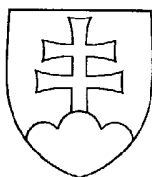


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: 2110-90
(22) Dátum podania: 26.04.1990
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 20328 A/89
(32) Dátum priority: 28.04.1989
(33) Krajina priority: IT
(40) Dátum zverejnenia: 14.08.2000
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: 14.08.2000
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

280 805

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08F 297/08
C 08F 4/02
C 08L 23/10

(73) Majiteľ patentu: Himont Incorporated, New Castle County, DE, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Cecchin Giuliano, Ferrara, IT;
Guglielmi Floriano, Ferrara, IT;

(74) Zástupca: Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Polypropylénová kompozícia a spôsob jej prípravy**

(57) Anotácia:

Polypropylénová kompozícia obsahuje 10 až 60 dielov hmotn. polypropylénu s indexom izotakticity vyšším ako 90 alebo kryštalického kopolyméru propylénu s etylénom a/alebo alfa-elefinom všeobecného vzorca $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, kde R predstavuje alkylový zvyšok obsahujúci 2 až 6 atómov uhlíka, ktorý obsahuje viac ako 85 % hmotnostných propylénu a ktorého index izotakticity je vyšší ako 85, 10 až 40 dielov hmotn. kryštalickej polymérnej frakcie obsahujúcej etylén, ktorá je nerozpustná v xyléne pri teplote miestnosti, 30 až 60 dielov hmotn. amorfnej kopolymérovej frakcie skladajúcej sa z etylénu a propylénu a prípadne malého podielu diénu, ktorá je rozpustná v xyléne pri teplote miestnosti a obsahuje 40 až 70 % hmotnostných etylénu. Kompozícia sa vyrába niekoľkostupňovou polymerizáciou, pri ktorej sa v prvom stupni homopolymerizuje propylén, a potom nasleduje jeden alebo viac stupňov kopolymerizácie propylénu s etylénom s použitím špecifického katalyzátora skladajúceho sa z trialkylhlinitého kokatalyzátora a pevnej zložky na báze halogenovanej zlúčeniny titánu a elektrónodonorovej zlúčeniny na bezvodom chloride hořečnatom ako nosiči.

Oblasť techniky

Vynález sa týka termoplastických polypropylénových kompozícií, ktoré majú elastomérmne vlastnosti a získavajú sa vo forme guľovitých častíc, vyznačujúcich sa dobrou sypkosťou a sypnou hmotnosťou. Vynález sa ďalej týka spôsobu ich prípravy.

Doterajší stav techniky

Polypropylénové hmoty s elastickými vlastnosťami, ktoré si však zachovávajú schopnosť spracovávaní na výrobky s použitím zariadenia a postupov bežne používaných pri spracovaní bežných termoplastických materiálov, nadobúdajú v posledných rokoch stále väčší význam.

Tieto hmoty, ktoré niekedy bývajú označované termínom polyolefinové termoplastické elastoméry, sa používajú predovšetkým v automobilovom priemysle, pri výrobe káblov a pri výrobe športového tovaru. Vďaka svojim výhodným vlastnostiam je tu tendencia nahradzovať nimi nákladnejšie termoplastické materiály na báze polystyrénu a butadiénového kaučuku.

Tieto hmoty sa vyrábajú miešaním etylén - propylénového kaučuku (EPR) alebo etylén - propylén - diénového kaučuku (EPDM) s kryštalickými polyolefinmi, hlavne polypropylénom, pričom miešanie prebieha za podmienok dynamickej vulkanizácie.

Uvedený spôsob výroby je náročný na spotrebu energie, pričom mechanická homogenita vzniknutých zmesí zložiek nie je vždy taká, aby sa pri finálnom produkte dosiahla požadovaná rovnováha optimálnych vlastností.

Existuje preto stále potreba vyvinúť postup, ktorým by bolo možné vyrábať polyolefinové hmoty s požadovanou rovnováhou elastických a plastických vlastností priamou polymerizáciou.

Spôsob výroby polymerizačných produktov s elasticko - plastickými vlastnosťami priamo v polymerizujúcej fáze je opísaný v patente Spojených štátov amerických č. 4 298 721.

Termoplastické elastoméry opísané v tomto patente sa získajú polymerizáciou zmesi etylénu a propylénu s použitím špecifických typov katalyzátorov nanesených na halogenidoch horečnatých ako nosičoch. Kopolyméry získané týmto spôsobom majú elasto - plastické vlastnosti, ale nie sú odolné proti pôsobeniu tepla, pretože majú pomerne nízku teplotu topenia (okolo 100 až 130 °C).

