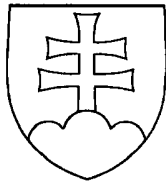


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 17.11.86
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 255 867/1985
(32) Dátum priority: 15.11.85
(33) Krajina priority: JP
(40) Dátum zverejnenia: 10.09.97
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

8295-86

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08F 297/08

(71) Prihlasovateľ: CHISSO CORPORATION, Kitaku, JP;

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

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

(57) Anotácia:

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

Kontinuálny spôsob výroby blokového polyméru propylénu a etylénu

Oblasť techniky

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

Doterajší stav techniky

Kryštalický polypropylén, ktorý bol vyrábaný za použitia katalyzátora, riadiaceho stereoregularitu, vyvolal rad problémov.

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

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

Najmä v prípade, že blokový kopolymér sa vyrába po vsádzkach, je výťažok kopolyméru na jednotku času a na objem polymerizačnej nádoby nižší než v prípade, že sa polymerizácia vykonáva kontinuálne, čo znamená zvýšenú cenu výsledného produktu. Na druhej strane v prípade niekoľkostupňovej kontinuálnej polymerizácie dochádza k distribúcii (ktorá je

zrejme veľmi blízka úplnej distribúcii v miešacej nádobe) vzhľadom k retenčnej dobe častíc určitého katalyzátora v polymerizačnej nádobe v určitých stupňoch, takže sa vytvárajú zhľuky časti polyméru, ktorých distribúcia zodpovedá proporcii polypropylénu alebo tej časti, ktorá obsahuje veľké množstvo propylénu a časti, ktorá obsahuje polyetylén alebo pomerne veľké množstvo etylénu. Týmto spôsobom vzniká ďalšia nevýhoda v tom smere, že vlastnosti výsledného produktu sa menia v závislosti na tejto nerovnomernej distribúcii. Aby bolo možné prekonať túto nevýhodu kontinuálnych polymerizačných postupov, bol navrhnutý celý rad ďalších postupov. Napríklad v uverejnených japonských patentových prihláškach č. Sho 58-49716/1983, Sho 55-116717/1980, Sho 58-69215/1983 a podobne, boli navrhnuté postupy, pri ktorých suspenzia, ktorá opúšťa polymerizačnú nádobu po polymerizácii polypropylénu, sa triedi pomocou cyklónu a výsledné jemné častice sa znovu vracajú na polymerizáciu propylénu. Pretože však triedenie častíc katalyzátorov podľa ich veľkosti vždy nezodpovedá retenčnej dobe, nie je týmto spôsobom možné dosiahnuť zlepšenie v nerovnomernosti výsledného produktu.

V uverejnených japonských patentových prihláškach č. Sho 57-195718/1982, Sho 58-29811/1983 a podobne, je opísaný spôsob, pri ktorom sa prerušovane privádza do polymerizačnej nádoby katalyzátor a tiež prerušovane sa odvádza suspenzia tak, aby bolo možné znížiť množstvo katalyzátora, ktoré je privádzané pri polymerizácii etylénu s krátkou retenčnou dobou, v tomto prípade však vzniká ďalší problém, pretože dochádza k nestálosti polymerizačnej reakcie.

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

na inaktiváciu, avšak účinok pri selektívnej inaktivácii častíc katalyzátora ešte nie je dostatočný.

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

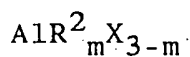
V súčasnej dobe bol vykonávaný široký výskum na odstránenie vyššie uvedených nevýhod skôr známych spôsobov a bolo dokázané, že nevýhody je možné odstrániť tak, že sa podrobí selektívnej deaktivácii katalyzátor, ktorý prešiel časťou, v ktorej dochádza k polymerizácii propylénu s retenčnou dobou, ktorá je oveľa kratšia než priemerná retenčná doba v časti, v ktorej dochádza k polymerizácii etylénu, pričom sa pôsobí zlúčeninou, ktorá je účinná ako inhibítor polymerizačnej reakcie v časti, v ktorej dochádza k polymerizácii etylénu s následnou polymerizáciou, čím je možné zabrániť tvorbe častíc polyméru, ktoré majú oveľa vyšší podiel polyetylénu než u skôr známych produktov.

