90 °C, ve výhodném provedení v rozmezí od 50 do 80 °C v případě homopolymerace a v rozmezí od 50 do 70 °C v případě kopolymerace.

45

V prvním stupni se pracuje za tlaku odpovídajícím tlaku nasycených par kapalného propyleny při pracovní teplotě, který je popřípadě modifikován tlakem par malého množství inertního ředidla použitého pro dávkování katalytické směsi a přetlakem vodíku použitého jako regulátoru molekulové hmotnosti.

50

Tlak použitý ve stupni kopolymerace může činit 0,5 až 3 MPa, pokud se pracuje v plynné fázi. Doby setrvání v obou stupních se mohou měnit v závislosti na požadovaném poměru mezi homopolymerní frakcí a frakcemi binárních kopolymerů (b) a (c) a činí obvykle 30 minut až 8 hodin. Jako regulátorů molekulové hmotnosti se může používat tradičních přenašečů řetězce, jako vodíku nebo diethylzinku.

Katalyzátor používaný při polymeraci je tvořen reakčním produktem pevné složky obsahujícím sloučeninu titanu a elektrondonorní sloučeninu (interní donor), které jsou nanesené na chloridu hořečnatém jako nosiči, s trialkylhlinitou sloučeninou a elektrondonorovou sloučeninou (externím donorem), tzn. sloučeninou představující elektronový donor.

5

K tomu, aby se získala kompozice podle vynálezu ve formě sypkých částic s vysokou sypnou hmotností, musí mít použítá pevná katalytická složka následující vlastnosti:

10

- specifický povrch nižší než $100 \text{ m}^2/\text{g}$, zejména pak v rozmezí od 50 do $80 \text{ m}^2/\text{g}$,

- porozitu v rozmezí od 0,25 do $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ a

- rentgenové spektrum, v němž je přítomno halo při úhlu 2θ v rozmezí od $33,5$ do 35° a v němž není přítomen žádný odraz při úhlu $2\theta = 14,95^\circ$.

15

Taková katalytická složka se připravuje dále uvedeným způsobem. Nejprve se připraví adukt chloridu hořečnatého s alkoholem, který obvykle obsahuje 3 moly alkoholu na mol chloridu hořečnatého, ve formě kulovitých částic tak, že se roztavený adukt emulguje v inertním uhlovodíkovém kapalném prostředí, které se s aduktem nemísí a potom se emulze rychle ochladí, aby adukt ztuhl ve formě kulovitých částic.

20

Potom se částice podrobí částečné dealkoholizaci za zahřívání na teplotu v rozmezí od 50 do 130°C , při níž se sníží obsah alkoholu z 3 na 1 až 1,5 molu na mol chloridu hořečnatého. Modifikovaný adukt se suspenduje v chladném chloridu titaničitém v koncentraci 40 až 50 g/l a teplota suspenze se zvýší na 80 až 135°C , při níž se udržuje po dobu 1 až 2 hodin. K chloridu titaničitému se také přidá elektrondonorní sloučenina, která je zvolena ze souboru zahrnujícího alkyl-, cykloalkyl- a arylfthaláty, jako je například diisobutyl-, di-n-butyl- a di-n-oktylfthalát. Přebytek chloridu titaničitého se oddělí filtrací za horka nebo sedimentací a zpracování chloridem titaničitém se ještě jednou nebo vícekrát opakuje. Nakonec se vzniklá pevná látka promyje heptanem nebo hexanem a vysuší. Takto získaná katalytická složka má následující vlastnosti:

30

- specifický povrch: nižší než $100 \text{ m}^2/\text{g}$, zejména v rozmezí od 50 do $80 \text{ m}^2/\text{g}$,

35

- porozita: 0,25 až $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$,

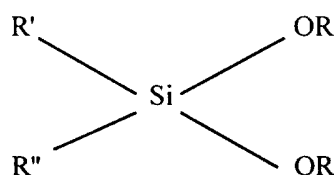
- distribuce objemu pórů: taková, že více než 50 % pórů má poloměr vyšší než 10 nm,

- rentgenové spektrum: v rentgenovém spektru je obsaženo halo s maximem intenzity v rozmezí úhlu 2θ $33,5$ až 35° a není přítomen odraz při $2\theta = 14,95^\circ$.