V patente Spojených štátov amerických č. 4 489 195 je opísaný spôsob výroby polyolefinových termoplastických elastomérov dvojstupňovou polymerizáciou s použitím stereošpecifických katalyzátorov nanesených na halogenidoch horečnatých ako nosičoch. V prvom stupni tohto postupu sa vyrába homopolymér propylénu a v druhom stupni, ktorý sa vykonáva prednostne v plynnej fáze, sa pripravuje elastomérmny etylén - propylénový kopolymér.

Aby sa zabránilo aglomerácii častíc, udržiava sa teplota v druhom stupni na pomerne nízkej hodnote (pod 50 °C). Získaný polymér je v práškovej forme.

Potreba pracovať pri pomerne nízkej teplote v stupni prípravy kaučukovitého kopolyméru je nevýhodná z hľadiska zhoršenia výmeny tepla a zníženia produktivity katalyzátora. Podľa údajov uvedených v tomto patente neobsahujú vyrobené hmoty polyetylénové frakcie, ktoré by boli nerozpustné v xyléne pri teplote miestnosti.

V patente Spojených štátov amerických č. 4 491 652 je opísaná výroba polypropylénových termoplastických elastomérov v dvoch stupňoch, pričom v prvom stupni sa pro-

pylén polymerizuje na homopolymér polypropylénu a v druhom stupni sa polymerizujú zmesi etylénu a propylénu na kaučukovité kopolyméry. Druhý stupeň sa vykonáva v prítomnosti rozpúšťadla pri teplote 60 až 80 °C. Pri práci pri tejto teplote dochádza sčasti k rozpúšťaniu kaučukovitého kopolyméru a vytvárajú sa kusky, ktoré je potrebné dezintegrovať. Dezintegrácia sa podľa tohto patentu vykonáva drvením. Ako je však dobre známe, ak percentuálny obsah kaučukovitého etylén - propylénového kopolyméru v hmote prestúpi asi 20 % hmotnostných, vzťahujúc na všetok polymér, je nemožné sa vyhnúť aglomerácii častíc, i keď sa polymerizácia vykonáva v prítomnosti stereošpecifických katalyzátorov (pozri publikovaná Európska patentová prihláška č. 0029651 a belgický patent č. 876 413).

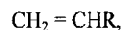
Jav, keď dochádza k aglomerácii, je obzvlášť kritický v tom prípade, keď sa stupeň kopolymerizácie etylénu a propylénu vykonáva v plynnej fáze. Praktické vykonávanie postupu v plynnej fáze je znemožnené zanášaním a upchávaním reaktora.

Podstata vynálezu

Podľa predmetného vynálezu sa nečakane zistilo, že s použitím určitých špecifických katalyzátorov nanesených na chlorid horečnatý je možné získavať i pri postupoch v plynnej fáze polypropylénové hmoty s plasto - elastickými vlastnosťami vo forme guľovitých častíc, ktoré majú dostatočne zvýšenú sypkosť a sypnú hmotnosť, a že je možné tieto hmoty používať pri normálnom spracovávaní na finálne výrobky bez toho, aby bolo potrebné sa uchýľovať k predbežnej granulácii.

Podstata polypropylénovej kompozície podľa vynálezu spočíva v tom, že sa skladá:

a) z 10 až 60 dielov hmotnostných homopolyméru propylénu s indexom izotakticity vyšším ako 90 alebo kryštalického kopolyméru propylénu s etylénom a/alebo alfa-olefinom všeobecného vzorca:



kde R predstavuje alkylový zvyšok obsahujúci 2 až 6 atómov uhlíka,

ktorý obsahuje viac ako 85 % hmotnostných propylénu a ktorého index izotakticity je vyšší ako 85,

b) z 10 až 40 dielov hmotnostných kryštalickej polymerizačnej frakcie obsahujúcej etylén, ktorá je nerozpustná v xyléne pri teplote miestnosti,

c) z 30 až 60 dielov hmotnostných amorfnej kopolymerizačnej frakcie skladajúcej sa z etylénu a propylénu a prípadne malého podielu diénu, ktorá je rozpustná v xyléne pri teplote miestnosti a obsahuje 40 až 70 % hmotnostných etylénu, pričom táto kompozícia má modul v ohybe nižší ako 700 MPa, trvalú deformáciu v ťahu pri 75 % nižšiu ako 60 %, napätie v ťahu vyššie ako 6 MPa a vrubovú húževnatosť Izod pri -20 a -40 °C vyššiu ako 600 J/m.

