



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207451
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 210/06

(22) Přihlášeno 19 04 77

(21) [PV 2603-77]

(32) (31) (93) Právo přednosti od 19 04 76
[44315] Japonsko

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 02 84

(72)
Autor vynálezu SUZUKI TAKESHI a CHIBA HIROMASA, ICHIHARASHI (Japonsko)

(73)
Majitel patentu CHISSO CORPORATION, OSAKA (Japonsko)

(54) Způsob výroby krystalického kopolymeru

1

Vynález se týká způsobu výroby kopolymerů propylenu pomocí aktivovaného katalyzátoru. Zejména se vynález týká způsobu výroby krystalických kopolymerů skládajících se ze tří nebo více monomerních složek, kde je propylen hlavní složkou. Zvláště se vynález týká způsobu výroby krystalických kopolymerů o složení 80 až 98 % propylenu, 0,5 až 5 % ethylenu a 1 až 15 % α -olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy.

Kopolymery získané touto výrobní metodou jsou vhodné pro výrobu fólií odolných vůči chladu, jako jsou obalové fólie pro použití v zimním období nebo pro zmrazené výrobky, fólie, které jsou svařovatelné při nízkých teplotách, teplem smrštitelné fólie, vysoce průhledné fólie, listy nebo vícevrstvé vrstvy pro tvarování vyfukováním a tak podobně.

Technika tvarování polypropylenu na fólie, desky a podobné výrobky je dobře známa. Při tomto tvarování však existuje požadavek vyrábět polypropylen, který má lepší praktické fyzikální vlastnosti potřebné pro výše uvedené tvarované produkty, jako je rázová houževnatost při nízké teplotě, vzájemná svařovatelnost teplem při srovnatelně nízkých teplotách, o níž se zde dále bude psát jako o nízkoteplotní tepelné svařitelnosti, smrštitelnosti teplem v době zpraco-

2

vání napnutých fólií, o níž zde bude dále psáno jako o tepelné smrštitelnosti, atd.

Pro tento účel je účinný a přitom prakticky používaný takový způsob, při němž se malé množství kopolymerovatelné složky jiné než propylen, o níž se zde dále bude psát jako o komonomeru, předem mísí s velkým množstvím propylenu po přiměřenou dobu a v přiměřeném množství, načež následuje kopolymerace, kterou se získají kopolymery propylenu, které mají výše uvedené praktické fyzikální vlastnosti lepší než homopolypropylen.

Takovéto zlepšení zpracovatelských vlastností polypropylenu v soulase s výše zmíněnou kopolymerační metodou je však stále problémem. Například v případě směsi ethylenu a propylenu (dvousložkový systém monomerů) nepravidelný kopolymer získaný způsobem, při němž se malé množství ethylenu jako komonomeru předem smíchá s propylenem a provede se polymerace, se zvýšením obsahu ethylenu ve výsledném kopolymeru, průhlednost a houževnatost vytvářeného produktu připraveného z kopolymeru se znatelně snižují; otevírací vlastnost výrobku tvaru pytle připraveného z výše uvedené tvarované fólie (která zde bude dále pouze nazývána jako otevírací vlastnost) se zhoršuje.

Otevírací vlastnost se uplatňuje v tom případě, když se z fólie vyrobí pytel a má se do něho vložit nějaký materiál. Pak je důležité, zda se pytel snadno otevírá, a na snadnost otevírání pytle lze usuzovat z naměřených hodnot otevírací vlastnosti; a množství rozpustného (ataktického) polymeru (nemajícího využití jako plastická hmota), vytvořeného při přípravě uvedeného nahodilého polymeru, značně vzroste.

Tedy pokus zlepšit výše uvedené různé zpracovatelské fyzikální vlastnosti nepravidelnou kopolymerací dvousložkového monomerního systému má omezení, pokud jde o fyzikální vlastnosti výsledného polymeru, stejně jako výtěžku polymeru.

Dále například v případě způsobu výroby kopolymeru tříložkového monomerního systému obsahujícího ethylen, propylen a alfa-olefin [jak je uvedeno v japonském zveřejňovacím spisu č. 35 487/1973] výsledný polymer je lepší z hlediska snížení obsahu rozpustného polymeru ve vztahu k výtěžku polymeru a v propustnosti, která je jednou ze zpracovatelských fyzikálních vlastností polymeru, atd. Ovšem množství rozpustného polymeru jako vedlejšího produktu je stále ještě vysoké, možná vlivem skutečnosti, že katalyzátor, který se používá, je obvyklý katalyzátor systému Ziegler-Natta.

Dále pokud jde o polymer tříložkového monomerního systému, který se získá výše uvedeným výrobním postupem, nízkoteplotní rázová houževnatost a otevírací vlastnost, které jsou praktickými fyzikálními vlastnostmi jinými, než výše uvedená průhlednost, jsou nedostatečné a dále obvyklé fyzikální vlastnosti, jako je pevnost, Youngův modul atd., jsou také nedostatečné.

Řešení výše uvedeného problému je zejména nutné vzhledem k současnému trendu spotřebitelského požadavku usměrněného postupně na vyšší třídy tvarovaných výrobků z polypropylenu (zvláště výše uvedených fólií majících lepší provedení a lepší fyzikální vlastnosti) a v soulase s tím je nyní standard hodnocení souboru takovýchto tvarovaných výrobků zpracovateli velmi přísný.

Konkrétněji, jestliže jedna z fyzikálních vlastností výrobků z propylenu je lepší, ale jiná fyzikální vlastnost je horší vůči ostatním na průměrné úrovni, celkové vyhodnocení produktu je založeno na uvedené horší fyzikální vlastnosti. Tedy, i když se dosáhlo zlepšení v jedné nebo dvou praktických fyzikálních vlastnostech, jiné praktické nebo obvyklé fyzikální vlastnosti se nemohou významně zhoršit. Pro hladké a ekonomické provedení polymerace propylenu je nutné větší snížení množství rozpustného polymeru jako vedlejšího produktu, než tomu bylo dříve.