40

Z této pevné katalytické složky se získá katalyzátor tak, že se katalytická složka smísí s trialkylhlinitou sloučeninou, přednostně triethylhliníkem, nebo triisobutylhliníkem a elektrondonorní sloučeninou, přednostně zvolenou ze skupiny silanových sloučenin obecného vzorce

45



50

kde

R' a R", které jsou stejné nebo různé, představují vždy alkyl-, cykloalkyl- nebo arylskupiny s 1 až 18 atomy uhlíku a

5

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Typickými silany jsou difenyldimethoxysilan, dicyklohexyldimethoxysilan, methyl-terc.butyl-dimethoxysilan a diisopropyldimethoxysilan. Také je možno použít silanových sloučenin, jako je fenyltriethoxysilan.

10

Poměr Al/Ti leží obvykle v rozmezí od 10 do 200 a molární poměr silan/Al v rozmezí od 1/5 do 1/50.

15 Katalyzátory je možno předběžně uvádět do styku s malými množstvími olefinu /předpolymerace/, přičemž se udržují v suspenzi v uhlovodíkovém rozpouštědle a polymerace se provádí při teplotě v rozmezí od teploty místnosti do 60 °C do té doby, dokud nevznikne polymer, v množství od 0,5 do 3 násobku hmotnosti katalyzátoru. Předpolymerace se také může provádět v prostředí kapalného monomeru a v tomto případě se nechá provádět tak dlouho, dokud se

20

Data uvedená v příkladech a přehledech vlastností byla získána za použití následujících metod:

<u>Vlastnost</u>	<u>metoda</u>
25	
- index toku taveniny (M.F.R.L.) - hmotnostní obsah ethylenu - limitní viskozitní číslo	ASTM-D 1238 IČ spektroskopie stanovení se provádí v tetrahydronaftalenu při 135 °C
30	
- obsah frakce rozpustné v xylenu - modul v ohybu - vrubová houževnatost Izod - teplota měknutí podle Vicata (1 kg) - tvrdost Shore A/D	viz poznámku uvedenou před příklady ASTM-D 790 ASTM-D 256 ASTM-D 1525 ASTM-D 2240
35	
- trvalá deformace v tahu při 75 % - napětí v tahu - specifický povrch - porozita - sytná hmotnost	ASTM-D 412 ASTM-D 638 BET BET DIN-53194
40	
- sypkost	doba za kterou propadne 100 g polymeru nálevkou, jejíž výtokový otvor má průměr 12,7 mm a stěny jsou odkloněny 20° od svislice
- granulometrie	ASTM-D 1921-63
45	
- odolnost proti zbělení	stanovuje se rázem kladiva, obsahujícího polokulovitý nárazník o průměru 12,7 mm, o hmotnosti 78 g na kotouč ze zkoušeného polymeru tvářený vstřikovým litím. Měří se jednak minimální výška (h), při níž dojde ke zbělení a jednak velikost zbělené plochy při maximální výšce, které zařízení umožňuje dosáhnout (76 cm).
50	

Vzorky, které se mají podrobit různým fyzikálně mechanickým zkouškám se přímo tváří z polymeru ve formě kulovitých částic, který byl předběžně stabilizován 0,1 % hmotnostního stabilizátoru Irganox^(R) 1010 a 0,1 % hmotnostního stabilizátoru BHT (2,6 diterc.-butyl-para-kresol) za použití vstřikovacího lisu GBF V160 za následujících podmínek:

5

- teplota taveniny polymeru: 190 °C
- teplota formy 60 °C
- doba vstřikování 20 sekund
- doba chlazení 25 sekund.

10

Celkový hmotnostní procentický obsah binárního kopolymeru (% Bp = % C + % B) se vypočítá tak, že se hmotnost směsi propylenu a ethylenu uváděné ve druhém stupni dělí hmotností výsledného produktu a výsledek se násobí 100.