Celkový obsah spolymerizovaného etylénu je v tejto kompozícii výhodne v rozmedzí od 20 do 60 % hmotnostných. Modul v ohybe je pri tejto kompozícii vo výhodnom vyhotovení v rozmedzí od 200 do 500 MPa a trvalá deformácia v ťahu medzi 20 až 50 % a napätie v ťahu medzi 8 a 20 MPa.

Vo výhodnom vyhotovení má táto polypropylénová kompozícia podľa vynálezu podobu guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 500 do 7000 μm, sypkosť zodpovedajúcu hodnote nižšej ako 30 sekúnd a sypnú hmotnosť po natlačení vyššiu ako 0,4 g/cm³.

Podstata postupu výroby polypropylénovej kompozície podľa vynálezu spočíva v tom, že sa polymerizuje propylén

alebo jeho zmes s etylénom a/alebo alfa/olefinom za vzniku polymerizačnej fázy (a), potom nasleduje jeden alebo viacero stupňov polymerizácie zmesou etylénu a propylénu obsahujúcou prípadne dién, za vzniku polymerizačných fáz (b) a (c), pričom sa používajú katalyzátory získané z trialkylhlinitých zlúčenín alebo pevnej zložky obsahujúcej halogenid alebo halogenidalkoxid titánu a elektrónodonorový zlúčeninu nanosené na bezvodom chloride horečnatom, pričom pevná zložka má špecifický povrch nižší ako $100 \text{ m}^2/\text{gram}$, porozitu $0,2$ až $0,4 \text{ cm}^3/\text{gram}$, distribúciu objemu pórov zodpovedajúcu skutočnosti, že viac ako 50% pórov má polomer väčší ako 10 nm a röntgenové spektrum obsahujúce halogén s maximom intenzity v rozmedzí uhla 2θ v $33,5$ až 35° a neobsahujúci žiadne odrazy pri $2\theta = 14,95^\circ$.

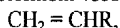
Vo výhodnom vyhotovení tohto postupu sa stupeň polymerizácie propylénu vykonáva v kvapalnom monoméri a stupeň alebo stupne kopolymerizácie etylénu s propylénom sa vykonávajú v plynnej fáze. Rovnako je podľa vynálezu výhodné vykonávať celý postup v plynovej fáze.

Vďaka svojim plasto - elastickým vlastnostiam sú hmoty podľa vynálezu vhodné na všetky aplikácie, na ktoré sú určené tradičné termoplastické polyolefinové elastoméry. Okrem toho, vzhľadom na to, že sa tieto hmoty získavajú za podmienok, pri ktorých sa vznikajúca kaučukovitá fáza rovnomerne rozdeľuje v polypropylénovej matrici, majú lepšie vlastnosti ako zodpovedajúce zmesi získavané mechanickým miešaním zložiek.

Konečne, vďaka skutočnosti, že sa tieto hmoty pripravujú s použitím veľmi aktívnych katalyzátorov, je množstvo katalytických zvyškov v týchto hmotách tak malé, že ich nie je potrebné nutne z týchto hmôt odstraňovať.

Ako už bolo uvedené, hmota podľa vynálezu sa skladá:

a) z 10 až 60 dielov hmotnostných, vo výhodnom vyhotovení 20 až 50 dielov hmotnostných, kopolymeru propylénu s indexom izotakticity vyšším ako 90, výhodne v rozmedzí od 95 do 98, alebo kryštalického kopolymeru propylénu s etylénom a/alebo alfa-olefinom všeobecného vzorca



kde R predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 6 atómov uhlíka, ktorý obsahuje viac ako 85% hmotnostných propylénu a ktorého index izotakticity je vyšší ako 85,

b) z 10 až 40 dielov hmotnostných polymerizačnej frakcie obsahujúcej etylén, ktorá je nerozpustná v xyléne pri teplote miestnosti, a

c) z 30 až 60 dielov hmotnostných, vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu z 30 až 50 dielov hmotnostných, amorfnej kopolymerizačnej frakcie skladajúcej sa z etylénu a propylénu a prípadne malého podielu diénu, ktorá je nerozpustná v xyléne pri teplote miestnosti a obsahuje 40 až 70 % hmotnostných etylénu.