Aby se vyřešil výše uvedený technický problém, vynálezci již dříve navrhovali způsob výroby kopolymeru z tříložkového monomerního systému skládajícího se z ethy-

lenu, propylenu a dalšího alfa-olefinu se 4 nebo více uhlíkovými atomy.

Po usilovných studiích o co největší zlepšení dřívějšího způsobu vynálezci zjistili, že kopolymer vícesložkového systému, který má lepší fyzikální vlastnosti, než jsou fyzikální vlastnosti kopolymeru získaného dřívějším způsobem, se může získat volbou použitého katalyzátoru, aktivací katalyzátoru před kopolymerací vymezením dávkování ethylenu v době kopolymerace a určením podílu složek výsledného kopolymeru vícesložkového systému a současně podílu rozpustného polymeru, jehož obsah se může dále snížit.

Jak je zřejmé z výše uvedeného popisu, prvním cílem tohoto vynálezu je příprava kopolymeru z vícesložkového systému obsahujícího propylen jako hlavní složku a lepší celkové fyzikální vlastnosti, než jsou tyto vlastnosti u známých kopolymerů, a způsob výroby tohoto kopolymeru.

Druhým cílem tohoto vynálezu je vytvoření způsobu pro aktivaci katalyzátoru, který se má použít při kopolymeraci výše zmíněným výrobním postupem, před kopolymerací.

Dále třetím cílem vynálezu je vytvoření způsobu pro znatelné snížení množství vytvořeného rozpustného polymeru při výrobě kopolymeru. Těchto cílů se dosáhne způsobem výroby krystalického kopolymeru o složení 80 až 98 % propylenu, 0,5 až 5,0 % ethylenu a 1 až 15 % alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy, jehož podstata spočívá v tom, že se (a) smísí kompozice chloridu titanitého získaná smísením a rozmělněním chloridu titanitého s reakčním produktem směsi chloridu titanitého s etherem v poměru 1:0,001 až 1:0,3, přičemž chlorid titanitý se získá zredukováním chloridu titanitého kovovým hliníkem, popřípadě dalším rozmělněním výsledného redukčního produktu, dialkylaluminiumhalogenid, elektrondonorová sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující alifatické monoethery, alifatické glykolethery, estery alifatických nebo aromatických kyselin, alifatické nebo alkylaryl primární, sekundární nebo terciární aminy, alifatické nebo alkylaryltioethery, trialkyl- nebo triarylfosfiny a trialkylfosforitany, a inertní rozpouštědlo, přičemž směšovací poměr dialkylaluminiumhalogenidu je 0,02 až 10 dílů, elektrondonorové sloučeniny 0,001 až 0,5 dílu a rozpouštědla 10 až 200 dílů, vše vztaženo na 1 díl kompozice chloridu titanitého, (b) do výsledného roztoku katalyzátoru se přivádí propylen při teplotě 10 — 50 °C v nepřítomnosti vodíku rychlostí dávkování v hmotnostním poměru 0,02 — 1/hmotnost kompozice chloridu titanitého/h v celkovém množství odpovídajícím hmotnostnímu poměru 0,5 — 5,0/hmotnost kompozice chloridu titanitého a v rozmezí tlaku atmosférického až 1,01 MPa, (c) a do takto aktivovaného roztoku katalyzátoru se přivádí, současně a kontinuálně, propylen a alfa-olefin se 4 až 12 uhlíkovými atomy, a

ethylen v časovém intervalu 5 až 60 minut, v množství v rozmezí 1 až 10 hmotnostních % ethylen, 72 až 97 hmotnostních % propylen, a 2 až 18 hmotnostních % alfa-olefinu, vztaženo na hmotnost všech použitých alfa-olefinů. Výhodně se použít ethylen přivádí do plynné fáze uvnitř polymeračního zařízení používaného pro kopolymeraci.

Dále bude vynález popsán podrobně.

Způsob aktivace katalyzátoru používaného při kopolymeračním způsobu tohoto vynálezu před kopolymerací:

Výše uvedený chlorid titanitý (získaný redukcí $TiCl_4$ kovovým hliníkem nebo dalším rozmělněním výsledného reakčního produktu), který se má použít v roztoku katalyzátoru, patří do skupiny chloridů titanitých a odpovídá těm, které se získají redukcí $TiCl_4$ kovovým hliníkem a pak se odstraní přebytečný $TiCl_4$, to je tzv. A-typ, nebo rozmělněním produktu, tzv. AA typu.

Výše uvedený reakční produkt směsi $TiCl_4$ s etherem patří do skupiny reakčních produktů získaných reakcí $TiCl_4$ s etherem, například při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku. Použitý ether je ze skupiny organických sloučenin (zejména uhlovodíků), které mají jednu nebo více etherických vazeb v molekule. Jako ethery se uvádějí například diethylether, n-butylether, n-propylether, isobutylether, methylbutylether, amylether, tetrahydrofuran, dioxan, diethylen glykoldimethylether atd.

Pokud jde o mísení a rozmělnování chloridu titanitého společně s výše uvedeným reakčním produktem, mohou se použít obvyklá zařízení, například kulový mlýn, vibrační mlýn, sloupcový mlýn, okružní mlýn, nárazový mlýn atd.

Doba rozmělnování je alespoň několik hodin. Teplota při rozmělnování je od teploty místnosti do 200 °C. Poměr použitých množství chloridu titanitého k reakčnímu produktu směsi chloridu titaničitého s etherem je 1 : 0,001 až 0,3.

Pokud jde o dialkylaluminiumhalogenid, který se má smísit s kompozicí chloridu titanitého získanou výše uvedeným mísením a rozmělnováním, má obecný vzorec AlR_2X , kde X je halogen. Například, pokud jde o R, může se uvést ethyl, isobutyl atd., a pokud jde o X, lze uvést chlor, jod atd. Mohou se použít jejich směsi. Může se také použít sloučenina obecného vzorce AlR_1R_2X .