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

Podstata vynálezu

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

- A) tuhej zložky katalyzátora s obsahom titánu, ktorá sa nechá reagovať s
B) organohlinitou zlúčeninou všeobecného vzorca



kde

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

X znamená atóm halogénu a

m má hodnotu $3 \geq m > 1,5$,

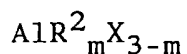
pričom reakcia zložky A a B sa uskutočňuje v inertnom rozpúšťadle alebo v propyléne ako v rozpúšťadle, spočívajúci v tom, že sa v prvom stupni kontinuálne vykonáva polymerizačný postup, v ktorom dochádza k polymerizácii propylénu tak, že sa privádza etylén a propylén v pomere etylén/(etylén + propylén)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

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

Tuhá zložka A) s obsahom titánu, použitá pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu, nemá žiadne zvláštne vymedzenie, ide o tuhý katalyzátor s obsahom titánu, je však výhodnejšie použiť tzv. vysoko účinné katalyzátory, ako je vysoko účinný chlorid titanitý redukčného typu, získaný redukciou chloridu titaničitého organohlinitou zlúčeninou s následným spracovaním výsledného materiálu pôsobením zlúčeniny, ktorá je donorom elektrónov a zlúčeniny, ktorá je príjemcom elek-

trónov alebo použitím katalyzátora na nosiči, ktorý je možné získať tak, že sa uvedie do kontaktu chlorid titaničitý, zlúčenina horčíka a zlúčenina, ktorá je donorom elektrónov a podobne. Katalyzátor je totiž vo svojej účinnosti zabrzdený pridaním glykoléteru, takže použitie vysoko účinného katalyzátora uľahčí ďalšie spracovanie po polymerizácii, napríklad odstránenie popola.

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



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

X znamená atóm halogénu a

m má hodnotu $3 \geq m > 1,5$.

Môže napríklad ísť o dietylalumíniumchlorid, trietylalumínium, tri-n-butylalumínium, triizobutylalumínium, tri-n-hexylalumínium, dietylalumíniumbromid, dietylalumíniumjodid a podobne, tieto látky je možné použiť jednotlivo alebo v zmesi.

Ďalej je možné okrem vyššie uvedenej tuhej zložky A) s obsahom titánu a organohlinitej zložky B) použiť zlúčeniny, ktoré sa zvyčajne používajú ako tretia zložka, najmä zlúčeniny, ktoré môžu byť darcom elektrónov. Príkladom týchto látok môžu byť zlúčeniny, ktoré obsahujú atóm kyslíka, dusíka, síry, fosforu alebo kremíka a podobne, napríklad étery, alkoholy, estery, aldehydy, alifatické kyseliny, ketóny, nitrily, amíny, amidy, močoviny, tiomočoviny, izokyanáty, azozlúčeniny, fosfíny, fosfity, fosfinity, tioétery, tioalkoholy, organokremíkové zlúčeniny a podobne.

Príkladom tretej zložky, ktorá sa používa v druhom stupni spôsobu podľa vynálezu, môžu teda byť glykolétery, napríklad etylénglykolmonoalkylétery, etylénglykoldialkylétery, propylénglykolmonoalkylétery, propylénglykoldialkyl-