15

Hmotnostní procentická množství tří frakcí A, B a C uvedené v textu se určí následujícím způsobem:

$$\begin{aligned} \% A &= 100 - \% Bp \\ \% C &= Sc - P.Sp \end{aligned}$$

20

kde

Sc je hmotnostní procentický obsah frakce výsledného produktu rozpustné v xylenu a

25

Sp je hmotnostní procentický obsah polypropylenové frakce A a

P znamená hmotnostní poměr polypropylenové frakce a výsledného produktu.

$$\% B = 100 - \% A - \% C.$$

30

Hmotnostní procentický obsah ethylenu ve frakci C výsledného produktu rozpustného v xylenu se vypočítá podle vzorce

35

$$\% \text{ ethylenu ve frakci C} = \frac{C_F - C_p \cdot Q}{Y}$$

kde

40

C_F představuje hmotnostní procentický obsah ethylenu ve frakci výsledného produktu rozpustné v xylenu,

C_p představuje hmotnostní procentický obsah ethylenu ve frakci A polypropylenu, která je rozpustná v xylenu,

45

Q představuje hmotnostní procentický obsah podílu rozpustného v xylenu frakce A vynásobený hmotnostním zlomkem frakce A vzhledem k výslednému produktu a dělený hmotnostním zlomkem podílu rozpustného v xylenu vzhledem k výslednému produktu,

50

Y představuje hmotnostní procentický obsah frakce C vynásobený hmotnostním procentickým obsahem veškerého binárního kopolymeru a vydělený číslem 100.

Procentický obsah polymeru rozpustného v xylenu se stanovuje následujícím způsobem: 2,5 g polymeru se rozpustí za míchání ve 250 ml xylenu o teplotě 135 °C. Po 20 minutách se roztok nechá zchladnout za stálého míchání na 25 °C a potom se nechá 30 minut stát. Sraženina se odfiltruje přes filtrační papír, roztok se odpaří v proudě dusíku a jeho zbytky se odeženu za vakua sušením produktu do konstantní hmotnosti. Ze zjištěné hodnoty lze vypočítat hmotnostní procentický obsah polymeru rozpustného v xylenu při teplotě místnosti. Hmotnostní procentický obsah polymeru nerozpustného v xylenu při teplotě místnosti je považován za index isotakticity polymeru. Takto získaná hodnota se v podstatě shoduje s hodnotou indexu isotakticity zjištěnou extrakcí vroucím n-heptanem, kterou je definován index isotakticity u polypropylenu.

Vynález je blíže popsán v následujících příkladech. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezuje.

15 Příklady

Obecné pracovní postupy

Zkouška se provádí ve 22litrovém autoklávu z nerezové oceli vybaveném spirálovým magnetickým míchadlem, které pracuje při frekvenci otáčení asi 90 min⁻¹. Pokud není uvedeno jinak, udržuje se teplota a tlak během reakce konstantní. Plynová fáze se kontinuálně analyzuje plynovým chromatografem zapojeným do proudu. Provoz je vsázkový a zahrnuje dva stupně. V prvním stupni se provádí homopolymerace propylenu v kapalném monomeru a ve druhém kopolymerace ethylenu s propylenem v plynné fázi.

25 A) První stupeň

Do autoklávu se při 20 °C uvede v následujícím pořadí 16 litrů kapalného propylenu a katalytický komplex tvořený pevnou složkou (asi 0,15 g) a směsí 75 ml 10% roztoku triethylhliníku (TEAL) v hexanu a vhodného množství fenylnitriethoxysilanu (PES) (při molárním poměru Al/PES = 10).

Do autoklávu se uvede propylen až do požadovaného tlaku. Teplota se během asi 10 minut zvýší na 70 °C a na této hodnotě se udržuje po celou dobu polymerace. Plynná fáze se kontinuálně analyzuje na vodík a koncentrace vodíku se udržuje konstantní jeho doplňováním. Pokud se používá jako komonomer ethylenu, kontinuálně se doplňuje během polymerace tak, aby se jeho obsah v plynné fázi udržoval na konstantní hodnotě. Po určené době se prakticky všechny zbývající monomer vypustí odplyněním při 60 °C za současného vyrovnávání na atmosférický tlak.

40 B) Druhý stupeň

Homopolymer z prvního stupně se po odebrání vzorku, za účelem provedení různých analýz, zahřeje na stanovenou teplotu. V uvedeném pořadí se postupně uvede propylen a ethylen ve vzájemném poměru a množství potřebném pro získání plynné fáze o požadovaném složení a tlaku.

V průběhu polymerace se tlak udržuje na konstantní hodnotě uváděním směsi ethylenu a propylenu o stejném složení, jako má požadovaný binární kopolymer, která je obsažena ve válci s termostatem nastaveným na 90 °C.

Doba dávkování se mění podle reaktivity katalytického systému a podle množství binárního kopolymeru, které má vzniknout, za účelem dosažení požadovaného poměru homopolymeru a binárního kopolymeru v produktu.