Pokud jde o elektrondonorovou sloučeninu, která se má také přimístit, lze uvést kyslík obsahující organické sloučeniny, jako jsou alifatické monoethery s 2 až 10 uhlíkovými atomy, alifatické glykolethery s 2 až 20 uhlíkovými atomy, například diethylen glykoldimethylether, tetraethylen glykoldiethylether, alifatické nebo aromatické estery karboxylových kyselin, například ethylacetát, butylacetát, methylbenzoát;

organické sloučeniny obsahující dusík, ja-

ko jsou alifatické nebo alkylarylové, primární, sekundární nebo terciární aminy s dvěma až 20 uhlíkovými atomy (ale v případě terciárních aminů se 3 nebo více uhlíkovými atomy);

organické sloučeniny obsahující síru, jako jsou alifatické nebo alkylarylové thioethery s 2 až 20 uhlíkovými atomy a sirouhlík;

organické sloučeniny obsahující fosfor, jako jsou trialkylfosfiny nebo trialkylfosforitany se 3 až 21 uhlíkovými atomy a trialkylfosforitany se 3 až 21 uhlíkovými atomy.

Zejména diethylen glykoldimethylether, tetraethylen glykoldiethylether atd. mezi sloučeninami obsahujícími kyslík jsou vhodné z hlediska účinnosti. Pokud jde o výše uvedené inertní rozpouštědlo, které se má použít, lze uvést kapalně uhlovodíky, jako jsou alifatické sloučeniny, například n-hexan, n-heptan, a aromatické sloučeniny, například benzen a toluen.

Pořadí směšování a směšovací podíly těchto sloučenin výše uvedených složek odpovídají obvyklým postupům; množství použitého dialkylaluminiumhalogenidu je v rozmezí 0,02 — 10 dílů, výhodně 0,1 až 2 díly, vztaženo na 1 díl kompozice chloridu titanitého, a množství použité elektrondonorové sloučeniny je v rozmezí 0,001 — 0,5 dílu, výhodně 0,003 — 0,2 dílu, vztaženo na kompozici chloridu titanitého.

Pokud jde o množství inertního rozpouštědla, dává se přednost tomu, aby bylo rozpouštědlo použito ve větším množství, než je celkové množství složek katalyzátoru, obvykle se použije 10- až 200násobek hmotností tuhých látek.

Směšovací pořadí nemá žádné zvláštní omezení, ale obvykle se používá postup, při němž se každá složka přidává k rozpouštědlu a mísí se s ním v libovolném pořadí.

Dále, pokud jde o výše uvedený stupeň (b) (zpracování roztoku katalyzátoru propylenem), dané množství propyleny se absorbuje do roztoku katalyzátoru získaného ve stupni (a) při teplotě roztoku 10 až 50 °C, rychlostí dávkování v hmotnostním poměru 0,02 až 1/hmotnost kompozice chloridu titanitého/hodinu a za atmosférického tlaku až za tlaku 1,01 MPa.

Jestliže je teplota roztoku nižší než 10 °C, je absorpční rychlost malá, zatímco jestliže překročí 50 °C, stane se účinnost zpracování propylenem malá.

Tedy teploty vně výše uvedeného rozmezí jsou nežádoucí. Toto lze také aplikovat na případy, kdy přírodní rychlost a tlak propyleny jsou vně výše uvedených odpovídajících intervalů. Dále, pokud jde o celkové množství dávkovaného propyleny, je výhodný hmotnostní poměr 0,5 až 5,0/hmotnost kompozice chloridu titanitého.

Vně tohoto intervalu se nemůže získat žádoucí výsledek (malé množství vytvořeného rozpustného polymeru a kopolymerů více-složkového systému s lepšími fyzikálními

vlastnostmi] při kopolymeraci po aktivaci katalyzátoru.

Při tomto zpracování polypropylenem, pro řízení polymerační rychlosti nebo molekulové hmotnosti výsledného velmi malého množství polypropyleny, není výhodné používat vodík.

Jestliže je alespoň jedna z teplot při zpracování nižší než 10 °C a přírodní rychlost propyleny přesáhne jedenkrát hmotnostně/hmotnost kompozice chloridu titanitého za hodinu, vytvoří se polypropylen se značně vysokou molekulovou hmotností a když se takovýto polypropylen smíchá s produktem kopolymeru vícesložkového systému získaného kopolymerací provedenou po aktivaci katalyzátoru, tavitelnost výsledného produktu je horší a vytvářejí se nerozpustné kousky.

Z výše uvedeného důvodu je nutné provádět aktivaci katalyzátoru před kopolymerací v podstatě v nepřítomnosti vodíku. Termíny „v podstatě v nepřítomnosti vodíku“ odpovídají množství vodíku 1 objemového procenta nebo méně, výhodně 0,1 % nebo méně a nejlépe 0. Podstatná přítomnost vodíku je nežádoucí, protože se neprojeví účinek brzdění množství rozpustného polymeru, který se vytvoří, což je jeden z účinků tohoto vynálezu.

Roztok katalyzátoru bezprostředně po aktivaci se může použít pro výrobu kopolymeru vícesložkového systému tohoto vynálezu. V jiném případě se může uskladnit v atmosféře inertního plynu při teplotě 50 °C nebo nižší, výhodně při teplotě místnosti nebo nižší po dobu několika dní až několika týdnů bez jakéhokoli znatelného snížení polymerační účinnosti.

Dále bude popsán způsob kopolymerace ethyleny, propyleny a alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy (kterýžto způsob bude dále označován jako kopolymerace podle tohoto vynálezu) za použití aktivovaného katalyzátoru před kopolymerací, jak bylo výše uvedeno (kterýžto katalyzátor bude označován jako aktivovaný roztok podle tohoto vynálezu), a kopolymer vícesložkového systému vytvořený v soulase s kopolymeračním způsobem a mající složení v hmotnostním poměru 80 až 98 hmotnostních % propyleny, 0,5 až 5 % ethyleny a 1 až 15 % alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy.