étery a podobne, najmä etylénglykolmonometyléter, etylénglykoldimetyléter, etylénglykolmonoethyléter, etylénglykoldiethyléter, etylénglykolmonopropyléter, etylénglykoldipropyléter, etylénglykolmonobutyléter, etylénglykoldibutyléter, propylénglykolmonometyléter, propylénglykoldimetyléter, propylénglykolmonoethyléter, propylénglykoldiethyléter, propylénglykolmonopropyléter, propylénglykoldipropyléter, propylénglykolmonobutyléter, propylénglykoldibutyléter a podobne a ďalej kondenzačné zlúčeniny glykolu, napríklad dietylénglykolmonoalkylétery, dietylénglykoldialkylétery, trietylénglykolmonoalkylétery, trietylénglykoldialkylétery, tetraetylénglykolmonoalkylétery, tetraetylénglykoldialkylétery, dipropylénglykolmonoalkylétery, dipropylénglykoldialkylétery, tripropylénglykolmonoalkylétery, tripropylénglykoldialkylétery, tetrapropylénglykolmonoalkylétery, tetrapropylénglykoldialkylétery, polyetylénglykolmonoalkylétery, polyetylénglykoldialkylétery, polypropylénglykolmonoalkylétery, polypropylénglykoldialkylétery, a podobne, príkladom alkylových skupín týchto éterov sú uhľovodíkové zvyšky s 1 až 20 atómami uhlíka s priamym reťazcom. Je tiež možné použiť glykolétery, získané reakciou etylénoxidu s propylénoxidom. Pokiaľ ide o množstvo éteru C), je možné dosiahnuť rôzne účinky podľa typu glykoléteru, tieto látky sa používajú v pomere mol/atóm titánu = 0,01 až 1,0 v (C)/(A), vzťahnuté na titán v zložke A) katalyzátora s obsahom titánu. Je najmä výhodné pridať zložku C) v takom množstve, aby účinnosť katalyzátora sa pohybovala v rozmedzí 30 až 80 %, pričom účinnosť katalyzátora bez pridania glykoléteru sa pokladá za 100 %. V prípade, že sa pridá príliš veľké množstvo, aj napriek tomu, že účinok na inaktiváciu katalyzátora s krátkou dobou prechodu je veľký, zníženie účinnosti katalyzátora ako celku je tiež také veľké, že pridanie takého veľkého množstva je z ekonomického hľadiska nežiadúce a okrem toho sa zníži možnosť riadenia pomeru množstva polyméru, získaného v prvom polymerizačnom stupni i) a množstvo polyméru, získaného v druhom polymerizačnom stupni ii), čo je nežiadúce. V prípade, že množstvo zložky C) je príliš malé, je inaktivácia katalyzá-

tora s krátkou dobou prechodu nedostatočná, takže tento prípad je tiež nežiadúci.

Príčina skutočnosti, že glykolétery C), používané pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu, sú oveľa účinnejšie než až dosiaľ používané ketóny, amíny, amidy, alkylétery, estery karboxylových kyselín, halogenidy a podobne, dosiaľ nebola vysvetlená, predpokladá sa však, že zložka C) reaguje so zlúčeninou hliníka B) za vzniku komplexu, nerozpustného v inertnom rozpúšťadle, takže reakcia s katalyzátorom vo vnútri častíc polyméru je ťažká, čím sa vysvetľuje prednostná inaktivácia katalyzátora s krátkou dobou prechodu. Pravdepodobne je nutnou podmienkou, aby sa vytvoril komplex, nerozpustný v inertnom rozpúšťadle, tento komplex potom ťažko preniká do vnútorného priestoru polymerných častíc.

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

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

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

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

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

Pokiaľ ide o spôsob pridávania glykoléteri C), je možné pridať zlúčeninu C) do tanku, napríklad do tanku, v ktorom sa oddeľuje monomér propylénu, t.j. do medzistupňa medzi prvým stupňom i) a druhým stupňom ii) alebo je tiež možné pridať túto látku priamo k druhému stupňu ii). Druhý stupeň ii) sa zvyčajne vykonáva pri polymerizačnej teplote 20 až 80 °C, s výhodou 40 až 70 °C pri tlaku 0 až 50 kg/cm² pri priemernej retenčnej dobe 20 minút až 10 hodín. Molekulová hmotnosť sa zvyčajne riadi vodíkom, ktorého koncentrácia v plynnej fáze sa pohybuje v rozmedzí 1 až 40 molových %. Molárny pomer etylénu (C₂⁼) k propylénu (C₃⁼) v druhom stupni ii) je C₂⁼/C₂⁼ + C₃⁼ = 10 až 100 % hmotnostných, s výhodou 20 až 70 % hmotnostných. Podiel množstva polyméru, ktorý