Celkový obsah spolymerizovaného etylénu sa pohybuje v rozmedzí od 20 do 60 % hmotnostných.

Molekulová hmotnosť rôznych frakcií (ktorá sa stanovuje meraním limitného viskozitného čísla a/alebo vnútornej viskozity v tetrahydronaftaléne pri 135°C) kolíše v závislosti od druhu zložiek a indexu toku taveniny finálneho produktu. Limitné viskozitné číslo je zvyčajne v nasledujúcom výhodnom rozmedzí:

- 0,5 až 3 dl/g, v prípade frakcie (a), a

- 2 až 8 dl/g, v prípade frakcií (b) a (c).

Ako už bolo uvedené, hmoty podľa vynálezu sa získavajú vo forme guľovitých častíc, ktorých stredný priemer je v rozmedzí od 500 do 7000 μm , sypkosť (pri teplote 70°C) je lepšia ako 30 sekúnd (t. j. ide o kratšie časy ako 30 s), sypná hmotnosť (po natlačení) je vyššia ako $0,4 \text{ g/cm}^3$ a je hlavne v rozmedzí od 0,4 do $0,6 \text{ g/cm}^3$.

Hmoty majú prinajmenšom jeden pík topenia stanovenej metódou diferenciálnej kalorimetrie DSC pri teplote vyššej ako 140°C , ich modul pružnosti v ohybe je nižší ako 700 MPa a výhodne je v rozmedzí od 200 do 500 MPa, Vicat teplota mäknutia je vyššia ako 50°C , tvrdosť Shore A vyššia ako 80 a Shore D vyššia ako 30, trvalá deformácia v ťahu pri 75 % je nižšia ako 60 % a hlavne je v rozmedzí od 20 do 50 %, napätie v ťahu vyššie ako 6 MPa a hlavne je v rozmedzí od 8 do 20 MPa.

Pri skúmaní hmôt podľa vynálezu pod elektrónovým mikroskopom je vidieť, že dispergovaná fáza je tvorená amorfným kopolymerom etylénu a propylénu vo forme častíc s priemernou veľkosťou menšou ako 2 μm .

Výrobky získané tvarovaním hmôt podľa vynálezu môžu nájsť použitie hlavne v automobilovom priemysle, priemysle elektrických káblov a pri výrobe športového tovaru.

Kompozície podľa vynálezu sa vyrábajú polymerizačným postupom, ktorý zahŕňa aspoň dva stupne, pričom v prvom stupni sa propylén polymerizuje za vzniku zložky (a) a v nasledujúcich stupňoch sa polymerizujú zmesi etylénu a propylénu za vzniku zložiek (b) a (c).

Polymerizácia sa vykonáva postupom v kvapalnej alebo plynnej fáze alebo kombinovaným postupom zahŕňajúcim prácu tak v kvapalnej, ako aj v plynnej fáze.

Vo výhodnom vyhotovení postupu podľa vynálezu sa stupeň homopolymerizácie propylénu vykonáva s použitím kvapalného propylénu ako riedidla a hneď potom, bez medzistupňov, s výnimkou čiastočného odparenia propylénu, sa vykonáva stupeň kopolymerizácie propylénu s etylénom v plynnej fáze.

Polymerizácia propylénu sa môže vykonávať v prítomnosti etylénu alebo alfa-olefinu, ako je napríklad 1-butén, 1-pentén a 4-metyl-1-pentén, v takom množstve, aby bol index izotakticity výsledného produktu vyšší ako 85 %.

Kopolymerizácia propylénu s etylénom môže tiež prebiehať v prítomnosti iného alfa-olefinu alebo diénu, či už konjugovaného, alebo nekonjugovaného ako butadiénu, 1,4-hexadiénu, 1,5-hexadiénu a etylidén-1-norbornénu.

Reakčná teplota v stupni polymerizácie propylénu a v stupni kopolymerizácie propylénu s etylénom môže byť rovnaká alebo rôzna a zvyčajne je v rozmedzí od 40 do 90°C , vo výhodnom vyhotovení v rozmedzí od 50 do 80°C v prípade homopolymerizácie a v rozmedzí od 50 do 70°C v prípade kopolymerizácie.

V prvom stupni sa pracuje za tlaku zodpovedajúcim tlaku nasýtených pár kvapalného propylénu pri pracovnej teplote, ktorý je prípadne modifikovaný tlakom pár malého množstva inertného riedidla použitého na dávkovanie katalytickej zmesi a pretlakom vodíka použitého ako regulátor molekulovej hmotnosti.