Při způsobu kopolymerace podle tohoto vynálezu ethylen, propylen a další alfa-olefin se 4 až 12 uhlíkovými atomy se dávkuje do roztoku získaného zředěním roztoku aktivovaného katalyzátoru tohoto vynálezu pomocí inertního rozpouštědla, dále popsaným způsobem, najednou, jedna složka po druhé nebo přerušovaně nebo kontinuálně do směsi.

Pokud jde o uvedené inertní rozpouštědlo, mohou se použít alifatické nasycené uhlovodíky, jako je propan, butan, pentan, hexan, heptan atd. Dále propylen sám o sobě, který je důležitou polymerovatelnou složkou

pro tzv. bezrozpuštědlový polymerační způsob nebo polymerační způsob v plynné fázi, se může také použít jako rozpouštědlo pro zředění aktivovaného roztoku katalyzátoru tohoto vynálezu.

Pokud jde o teplotu polymerace kopolymeračního způsobu tohoto vynálezu, je výhodný rozsah 50 až 75 °C. Jestliže je teplota nižší než 50 °C, polymerační rychlost je menší a účinnost odstraňování reakčního tepla v polymerační nádobě je nižší a tudíž jsou tyto nižší teploty neekonomické, zatímco když teplota překročí 75 °C, podíl množství rozpustného polymeru vzroste a tudíž jsou tyto vyšší teploty také nežádoucí.

Pokud jde o tlak při polymeraci, není zde žádné zvláštní omezení, ale oblast 0,49 až 3,92 MPa, která se používá při obvyklé nízkotlaké polymeraci olefinů, je výhodná pro provoz.

Pokud jde o polymerační způsob, lze říci, že polymerace se může provádět přetržitě nebo nepřetržitě.

Kopolymerační způsob tohoto vynálezu se může provádět v přítomnosti vodíku. Zvýšením množství přítomného vodíku se molekulová hmotnost kopolymeru vícesložkového systému tohoto vynálezu může snížit. Přítomnost malého množství vodíku má také účinek na zvýšení kopolymerační rychlosti.

Podíl složek kopolymeru vícesložkového systému tohoto vynálezu se může udržovat v daném složení udržováním poměru složek monomerů přiváděných k polymeraci, propyleny jako hlavní složky, dalšího alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy jako vedlejší složky a ethyleny jako vedlejší složky, v pevném rozmezí během průběhu polymerace.

Propylen jako hlavní složka neboli složka s nejvyšším obsahem se může udržovat pod neměnným tlakem nebo vyšším tlakem nebo se může přivádět neměnnou rychlostí během polymerace. Dále alfa-olefin se 4 až 12 uhlíkovými atomy jako vedlejší složka se výhodně dávkuje kontinuálně. Je ovšem také možné přivádět olefin přetržitě v časovém intervalu v takové míře, že to nepůsobí žádné překážky například v časovém intervalu 10 minut.

Poměr použitého množství k množství propyleny může být v oblasti užší v určité míře, než je oblast jeho hmotnostního poměru k propyleny v kopolymeru vícesložkového systému, to jest (1 až 15) : (80 až 98), protože část, která se ztratí jako rozpustný polymer, je menší v absolutním množství vlivem použití katalyzátoru tohoto vynálezu.

Výše uvedené rozmezí je zkráceno na 0,0102 až 0,188, jak je vypočteno dále:

$$\begin{array}{ll} \text{(spodní hranice)} & 1/98 = 0,0102 \\ \text{(horní hranice)} & 15/80 = 0,188. \end{array}$$

Vezmou-li se v úvahu změny ostatních polymeračních podmínek (zejména způsob

dávkování ethyleny] je výhodné rozmezí 0,02 až 0,18.

Dále pokud jde o dávkování ethyleny jako vedlejší složky a o poměr použitého ethyleny, kontinuální dávkování je nežádoucí na rozdíl od případu alfa-olefinu C_4-C_{12} a ethylen je dávkován po částech a přerušovaně v časovém intervalu 5 až 60 minut.

V případě kontinuálního dávkování ethyleny se vyskytuje taková tendence, že se znatelné množství ethyleny převede na rozpustný polymer dokonce v případě, když se ethylen stejnosměrně smísí s propylenem, protože polymerační rychlost ethyleny je mnohem větší než polymerační rychlost propyleny a také ethylen je náchylný k vytváření rozpustného kopolymeru.

V případě přerušovaného dávkování ethyleny, protože propylen je přítomen ve velkém množství, není zde žádná obava při způsobu tohoto vynálezu, že se vytvoří homopolymer ethyleny nebo blokový kopolymer ethyleny, propyleny a alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy.

Ovšem dokonce v případě přerušovaného dávkování, když je časový interval kratší než 5 minut, se nedosáhne fyzikálních vlastností, které zvyšují účinek dosahovaný na kopolymeru vícesložkového systému tohoto vynálezu, nebo jsou tyto vlastnosti velice nedostatečné, zatímco když časový interval přesáhne 60 minut, množství oddělené části dávkovaného ethyleny se zvýší a také průhlednost výsledného kopolymeru se sníží a dále množství vytvořeného rozpustného polymeru se značně zvýší. Takto se v daném ohledu nemůže dosáhnout cíle tohoto vynálezu.

Dále, i když se ethylen dávkuje v časovém intervalu v rozmezí 5 až 60 minut při způsobu tohoto vynálezu, je nutné dávkovat ethylen do části plynné fáze polymerační nádoby. Jestliže je dávkován do kapalné fáze, pak se nesníží rázová houževnatost při střední a nízké teplotě mezi praktickými fyzikálními vlastnostmi kopolymeru vícesložkového systému tohoto vynálezu, ale významně se sníží průhlednost.