je v tomto stupni polymerizovaný, je 5 až 40 % hmotnostných, s výhodou 10 až 20 % hmotnostných, vzťahnuté na celkové množstvo výsledného blokového polyméru propylénu a etylénu. Okrem toho, okrem etylénu a propylénu je možné súčasne použiť iné α -olefíny, nekonjugované diény a podobne. MI (1) polyméru, získaného v polymerizačnom stupni i) a MI (2) polyméru, získaného v polymerizačnom stupni ii) sú navzájom s výhodou vo vzťahu

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

kde

MI znamená hodnotu indexu topenia, meraného pri teplote 230 °C pri zaťažení 2,16 kg podľa spôsobu opísaného v norme (ASTM D-1238) a MI (1) znamená hodnotu MI polyméru z prvého stupňa, zatiaľ čo MI (2) znamená vypočítanú hodnotu, získanú z pozorovanej hodnoty MI po dovŕšení druhého stupňa, ide teda o hodnotu MI (1 + 2) a frakcia polyméru z prvého stupňa (V_1) a frakcia polyméru z druhého stupňa (V_2) zodpovedá nasledujúcim rovniciam (2) a (3):

$$\log \text{MI (1+2)} = V_1 \log \text{MI (1)} + V_2 \log \text{MI (2)} \quad (2)$$

$$V_1 + V_2 = 1,0.$$

$$\text{MI (1)}$$

V prípade, že hodnota $\log \frac{\text{MI (1)}}{\text{MI (2)}} < 2$, má výsledný po-

$$\text{MI (2)}$$

lymér nevýhodné vlastnosti, pokiaľ ide o odolnosť proti nárazu pri nižšej teplote, predĺženie pri pretrhnutí, pevnosť v ohybe a podobne. Okrem toho sa v tomto prípade tvorí veľké množstvo polyméru, rozpustného v polymerizačnom rozpúšťadle, a hospodárnosť postupu je teda znížená.

MI (1)

V prípade, že hodnota $\log \frac{\text{MI (1)}}{\text{MI (2)}} > 5$, je nemožné,

MI (2)

úplne zabrániť tvorbe FE ("rybie očká") vo výslednom polyméri, polymér má zhoršený vzhľad a je málo odolný pri náraze za nižších teplôt.

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

V príkladoch boli použité nasledujúce meracie metódy:

- MI: stanovenie podľa normy ASTM D-1238 (g/10 min), 230 °C, zaťaženie 2,16 kg,
- obsah etylénu: udáva sa v % hmotnostných podľa výsledku absorpčného spektra v infračervenom svetle,
- pomer množstva, polymerizovaného v prvom stupni i), k množstvu v druhom stupni ii). Kopolyméry, ktoré mali rôzny pomer etylén/propylén, boli pripravené vopred a v infračervenom svetle bola pripravená kalibračná krivka za použitia štandardných vzoriek vyššie uvedeníých vzoriek vyššie uvedených kopolymérov, takže potom bolo možné odpočítať z krivky pomer v % hmotnostných oboch vyššie uvedených zložiek, vzťahnuté na celkovú hmotnosť výsledného polyméru,
- účinnosť katalyzátora v druhom stupni ii): účinnosť v prípade, kedy nebol pridaný žiadny glykoléter, bola považovaná za 100 %.
- FR: Metódou podľa Chissa bol stanovený počet "rybích očiek" na plochu 1000 cm².
- Modul v ohybe: podľa normy JIS K6758 Pa.
- Pevnosť v ťahu: podľa normy JIS K6758 Pa.
- Predĺženie pri pretrhnutí: podľa normy JIS K6758 (%).
- Pevnosť pri náraze : Izod (II) podľa normy JIS K6758 (kp cm/cm.
- Pevnosť pri náraze: Du Pont (Di): metódou podľa Chissa kp/cm.