Tlak použitý v stupni kopolymerizácie môže byť 0,5 až 3 MPa, pokiaľ sa pracuje v plynnej fáze. Časy zotrvania v oboch stupňoch sa môžu meniť v závislosti od požadovaného pomeru medzi homopolymerizačnou frakciou a frakciami binárnych kopolymerov (b) a (c) a sú zvyčajne 30 minút až 8 hodín. Ako regulátory molekulovej hmotnosti sa môžu používať tradičné prenášače reťazcov ako vodík alebo dietyleny.

Katalyzátor používaný pri polymerizácii je tvorený reakčným produktom pevnej zložky obsahujúcej zlúčeninu titánu a elektrónodonorový zlúčeninu (inertný donor), ktoré sú nanosené na chloride horečnatom ako nosiči, s trialkylhlinitou zlúčeninou a elektrónodonorovou zlúčeninou (externým donorom), t. j. zlúčeninou predstavujúcou elektrónový donor.

Na to, aby sa získala kompozícia podľa vynálezu vo forme sypkých častíc s vysokou sypnou hmotnosťou, musí

mať použitá pevná katalytická zložka nasledujúce vlastnosti:

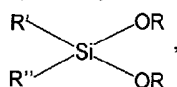
- špecifický povrch nižší ako 100 m²/g, hlavne potom v rozmedzí od 50 do 80 m²/g,
- porozitu v rozmedzí od 0,25 do 0,4 cm³/g a
- röntgenové spektrum, v ktorom je prítomné halo pri uhle 2 v v rozmedzí od 33,5 do 35° a v ktorom nie je prítomný žiaden odraz pri uhle 2 v = 14,95°.

Takáto katalytická zložka sa pripravuje uvedeným spôsobom. Najprv sa pripraví adukt chloridu horečnatého s alkoholom, ktorý zvyčajne obsahuje 3 móly alkoholu na mól chloridu horečnatého, vo forme guľovitých častíc tak, že sa roztavený adukt emulguje v inertnom uhľovodíkovom kvapalnom prostredí, ktoré sa s aduktom nemieša, a potom sa emulzia rýchlo ochladí, aby adukt stuhol vo forme guľovitých častíc.

Potom sa častice podrobia čiastočnej dealkoholizácii za zahrievania na teplotu v rozmedzí od 50 do 130 °C, pri ktorej sa zníži obsah alkoholu z 3 na 1 až 1,5 mólu na mól chloridu horečnatého. Modifikovaný adukt sa suspenduje v chladnom chloride titaničitom v koncentrácii 40 až 50 g/l a teplota suspenzie sa zvýši na 80 až 135 °C, pri ktorej sa udržiava počas 1 až 2 hodiny. K chloridu titaničitému sa tiež pridá elektrónodonorová zlúčenina, ktorá je zvolená zo súboru zahŕňajúceho alkyl-, cykloalkyl-, a arylfthaláty, ako je napríklad diizobutyl-, di-n-butyl-, a di-n-oktylfthalát. Prebytok chloridu titaničitého sa oddelí filtráciou za horúca alebo sedimentáciou a spracovanie chloridom titaničítym sa ešte raz alebo viackrát opakuje. Nakoniec sa vzniknutá pevná látka premyje heptánom alebo hexánom a vysuší. Takto získaná katalytická zložka má nasledujúce vlastnosti:

- špecifický povrch: nižší ako 100 m²/g, hlavne v rozmedzí od 50 do 80 m²/g,
- porozita: 0,25 až 0,4 cm³/g,
- distribúcia objemu pórov: taká, že viac ako 50 % pórov má polomer vyšší ako 10 nm,
- röntgenové spektrum: v röntgenovom spektre je obsiahnuté halo s maximom intenzity v rozmedzí uhla 2 v 33,5 až 35° a nie je prítomný odraz pri 2 v = 14,95°.

Z tejto pevnej katalytickej zložky sa získa katalyzátor tak, že sa katalytická zložka zmieša s trialkylhlinitou zlúčeninou, prednostne trietylhlinitom alebo triizobutylhlinitom, a elektrónodonorovou zlúčeninou, prednostne zvolenou zo skupiny silánových zlúčenín všeobecného vzorca



kde

R' a R'', ktoré sú rovnaké alebo rôzne, predstavujú vždy alkyl-, cykloalkyl- alebo arylskupiny s 1 až 18 atómami uhlíka a

R predstavuje alkylskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

Typickými silánmi sú difenyldimetoxysilán, dicyklohexyldimetoxysilán, metyl-terc.-butyldimetoxysilán a diizopropyldimetoxysilán. Tiež je možné použiť silánové zlúčeniny, ako je fenyltriethoxysilán.