Poměr množství použitého ethyleny k množství propyleny může padnout do oblasti užší v určité míře, než je oblast jeho hmotnostního poměru k propyleny v získaném kopolymeru vícesložkového systému, to jest $[0,5 \text{ až } 5,0] : [80 \text{ až } 98]$, protože část, která se ztratí jako rozpustný polymer, je menší v absolutním množství vlivem použití katalyzátoru tohoto vynálezu než v případě kopolymeru trísložkového nebo vícesložkového systému připravených pomocí běžných katalyzátorů.

Výše uvedený rozsah je zúžen na 0,00510 až 0,0625, jak je vypočteno dále:

$$\begin{array}{ll} \text{(spodní hranice)} & 0,5/98 = 0,00510 \\ \text{(horní hranice)} & 5/80 = 0,0625. \end{array}$$

Vezme-li se v úvahu skutečnost, že se ja-

ko rozpustný polymer vytvoří kopolymer mající ethylenový obsah v poměru několikrát vyšším, než je poměr množství ethyleny k dávkovanému propyleny, je výhodný rozsah 0,01 až 0,10.

Tedy, když se polymerace provádí výše uvedeným dávkovacím způsobem za využití směsi monomerů v rozmezí 1,0 až 10 hmotnostních % ethyleny a 2 až 18 hmot. % alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy, vztaženo na 100 dílů propyleny, je možné získat kopolymer vícesložkového systému tohoto vynálezu o složení 80 až 98 hmot. % propyleny, 0,5 až 5,0 hmotnostních % ethyleny a 1 až 15 hmot. % alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy.

Pokud jde o alfa-olefin se 4 až 12 uhlíkovými atomy, může se použít například buten-1-, penten-1, hexen-1, hepten-1, okten-1, nonen-1, dodeken-1 atd., ale způsob není omezen pouze na použití těchto alfa-olefinů, nýbrž může se také použít dvou nebo více druhů těchto olefinů ve směsi.

S ohledem na kopolymer vícesložkového systému o složení ve výše uvedených mezích, pak jestliže obsah ethyleny je nižší než 0,5 hmot. %, účinek zvýšení fyzikálních vlastností kopolymeru je menší, zatímco, když překročí 5 hmot. %, pak množství rozpustného polymeru jako vedlejšího produktu vzrůstá a také průhlednost, pevnost a otevírací vlastnost atd., což jsou vlastnosti požadované pro kopolymer, se sníží.

Tedy hodnoty vně uvedeného intervalu jsou nežádoucí.

Dále, jestliže obsah alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy je nižší než 1 hmot. %, výše uvedený účinek zvýšení fyzikálních vlastností kopolymeru je menší, zatímco jestliže překročí 18 hmot. %, nejen dosahované fyzikální vlastnosti se zvláště nezvýší, ale také se vyskytuje tendence, že se sníží nízkoteplotní rázová houževnatost. Tak jsou tyto hodnoty vně výše uvedeného intervalu také nežádoucí.

Kopolymer vícesložkového systému tohoto vynálezu, vyrobený, jak je výše uvedeno, je, jak je dále uvedeno v příkladech, nejen lepší v praktických fyzikálních vlastnostech, a to v průhlednosti, teplotě svařitelnosti, smrštitelnosti a otevírací vlastnosti atd., ale také je výhodný v dosahovaných hodnotách fyzikálních vlastností Youngova modulu, bodu tání atd.

Dále má kopolymer takový specifický rys, že množství rozpustného polymeru jako vedlejšího produktu je menší, než množství rozpustného polymeru v odpovídajícím krystalickém kopolymeru ethyleny a propyleny dvousložkového systému.

Vynález bude dále objasněn pomocí následujících neomezuujících příkladů a srovnávacích příkladů.

Příklad 1

1. Reakce chloridu titanitého s reakčním produktem $TiCl_4$ s organickým etherem:

100 g chloridu titanitého (AA) bylo zavedeno do kulového mlýna o kapacitě 1 litru s nerezivějícími ocelovými koulemi (válcový rotační typ, 120 ot/min, obsahující 80 ocelových koulí o průměru 10 mm) a reakční produkt, získaný smísením a zreagováním 5 g diethyletheru s 1,0 TiCl_4 předtím při teplotě místnosti, byl také přidán do mlýna. Mletí bylo prováděno při teplotě místnosti po dobu 15 hodin.

2. Příprava katalyzátoru:

0,5 l n-hexanu bylo přivedeno do jednolitrového reaktoru a bylo k němu přidáno 6,0 g diethylaluminiumchloridu, 5,0 g kompozice chloridu titanitého, získaného výše uvedeným zpracováním, a 0,05 ml diethylen glykoldimethyletheru.

Dále, zatímco výsledná směs byla udržována při vnitřní teplotě 30 °C za míchání, byl přiváděn propylen a absorbován rychlostí 3,0 g/h po dobu 2 hodin.

3. Polymerační reakce:

25 litrů n-hexanu bylo zavedeno do polymerační nádoby o kapacitě 50 l a potom bylo přidáno celé množství výše uvedeného katalyzátoru a 25 Nl vodíku. Směsný plyn propylen s butenem-1 v hmotnostním poměru propylenu k butenu-1 9:1 byl kontinuálně přiváděn do polymerační nádoby při vnitřní teplotě 60 °C tak, že se udržoval tlak uvnitř polymerační nádoby na 10 kp/cm^2 .

Jinak byl přiváděn ethylen do části plyné fáze v polymerační nádobě v časovém intervalu 30 minut, šestkrát v dávkovací době 5 minut a v množství 16 g v každé době. K obsahu polymerační nádoby pak bylo přidáno 5 l methanolu v době 300 minut po začátku polymerace a zbývající monomery byly vypuštěny.

Teplota pak byla zvýšena až na 75 °C a míchání bylo prováděno po dobu 30 minut, načež bylo přidáno 10 litrů čištěné vody a dále bylo mícháno po dobu 30 minut.