Pri použití Du Pontovho zariadenia pri teplote $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa použije na náraz pologuľa s polomerom 6,3 mm, ktorá sa uvedie do styku s odliatou časťou polyméru s rozmermi 50 x 50 x 2 mm, potom sa vytvorí náraz pádom z výšky 1 m a je potrebné nájsť hodnotu, pri ktorej dôjde k zlomeniu dosky v 50 %.

- Pevnosť v ohybe: spôsobom podľa Chissa.

Skúšobná vzorka tvaru tyčinky bola ohnutá a bol odhadovaný uhol, pri ktorom dôjde k prasknutiu činky.



: Aj keď je vzorka ohnutá na 180° , nedôjde k prasknutiu.



: Pri ohnutí na 180° dôjde k prasknutiu.



: Pri styku oboch koncov k prasknutiu nedôjde, avšak pri ohnutí na 180° k prasknutiu dôjde.

x: k prasknutiu dôjde skôr, než dôjde k styku oboch koncov pri ohýbaní.

Prehľad obrázkov na výkresoch

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

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

1) Príprava katalyzátora

6 litrov n-hexánu, 5,0 molov dietylalumíniummonochloridu (DEAC) a 12,0 molov diizoamyléteru sa zmieša na 5 minút pri teplote $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a potom sa reakčná zmes nechá reagovať pri rovnakej teplote 5 minút, čím sa získa reakčná kvapalina I) (molárny pomer diizoamyléteru/DEAC je 2,4). Potom sa privádza 40 molov chloridu titaničitého do reaktora, vybaveného miešadlom a premytého dusíkom a materiál sa zahrieva na 35

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

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

2) Úprava katalyzátora

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

3) Polymerizácia

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

Do polymerizačnej nádoby s objemom 150 l sa kontinuálne privádza propylén rýchlosťou 14 l/h, n-hexán rýchlosťou 26 l/h a suspenzia katalyzátora rýchlosťou 160 ml/h, tlak v polymerizačnej nádobe je 0,08 MPa, teplota 70 °C, presná úprava tlaku sa uskutočňuje zmenami množstva privádzanej suspenzie katalyzátora. Do polymerizačnej nádoby 2 sa privádza propylén rýchlosťou 6 l/h pod tlakom 0,08 MPa pri teplote

70 °C, jemnú úpravu je opäť možné uskutočniť množstvom privádzaného propylénu. Súčasne sa privádza vodík tak, aby jeho koncentrácia v pokojovej fáze bola rovnaká v polymerizačnej nádobe 1 a v polymerizačnej nádobe 2, ako je zrejmé z tabuľky 1, analytické hodnoty sa sledujú plynovou chromatografiou. Suspenzia, ktorá sa odvádza z polymerizačnej nádoby 2, sa privádza do nádoby 3, v ktorej dochádza k zníženiu tlaku, vykonávaného na reakčnú zmes.

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

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

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

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

4) Granulačný postup

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

5) Výroba odlievateľných produktov

Granulovaný produkt, získaný v stupni 4) sa odlieva vo vstrekovacom zariadení pri teplote roztavenej živice 230 °C

a pri odlievacej teplote 50 °C, čím sa pripravia skúšobné vzorky podľa noriem JIS, ktoré sa potom podrobia dozrievaniu pri vlhkosti 50 % a pri teplote 23 °C po dobu 72 hodín, potom sa merajú ich fyzikálne vlastnosti, ktoré sú uvedené v tabuľke.

6) Meranie počtu "rybích očiek" (FE)

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

Porovnávací príklad 1

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

Príklady 2 až 4

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

Porovnávacie príklady 2 a 3

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

V prípade, že sa nepridá žiadny dietylénglykoldimetyléter alebo sa pridá množstvo, nižšie než je uvedené vyššie, nedôjde k zabráneniu tvorby "rybích očiek". Vzhľad výsledného produktu je nerovnomerný a výsledné produkty majú menšie

predĺženie pri pretrhnutí, menšiu pevnosť v ohybe a nižšiu nárazovú pevnosť.