Pomer Al/Ti je zvyčajne v rozmedzí od 10 do 200 a molárny pomer silán/Al v rozmedzí od 1/5 do 1/50.

Katalyzátory je možné predbežne uvádzať do styku s malými množstvami olefinu (predpolymerizácia), pričom sa udržiavajú v suspenzii v uhľovodíkovom rozpúšťadle a polymerizácia sa vykonáva pri teplote v rozmedzí od teploty miestnosti do 60 °C dovtedy, kým nevznikne polymér, v množstve od 0,5- do 3-násobku hmotnosti katalyzátora. Predpolymerizácia sa tiež môže vykonávať v prostredí kvapalného monoméru a v tomto prípade sa nechá vykonávať

tak dlho, kým sa nezíska polymér v množstve do 1000-násobku hmotnosti katalyzátora.

Dáta uvedené v príkladoch a prehľadoch vlastností sa získali s použitím nasledujúcich metód:

Vlastnosť	Metóda
index toku taveniny (M.F.R.L.)	ASTM-D 1238
hmotnostný obsah etylénu	IČ spektroskopía
limitné viskozitné číslo	stanovenie sa vykonáva v tetrahydronaftaléne pri 135°C
obsah frakcie rozpustnej v xyléne	pozri poznámku uvedenú pred príkladmi
modul v ohybe	ASTM-D 790
vrubová húževnatosť Izod	ASTM-D 256
teplota mäknutia podľa Vicata (1 kg)	ASTM-D 1525
tvrdosť Shore A/D	ASTM-D 2240
trvalá deformácia v ťahu pri 75 %	ASTM-D 412
napätie v ťahu	ASTM-D 638
špecifický povrch	BET
porozita	BET
sypaná hmotnosť	DIN-53194
sypkosť	čas, za ktorý prepadne 100 g polyméru nálevkou, ktorej výtokový otvor má priemer 12,7 mm a stený sú odklonené 20° od zvislice
granulometria	ASTM-D 1921-63
odolnosť proti zbeľnaniu	stanovuje sa rázom kladiva, obsahujúceho pologuľovitý nárazník s priemerom 12,7 mm, s hmotnosťou 78 g na kotúč zo skúšaného polyméru tvarovaný vstrekovým liatím. Meria sa jednak minimálna výška (h), pri ktorej dôjde k zbeľnaniu, a jednak veľkosť zbeľenej plochy pri maximálnej výške, ktorú zariadenie umožňuje dosiahnuť (76 cm)

Vzorky, ktoré sa majú podrobiť rôznym fyzikálnym - mechanickým skúškam, sa priamo tvarujú z polyméru vo forme guľovitých častíc, ktorý bol predbežne stabilizovaný 0,1 % hmotnostného stabilizátora Irganox^R 1010 a 0,1 % hmotnostného stabilizátora BHT (2,6 diterc.-butyl-parakrezol) s použitím vstrekovacieho lisu GBF V160 za nasledujúcich podmienok:

teplota taveniny polyméru	190 °C
teplota formy	60 °C
čas vstrekovania	20 sekúnd
čas chladenia	25 sekúnd

Celkový hmotnostný percentuálny obsah binárneho kopolyméru (% Bp = % C + % B) sa vypočíta tak, že sa hmotnosť zmesi propylénu a etylénu, uvádzaná v druhom stupni, delí hmotnosťou výsledného produktu a výsledok sa násobí 100.

Hmotnostné percentuálne množstvá troch frakcií A, B a C uvedené v texte sa určia nasledujúcim spôsobom.

$$\% A = 100 - \% Bp$$

$$\% C = Sc - P \cdot Sp,$$

kde

Sc je hmotnostný percentuálny obsah frakcie výsledného produktu rozpustného v xyléne,

Sp je hmotnostný percentuálny obsah polypropylénovej frakcie A a

P znamená hmotnostný pomer polypropylénovej frakcie a výsledného produktu.