Vzniklý materiál byl ponechán stát a spodní vrstva MeOH —voda byla vypuštěna. K horní vrstvě bylo přidáno 10 l vodného roztoku obsahujícího 5 g rozpuštěného hydroxidu sodného. Po 30minutovém míchání byla vodní vrstva vypuštěna. Promytí a vypuštění vodní vrstvy bylo opakováno 10 l vyčištěné vody. Nakonec byl získán práškovitý polymer pomocí odstředivého separátoru a vysušen, čímž se získalo 5,1 g práškovitého kopolymeru. Dále byla vzata část kopolymeru získaného odstředivou separací a pomocí n-hexanu bylo změřeno množství rozpuštěného polymeru obsaženého v kopolymeru. Bylo zjištěno, že bylo celkem vytvořeno 0,11 kilogramu rozpustného polymeru.

Podmínky polymerace a výsledky a naměřené výsledky fyzikálních vlastností jsou souhrnně uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Příklady 2 — 4

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že poměr množství ethylenu k dávkovanému butenu-1, časový interval dávkování ethylenu, dávkovací doba ethylenu a polymerační teploty byly změněny. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Příklady 5 — 7

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že penten-1, hexen-1 a okten-1 byly nahrazeny za buten-1 jako alfa-olefin. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Srovnávací příklad 1

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že chlorid titanitý (AA) byl použit bez toho, že by byl smíchán a rozemlet s reakčním produktem TiCl_4 s etherem.

Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 2

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že byl použit diethylen glykoldimethylether jako třetí složka. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 3

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že roztok katalyzátoru sestávající z kompozice chloridu titanitého, diethylaluminiumchloridu, n-hexanu a diethylen glykoldimethyletheru nebyl upraven propylenem před kopolymerací. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 4

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že nebyl přidáván diethylen glykoldimethylether jako třetí složka a také nebylo provedeno zpracování roztoku katalyzátoru s propylenem. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 5

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že ethylen byl přiváděn do kapalné fáze v polymerační nádobě. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 6

Příklad 1 byl opakován s výjimkou toho, že ethylen nebyl dávkován odděleně, ale kontinuálně. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Srovnávací příklad 7

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že byl prodloužen časový interval dávkovaného ethylenu. Polymerační podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklady 8 až 11

Byla provedena polymerace za použití dvou monomerů ethylenu a propylenu a bez použití alfa-olefinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy, za podmínek popsaných v tab. 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Příklad 8

Příklad 1 byl opakován s výjimkou toho, že reakční produkt získaný zreagováním 10 g diethyletheru s 2 g TiCl_4 byl použit spolu se 100 g chloridu titanitého (AA). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklady 9 až 11

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že získané reakční produkty reakcí 12 g n-butyletheru s 1,2 g TiCl_4 nebo zreagováním 4 g n-propyletheru s 0,6 g TiCl_4 nebo zrea-

gováním 14 g isoamyletheru s 1,3 g TiCl_4 byly příslušně použity spolu se 100 g chloridu titanitého (AA). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 12

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že bylo přidáno 0,025 ml tetraethylenglykoldiethyletheru namísto 0,05 ml diethylenglykoldimethyletheru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklady 13 až 17

Byl opakován příklad - s výjimkou toho, že bylo přidáno 0,05 ml methylnmethakrylátu, 0,01 g triethylfosforitanu, 0,1 ml n-butylaminu, 0,3 ml pyridinu nebo 0,05 ml sirouhlíku příslušně místo 0,05 ml diethylenglykoldimethyletheru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 18

Byl opakován příklad 1 s výjimkou toho, že propylen byl dávkován rychlostí 0,58 g/h po dobu 20 hodin při přípravě katalyzátoru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

TABULKA 1

Příklad číslo	Polymerační podmínky a výsledky		Dávkování ethylenu interval (min.); dávkovací doba (min.)
	Hmotnostní poměr alfa-olefinu a propylenu	Množství dávky ethylenu (g)	
1	1/9	96	30; 5
2	1/9	180	30; 5
3	1/9	47	30; 1
4	1/6	47	30; 1
5	1/9	96	30; 5
6	1/9	96	30; 5
7	1/9	96	30; 5
srovnávací příklady			
1	1/9	96	30; 5
2	1/9	96	30; 5
3	1/9	96	30; 5
4	1/9	96	30; 5
5	1/9	96	30; 5
6	1/9	180	kontinuální
7	1/9	180	90;
8	0	180	30; 5
9	0	180	kontinuální
10	0	400	30; 5
11	0	400	kontinuální

Tabulka 1 — pokračování

Příklad číslo	Výtěžek polymeru (kg)	Výtěžek polymeru na gram. kat.	Procenta vytvořeného rozpustného polymeru (hmotn. %)
1	5,1	1020	2,1
2	5,5	1100	3,7
3	5,2	1040	4,3
4	5,3	1060	4,1
5	5,0	1000	2,5
6	4,8	960	3,1
7	4,5	900	2,8
srovnávací příklad			
1	4,2	840	15,2
2	5,4	1080	5,6
3	5,5	1100	7,2
4	5,6	1120	9,4
5	5,2	1040	2,6
6	5,6	1120	3,5
7	5,0	1000	5,4
8	4,7	940	5,3
9	5,1	1020	4,8
10	4,8	960	12,6
11	5,0	1000	8,7

Tabulka 1 — pokračování

Příklad	Rychlost toku taveniny	alfa-olefin v kopolymeru (hmot. %)	ethylen v kopolymeru (hmot. %)
1	8,5	buten-1 7,1	1,5
2	7,8	buten-1 6,9	2,6
3	9,6	buten-1 8,0	0,8
4	10,4	buten-1 10,3	0,8
5	9,5	penten-1 4,3	1,5
6	10,1	hexen-1 3,8	1,6
7	9,7	okten-1 2,9	1,5
porovnávací příklad			
1	9,5	buten-1 7,2	1,5
2	8,4	buten-1 7,0	1,3
3	8,8	buten-1 6,8	1,3
4	8,6	buten-1 6,9	1,2
5	8,3	buten-1 7,0	1,7
6	9,1	buten-1 7,3	2,4
7	7,4	buten-1 6,7	2,3
8	7,8	0	2,5
9	8,2	0	2,6
10	7,2	0	4,2
11	7,5	0	4,3