Na konci zkoušky se prášek vyjme, stabilizuje a v proudu dusíku vysuší v sušárně při 60 °C.

Katalytická složka se připraví z aduktu o složení $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ získaného ve formě kulovitých částic způsobem popsaným v příkladu 2 US patentu č. 4 399 054 s tím rozdílem, že se pracuje s otáčkami 3000 místo 10 000 min^{-1} . Adukt se potom dealkoholizuje zahříváním při teplotě postupně vzrůstající z 50 na 100 °C v proudu dusíku, dokud obsah alkoholu nedosáhne 1,5 mol na mol chloridu hořečnatého. Částečně dealkoholizovaný adukt má specifický povrch 9,1 m^2/g a sypnou hmotnost 0,564 g/cm^3 .

25 g tohoto produktu se přidá k 625 ml tetrachloridu titaničitého za míchání při 0 °C. Směs se v průběhu jedné hodiny zahřeje na 100 °C. Když teplota dosáhne 40 °C, přidá se diisobutylftalát v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{Mg}/\text{diisobutylftalát} = 9$. Směs se zahřívá po dobu 2 hodin na 100 °C, nechá se usadit a kapalina se odsaje. Přidá se dalších 550 ml chloridu titaničitého a směs se 1 hodinu zahřívá na 120 °C. Směs se nechá usadit a kapalina se za horka odsaje. Pevná látka se šestkrát promyje za použití 200 ml bezvodého hexanu o teplotě 60 °C a potom třikrát při teplotě místnosti. Pevná látka se vysuší a po vakuovém sušení má následující vlastnosti:

- porozita 0,261 cm^3/g
- specifický povrch 66,5 m^2/g
- sypná hmotnost 0,440 g/cm^3

Všechny zkoušky, pracovní podmínky použité při jejich provádění a dosažené výsledky jsou shrnuty v tabulkách 1A a 1B.

V příkladech 2 a 4 bylo jako externího donoru použito difenyldimethoxysilanu místo fenyltriethoxysilanu.

Tabulka 1A

Příklad	1	2	3	4
První stupeň				
- tlak (MPa)	3,64	3,04	3,56	3,12
- doba (min.)	90	60	30	60
- obsah vodíku v plynné fázi (% mol)	14,1	0,6	11,9	1,7
- obsah ethylenu v plynné fázi (% mol)	-	-	-	1,55
- index isotakticity (% hmot)	94,6	95,8	95,2	94,7
- limitní viskozitní číslo (dl/g)	0,68	1,98	0,96	1,36
- obsah ethylenu (% hmot)	-	-	-	2,6
- obsah ethylenu v podílu rozpustném v xylenu (% hmot)	-	-	-	12,1
Druhý stupeň				
- teplota (°C)	60,0	70	60	70
- tlak (MPa)	1,20	1,13	1,13	1,13
- doba (min)	215	350	370	405
- obsah vodíku v plynné fázi (% mol)	0,4	1,0	2,05	1,1
- obsah ethylenu v plynné fázi (% mol)	29,1	35,2	51,1	33,9
- hmotnostní poměr ethylenu k propylenu v uváděné směsi	45/55	55/45	70/30	51/49

Tabulka 1B

příklad	1	2	3	4
Výsledný produkt				
- výtěžek kg polymeru/g Ti	851	1230	933	1380
- obsah binárního kopolymeru (Bp) (% hmot)	56,3	76,4	78,2	57,4
- obsah ethylenu (% hmot)	30,1	41,5	55,1	29,3
- limitní viskozitní číslo (dl/g)	1,89	2,38	2,44	1,95
- index toku taveniny (g/10 min)	18,0	1,25	2,7	4,0
- obsah frakce rozpustné v xylenu (Sc) (% hmot)	42,5	42,7	44,2	36,5
- obsah frakce B (% hmot)	16,2	34,8	38,0	21,8
- obsah frakce C (% hmot)	40,1	41,6	40,2	35,6
- obsah ethylenu ve frakci rozpustné v xylenu (CF) (% hmot)	42,5	52,1	58,8	44,8
- obsah ethylenu ve frakci C (% hmot)	45,0	53,3	67,5	47,1
- teplota tání (DSC) (°C)	163	163,5	163	148
- modul v ohybu (MPa)	350	320	270	300
- vrubová houževnatost Izod (c.i.)-40 (J/m)	N.B.	N.B.	950	N.B.
- odolnost proti zbělení (výška) (cm)	>76	>76	>76	>76
- odolnost proti zbělení (plocha) (cm ²)	0	0	0	0
- teplota měknutí podle Vicata (1 kg) (°C)	84	86	73	97
- tvrdost Shore A	97	94	91	95
- tvrdost Shore D	45	42	36	46
- trvalá deformace v tahu při 75 % (%)	48	40	37	40
- napětí v tahu (MPa)	8,1	12,1	11,7	15,6
- sypná hmotnost po upěchování (g/cm ³)	0,47	0,46	0,48	0,47
- sypkost při 70 °C (s)	11	11	12	14
- střední průměr granulí (μm)	1400	2000	1400	2000