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

Príklady 5 a 6 a
porovnávacie príklady 4 a 5

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

Porovnávacie príklady 6 a 7

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

Príklady 7 až 15

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

Porovnávacie príklady 8 až 20

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

Porovnávací príklad 21

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

Príklady 16 až 18

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

Wýsledky různých podmienok polymerizácie

Porovnávací Příklad 2

Polymerizácia (i)									
mol % v plynnej fáze MI (1) g/10 min	3,5 15,7	-> 14,8	-> 14,5	-> 16,4	-> 14,7	-> 14,7	-> 14,7	-> 15,2	
Separátor (1)									
glykoléter (GE)	a	-	a	->	->	->	->	->	
mol pomer Ti v GE/katalyzátor	0,3	0	0,05	0,1	0,6	1,5	0,005	0,005	
Polymerizácia (ii)									
mol % H ₂ v plynnej fáze MI (2) g/10 min	3,0 0,005	-> 0,006	-> 0,006	-> 0,005	-> 0,005	-> 0,005	-> 0,005	-> 0,007	17
Polymerizačný pomer (hmotn.)									
Polymerizácia (i)	79	80	79	79	82	-	78		
Polymerizácia (ii)	21	20	21	21	18	-	22		
Práškový produkt									
MI	2,9	3,1	2,9	3,0	3,5	-	2,8		
obsah etylénu (% hmotn.)	12,1	11,8	12,3	12,0	11,5	-	12,2		
MI (1)									
log	3,5	3,4	3,4	3,5	3,5	-	3,3		
MI (2)									
rozpustný polymér %	3,8	3,6	3,9	3,8	3,5	-	4,0		
účinnosť polymerizácie (ii) %	60	100	70	65	40	10	90		

Tabuľka 1 - pokračovanie

Príklad 5 Príklad 6 Porovnávací Porovnávací Porovnávací
príklad 4 príklad 5 príklad 6 príklad 7

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

Tabuľka 1 - pokračovanie

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

Tabuľka 1 - pokračovanie

Príklad 13 Príklad 14 Príklad 15 Porovnávací Porovnávací
príklad 8 príklad 9 príklad 10

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

Tabuľka 1 - pokračovanie

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

Tabuľka 1 - pokračovanie

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

Tabuľka 2

Fyzikálne vlastnosti polymérov

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

Tabuľka 2 - pokračovanie

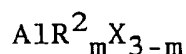
	Príklad 5	Príklad 6	Porovnávací príklad 4	Porovnávací príklad 5	Porovnávací príklad 6	Porovnávací príklad 7
MI (pellety) g/10 min	2,8	2,7	2,3	3,3	3,3	3,1
FE počet/1000 cm ²	45	5	88	0	186	50
DI -20 °C kp.cm	200	280	140	280	40	220
DI 23 °C kpcm/cm -20 °C	26 9,2	24 9,0	26 9,3	18,7 8,8	18,5 8,7	17,5 8,7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

Tabulka 2 - pokračovanie

Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci Porovnávaci príklad 8 príklad 9 príklad 10 príklad 11 príklad 12 príklad 13 príklad 14 príklad 15										
MI (pelety) g/10 min	2,9	3,0	2,9	3,1	2,5	2,9	2,7	3,0		
FE počet/1000 cm ²	380	150	>1000	>1000	440	210	630	>1000		
DI -20 °C kp.cm	40	120	30	25	65	100	45	20		
DI 23 °C kpcm/cm	24,2	22,5	23,5	21,1	25,4	23,6	24,4	21,4		
-20 °C	9,0	8,8	9,2	8,5	9,1	9,0	9,2	8,7		
Modul v ohybe MPa	1150	1180	1140	1200	1100	1160	1150	1160		
Pevnosť v ťahu MPa	27,8	28,5	27,7	28,7	27,5	28,2	28,0	28,6		
Predĺženie pri pretrhnutí %	>400	>400	300	350	350	350	350	300		
Pevnosť v ohybe podľa Chissa										

P A T E N T O V É N Á R O K Y

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



kde

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

X znamená atóm halogénu a

m má hodnotu $3 \geq m > 1,5$,

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

1/1