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

Hmotnostný percentuálny obsah etylénu vo frakcii C výsledného produktu rozpustného v xyléne sa vypočíta podľa vzorca

$$\% \text{ etylénu vo frakcii C} = \frac{C_F \cdot C_p \cdot Q}{Y},$$

kde

C_F predstavuje hmotnostný percentuálny obsah etylénu vo frakcii výsledného produktu rozpustného v xyléne,
 C_p predstavuje hmotnostný percentuálny obsah etylénu vo frakcii A polypropylénu, ktorá je rozpustná v xyléne,
 Q predstavuje hmotnostný percentuálny obsah podielu rozpustného v xyléne frakcie A vynásobený hmotnostným zlomkom frakcie A vzhľadom na výsledný produkt a deľený hmotnostným zlomkom podielu rozpustného v xyléne vzhľadom na výsledný produkt,
 Y predstavuje hmotnostný percentuálny obsah frakcie C vynásobený hmotnostným percentuálnym obsahom všetkého binárneho kopolyméru a vydelený číslom 100.

Percentuálny obsah polyméru rozpustného v xyléne sa stanovuje nasledujúcim spôsobom: 2,5 g polyméru sa rozpustí za miešania v 250 ml xylénu s teplotou 135 °C. Po 20 minútach sa roztok nechá ochladnúť za stáleho miešania na 25 °C, a potom sa nechá 30 minút stáť. Zrazenina sa odfiltruje cez filtračný papier, roztok sa odparí v prúde dusíka a jeho zvyšky sa odoženú za vákuua sušením produktu do konštantnej hmotnosti. Zo zistenej hodnoty možno vypočítať hmotnostný percentuálny obsah polyméru rozpustného v xyléne pri teplote miestnosti. Hmotnostný percentuálny obsah polyméru nerozpustného v xyléne pri teplote miestnosti je pokladaný za index izotakticity polyméru. Takto získaná hodnota sa v podstate zhoduje s hodnotou indexu izotakticity zistenou extrakciou vriacim n-heptánom, ktorou je definovaný index izotakticity polypropylénu.

Vynález je opísaný v nasledujúcich príkladoch. Príklady majú iba ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzujú.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Všeobecné pracovné postupy

Skúška sa vykonáva v 22 litrovom autokláve z nerezyovej ocele vybavenom špirálovým magnetickým miešadlom, ktoré pracuje pri frekvencii otáčania asi 90 min⁻¹. Ak nie je uvedené inak, udržiavajú sa teplota a tlak počas reakcie konštantné. Plynová fáza sa kontinuálne analyzuje plynovým chromatografom zapojeným do prúdu. Prevádzka je vsádzková a zahŕňa dva stupne. V prvom stupni sa vykonáva homopolymerizácia propylénu v kvapalnom monoméri a v druhom kopolymerizácia etylénu s propylénom v plynnej fáze.

A. Prvý stupeň

Do autoklávu sa pri 20 °C uvedie v nasledujúcom poradí 16 l kvapalného propylénu a katalytický komplex tvorený pevnou zložkou (asi 0,15 g) a zmesou 75 ml 10 % roztoku trietylhlínika (TEAL) v hexáne a vhodného množstva fenyltriethoxysilánu (PES) (pri molárnom pomere Al/PES = 10).

Do autoklávu sa uvedie propylén až do požadovaného tlaku. Teplota sa v priebehu 10 minút zvýši na 70 °C a na tejto hodnote sa udržiava po celý čas polymerizácie. Plyná fáza sa kontinuálne analyzuje na vodík a koncentrácia vodíka sa udržiava konštantná jeho dopĺňovaním. Ak sa používa ako komonomér etylén, kontinuálne sa dopĺňa počas polymerizácie tak, aby sa jeho obsah v plynnej fáze udržiaval na konštantnej hodnote. Po určenom čase sa prakticky všetok zvyšný monomér vypustí odplynením pri 60 °C za súčasného vyrovnania na atmosférický tlak.

B. Druhý stupeň

Homopolymér z prvého stupňa sa po odobratí vzorky, s cieľom vykonať rôzne analýzy, zahreje na stanovenú tep-

lotu. V uvedenom poradí sa postupne uvedie propylén a etylén vo vzájomnom pomere a množstve potrebnom na získanie plynnej fázy s požadovaným zložením a tlakom.

V priebehu polymerizácie sa tlak udržiava na konštantnej hodnote uvádzaním zmesi etylénu a propylénu s rovnakým zložením, ako má požadovaný binárny kopolymér, ktorá je obsiahnutá vo valci s termostatom nastaveným na 90 °C.