N.B. = nerozlomí se

5

Další znaky, výhody a možná provedení vynálezu jsou odborníkům zřejmá na základě tohoto popisu. V této souvislosti je třeba zdůraznit, že v popisu jsou uvedena značně podrobně určitá specifická provedení vynálezu, na něž se však vynález neomezuje. Do jeho rozsahu spadají i všechny variace a modifikace provedené v jeho duchu, pokud jsou pokryty následující definicí

10

předmětu vynálezu.

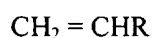
15

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polypropylenová kompozice, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se skládá z

20

(a) 10 až 60 dílů hmotnostních homopolymeru propylenu s indexem isotakticity vyšším než 90 nebo krystalického kopolymeru propylenu s ethylenem a/nebo alfa-olefinem obecného vzorce:



25

kde R představuje alkylový zbytek obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, který obsahuje více než 85 % hmotnostních propylenu a jehož index isotakticity je vyšší než 85,

(b) 10 až 40 dílů hmotnostních krystalické polymerní frakce obsahující ethylen, která je nerozpustná v xylenu při teplotě místnosti,

- 5 (c) 30 až 60 dílů hmotnostních amorfní kopolymerní frakce skládající se z ethylenu a propylenu a popřípadě malého podílu dienu, která je rozpustná v xylenu při teplotě místnosti a obsahuje 40 až 70 % hmotnostních ethylenu, přičemž tato kompozice má modul v ohybu nižší než 700 MPa, trvalou deformaci v tahu při 75 % nižší než 60 %, napětí v tahu vyšší než 6 MPa a vrubovou houževnatost Izod při -20 a -40 °C vyšší než 600 J/m.

10

2. Polypropylenová kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že její celkový obsah zpolymerovaného ethylenu je v rozmezí od 20 do 60 % hmotnostních.

- 15 3. Polypropylenová kompozice podle nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že její modul v ohybu je v rozmezí od 200 do 500 MPa, a trvalá deformace v tahu mezi 20 až 50 % a napětí v tahu mezi 8 a 20 MPa.

- 20 4. Polypropylenová kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že má podobu kulovitých částic o středním průměru v rozmezí od 500 do 7000 μm , sypkosti odpovídající hodnotě nižší než 30 sekund a sypné hmotnosti po upěchování vyšší než 0,4 g/cm³.

- 25 5. Způsob výroby polypropylenové kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se polymeruje propylen nebo jeho směs s ethylenem a/nebo alfa-olefinem za vzniku polymerní fáze (a), načež následuje jeden nebo více stupňů polymerace směsí ethylenu a propylenu obsahujících popřípadě dien, za vzniku polymerních fází (b) a (c), přičemž se používá katalyzátorů získaných z trialkylhlinité sloučeniny a pevné složky obsahující halogenid nebo halogenidalkoxid titanu a elektronodonorovou sloučeninu nanesené na bezvodém chloridu hořečnatém, přičemž pevná složka má specifický povrch nižší než 100 m²/gram, porozitu 0,2 až 30 0,4 cm³/gram, distribuci objemu pórů odpovídající skutečnosti, že více než 50 % pórů má poloměr větší než 10 nm a rentgenové spektrum obsahující halogen s maximem intenzity v rozmezí úhlu 2 θ 33,5 až 35° a neobsahující žádné odrazy při 2 θ = 14,95°.

- 35 6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že stupeň polymerace propylenu se provádí v kapalném monomeru a stupeň nebo stupně kopolymerace ethylenu s propylenem se provádí v plynné fázi.

- 40 7. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se postup provádí v plynné fázi.

45

Konec dokumentu