207451

pokračování tabulky 1

Příklad	Průhlednost (zákal %)	Youngův modul pružnosti MPa	teplota svařitelnosti °C teplota
1	0,8	1570	135
2	0,8	1668	132
3	0,7	1716	138
4	0,7	1668	138
5	0,7	1618	137
6	0,8	1665	135
7	0,9	1618	136
srovnávací příklady			
1	0,8	1520	135
2	0,7	1570	137
3	0,8	1520	138
4	0,8	1618	139
5	1,4	1618	137
6	0,7	1471	132
7	1,6	1668	134
8	1,2	1716	144
9	1,0	1520	142
10	2,5	1373	138
11	1,7	1178	135

pokračování tabulky 1

Příklad	BT (°C)	Smrštění (%)	konečná otevírací vlastnost g/10 cm ²
1	149	65	450
2	145	70	500
3	153	60	
4	149	65	
5	152	60	
6	150	65	
7	152	60	
srovnávací příklad			
1	148	65	650
2	150	65	550
3	151	65	550
4	151	65	600
5	151	60	
6	144	70	
7	147	65	
8	154	30	450
9	151	35	
10	148	50	600
11	145	55	550

Poznámka 1:

Pokud jde o polymerační teplotu, bylo použito 60 °C s výjimkou příkladu 4 až 5 (70° Celsia).

Poznámka 2:

V případě srovnávacích příkladů 1 až 4 jsou hodnoty rozpustného polymeru nebo otevírací vlastnosti větší.

Poznámka 3:

V případě srovnávacích příkladů 5 a 6 byl ethylen dávkován do kapalně fáze.

Poznámka 4:

V případě srovnávacího příkladu 7 je dávkovací interval příliš dlouhý a zákal je horší.

Poznámka 5:

V případě srovnávacích příkladů 10 a 11 je množství rozpustného polymeru, zákal a hodnota otevírací vlastnosti větší a Youngův modul je menší.

TABULKA 2

Průrazová pevnost polymeru (kg-cm)

Příklad	složení kopolymeru (hmot. %)		10 °C	průrazová pevnost (kg . cm)		
	ethylen	alfa-olefin		5 °C	0 °C	—5 °C
1	1,5	buten-1 7,1	5,8	3,7	2,1	1,0
2	2,6	6,9	10,6	7,2	4,5	2,4
6	1,6	hexen-1 3,8	4,6	3,1	1,8	0,7
srovn. příkl.						
6	2,4	buten-1 7,3	6,5	3,4	1,4	0,5
10	4,2	0	4,2	1,7	0,9	0,2
11	4,3	0	3,0	1,2	0,5	—

TABULKA 3

Polymerační podmínky a výsledky

Příklad	hmotnostní poměr alfa-olefinu a propylenu	množství dávky ethyleny (g)	dávkování ethyleny interval (min) dávkovací doba (min)
8	1/9	96	30 5
9	1/9	96	30 5
10	1/9	96	30 5
11	1/9	96	30 5
12	1/9	96	30 5
13	1/9	96	30 5
14	1/9	96	30 5
15	1/9	96	30 5
16	1/9	96	30 5
17	1/9	96	30 5
18	1/9	96	30 5

pokračování tabulky 3

Příklad	výtěžek polymeru (kg)	výtěžek polymeru na gram katalysátoru	procenta vytvořeného rozpustného polymeru (hmot. %)
8	6,1	1220	1,8
9	6,4	1280	2,5
10	4,7	940	2,0
11	5,9	1180	2,3
12	5,2	1040	2,1
13	5,4	1080	3,1
14	4,8	960	2,9
15	5,0	1000	3,5
16	4,9	980	3,3
17	5,3	1060	3,8
18	5,8	1160	1,0

pokračování tabulky 3

Příklad	alfa-olefin v kopolymeru (hmot. %)	ethylen v kopolymeru (hmot. %)
8	7,0	1,4
9	6,8	1,4
10	7,2	1,6
11	7,0	1,5
12	7,1	1,5
13	6,8	1,4
14	7,1	1,6
15	6,7	1,4
16	7,0	1,5
17	6,9	1,3
18	7,1	1,5

tabulka 3 — pokračování

Příklad	Průhlednost (zákal %)	toku taveniny Rychlost	Youngův modul pružnosti MPa
8	0,8	9,0	1618
9	0,7	7,6	1018
10	0,7	8,9	1618
11	0,8	8,8	1618
12	0,7	7,9	1618
13	0,8	8,3	1618
14	0,6	9,2	1618
15	0,9	8,5	1618
16	0,7	8,6	1618
17	0,9	8,7	1665
18	0,8	8,5	1618

tabulka 3 — pokračování

Příklad	teplota svařitelnosti °C	°C	smrštění (%)	otevírací vlastnost g/10 cm ²
8	135	148	65	450
9	136	149	65	450
10	133	146	70	450
11	135	148	65	450
12	135	149	70	—
13	134	147	70	500
14	134	147	70	450
15	136	149	65	500
16	135	148	70	500
17	137	150	65	500
18	135	148	70	400

Veličiny použité v tabulkách 1, 2 a 3 a způsoby jejich měření jsou uvedeny dále.
CY (výtěžek polymeru na gram katalyzátoru)

$$CY = \frac{\text{vytvořený prášek (g)}}{\text{použitá kompozice chloridu titanitého (g)}}$$

Procenta vytvořeného rozpustného polymeru =

$$= \frac{\text{rozpustný polymer (g)}}{\text{+ rozpustný polymer (g) + vytvořený prášek (g)}} \times 100$$

Bod tání: měřeno pomocí DSC (°C)

Zákal: měřeno podle ASTM D-1003-52 (%)

Teplota svařování teplem: svařený dotek při

dané teplotě, za tlaku $0,98 \cdot 10^5$ Pa po dobu jedné sekundy pomocí tepelného svařovacího zařízení a podrobení T typu odlupování v úhlu 180° a rychlostí 200 mm/min.

Teplota při 0,49 N/15 mm je považována za teplotu svařitelnosti.

Procentní smrštění: procenta získaná, když vzorek byl zahřát v glycerinové lázni při 150°C po dobu 30 sekund (%).

Průrazová pevnost: měřeno podle ASTM-D-781 (kg.cm).

Pokud jde o otevírací vlastnost, je to vlastnost, která se uplatňuje v tom případě, když se z fólie vyrobí pytel a má se do něho uložit materiál. Pak je důležité, jak snadno se

pytel otevírá. Na snadnost otevírání pytle lze usuzovat z naměřených hodnot otevírací vlastnosti, která se měří tak, že se dvě vy-
tvarované fólie uloží na sebe při 40 °C a při
relativní vlhkosti 10 %, pak se ponechají
stát po dobu 1 dne pod tlakem 500 g na
10 cm² a rozřezou se na části o velikosti
2 cm × 11 cm. Největší zatížení, pod kterým
se přilnutá fólie odlepí, se měří pomocí sklu-
zoměru pro měření koeficientu statického
tření. Naměřená hodnota se vyjadřuje v g/
/10 cm², popř. v g/cm².

MFR (rychlost toku taveniny) se měří podle
ASTM D-1238 (L) při 230 °C.

BD (objemová hmotnost) se měří objem 2 g
vzorku v methanolu, načež se přepočte
na g/cm³.

Youngův modul se měří podle ASTM-D-882.

Jak je zřejmé z tabulek 1, 2 a 3, výrobky
získané v příkladech 1 až 18 jako kopolyme-
ry tříložkového monomerního systému (slo-
žení: 80 — 90 % propylenu, 0,5 — 5,0 %
ethyleny a 1 — 15 % alfa-olefinu se 4 až
12 uhlíkovými atomy) polymerací podle způ-

sobu vynálezu zabezpečuje všechny následu-
jící podmínky a polymerační výsledky nebo
fyzikální vlastnosti:

Procento vytvořeného	
rozpuštěného polymeru:	4 % nebo menší
Průhlednost:	1 % nebo menší
Youngův modul	
pružnosti:	1570 MPa nebo větší
Teplota svařitelnosti:	140 °C nebo nižší
Procento smrštění:	60 % nebo vyšší
Otevírací vlastnost:	500 g/10 cm ² nebo nižší
Průrazová pevnost:	3 kg . cm nebo větší při 5 °C.

Zatímco srovnávací příklady 1 — 3 jsou
nedostatečné, zejména pokud jde o procen-
ta vytvořeného rozpustného polymeru a ote-
vírací vlastnost, srovnávací příklady 4—11
nemohou zajistit jednu nebo více výše uve-
dených fyzikálních vlastností, jako je prů-
hlednost atd.; a srovnávací příklady 8 — 11
(kopolymery dvousložkového monomerního
systému z ethyleny a propylenu) jsou nedo-
statečné zvláště pokud jde o průhlednost,
smržitelnost a průrazovou pevnost (5 °C).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby krystalického kopolyme-
ru o složení 80 až 98 % propylenu, 0,5 až
5,0 % ethyleny a 1 až 15 % alfa-olefinu se
4 až 12 uhlíkovými atomy, vyznačený tím,
že se (a) smísí kompozice chloridu titani-
tého získaná smísením a rozmělněním chlo-
ridu titanitého s reakčním produktem směsi
chloridu titanitického s etherem v poměru
1:0,001 až 1:0,3, přičemž chlorid titanitý se
získá zredukováním chloridu titanitického ko-
vovým hliníkem, popřípadě dalším rozmělně-
ním výsledného redukčního produktu, di-
alkylaluminiumhalogenid, elektrondonorová
sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující
alifatické monoethery, alifatické glykolethe-
ry, estery alifatických nebo aromatických
kyselin, alifatické nebo alkylaryl primární,
sekundární nebo terciární aminy, alifatické
nebo alkylarylthioethery, trialkyl nebo tri-
aryl fosfiny a trialkylfosforitany a inertní
rozpuštědlo, přičemž směšovací poměr di-
alkylaluminiumhalogenidu je 0,02 až 10 dí-
lů, elektrondonorové sloučeniny 0,001 až 0,5

dílů a rozpuštědla 10 až 200 dílů, vše vzta-
ženo na 1 díl kompozice chloridu titanitého,
(b) do výsledného roztoku katalyzátoru se
přivádí propylen při teplotě 10 až 50 °C v
nepřítomnosti vodíku rychlostí dávkování v
hmotnostním poměru 0,02—1/hmotnost kom-
pozice chloridu titanitického/h v celkovém
množství odpovídajícím hmotnostnímu pomě-
ru 0,5 až 5,0/hmotnost kompozice chloridu
titanitického a v rozmezí tlaku atmosférického
až 1,01 MPa, (c) a do takto aktivovaného
roztoku katalyzátoru se přivádí, současně a
kontinuálně, propylen a alfa-olefin se 4 až
12 uhlíkovými atomy, a ethylen v časovém
intervalu 5 až 60 minut, v množství v rozme-
zí 1 až 10 hmotnostních % ethyleny, 72 až
97 hmotnostních % propylenu a 2 až 18
hmotnostních % alfa-olefinu vztaženo na
hmotnost všech použitých alfa-olefinů.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím,
že použitý ethylen se přivádí do plynné fá-
ze uvnitř polymeračního zařízení používané-
ho pro kopolymeraci.