Čas dávkovania sa mení podľa reaktivity katalytického systému a podľa množstva binárneho kopolyméru, ktoré má vzniknúť, s cieľom dosiahnuť požadovaný pomer homopolyméru a binárneho kopolyméru v produkte.

Na konci skúšky sa prášok vyberie, stabilizuje a v prúde dusíka vysuší v sušiarňi pri 60 °C.

Katalytická zložka sa pripraví z aduktu so zložením $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ získaného vo forme guľovitých častíc spôsobom opísaným v príklade 2 US patentu č. 4 399 054 s tým rozdielom, že sa pracuje s otáčkami 3000 namiesto 10 000 min⁻¹. Adukt sa potom dealkoholizuje zahrievaním pri teplote postupne narastajúcej z 50 na 100 °C v prúde dusíka, kým obsah alkoholu nedosiahne 1,5 mól na mól chloridu horečnatého. Čiastočne dealkoholizovaný adukt má špecifický povrch 9,1 m²/g a sytnú hmotnosť 0,564 g/cm³.

25 g tohto produktu sa pridá k 625 ml tetrachloridu titaničitého za miešania pri 0 °C. Zmes sa v priebehu jednej hodiny zahreje na 100 °C. Keď teplota dosiahne 40 °C, pridá sa diizobutylftalát v množstve zodpovedajúcom molárnemu pomeru Mg/diizobutylftalát = 9. Zmes sa zahrieva počas 2 hodín na 100 °C, nechá sa usadiť a kvapalina sa odsaje. Pridá sa ďalších 550 ml chloridu titaničitého a zmes sa 1 hodinu zahrieva na 120 °C. Zmes sa nechá usadiť a kvapalina sa za horúca odsaje. Pevná látka sa šesťkrát premyje s použitím 200 ml bezvodého hexánu s teplotou 60 °C, a potom trikrát pri teplote miestnosti. Pevná látka sa vysuší a po vákuovom sušení má nasledujúce vlastnosti:

porozita: 0,261 cm³/g
špecifický povrch: 66,5 m²/g
sytná hmotnosť: 0,440 g/cm³

Všetky skúšky, pracovné podmienky použité pri ich vykonávaní a dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľkách 1A a 1B.

V príkladoch 2 a 4 bol ako externý donor použitý difenyldimetoxysilán namiesto fenyltriethoxysilánu.

Tabuľka 1A

Príklad	1	2	3	4
Prvý stupeň				
tlak (MPa)	3,64	3,04	3,56	3,12
čas (min.)	90	60	30	60
obsah vodíka v plynnej fáze (% mol)	14,1	0,6	11,9	1,7
obsah etylénu v plynnej fáze (% mol)	-	-	-	1,55
index izotakticity (% hmot.)	94,6	95,8	95,2	94,7
limitné viskozitné číslo (dl/g)	0,68	1,98	0,96	1,36
obsah etylénu (% hmot.)	-	-	-	2,6
obsah etylénu v podiele rozpustnom v xyléne (% hmot.)	-	-	-	12,1
Druhý stupeň				
teplota (°C)	60	70	60	70
tlak (MPa)	1,20	1,13	1,13	1,13
čas (min.)	215	350	370	405
obsah vodíka v plynnej fáze (% mol)	0,4	1,0	2,05	1,1
obsah etylénu v plynnej fáze (% mol)	29,1	35,2	51,1	33,9
hmotnostný pomer etylénu k propylénu v uvádzanej zmesi	45/55	55/45	70/30	51/49

Tabuľka 1B

Priklad	1	2	3	4
Výsledný produkt				
výťažok kg polyméru/g Ti	851	1230	933	1380
obsah bimárneho kopolyméru (Bp) (% hmot.)	56,3	76,4	78,2	57,4
obsah etylénu (% hmot.)	30,1	41,5	55,1	29,3
limitné viskozitné 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 frakcie rozpustnej v xyléne (Sc) (% hmot.)	42,5	42,7	44,2	36,5
obsah frakcie B (% hmot.)	16,2	34,8	38,0	21,8
obsah frakcie C (% hmot.)	40,1	41,6	40,2	35,6
obsah etylénu vo frakcii rozpustnej v xyléne (C ₂) (% hmot.)	42,5	52,1	58,8	44,8
obsah etylénu vo frakcii C (% hmot.)	45,0	53,3	67,5	47,1
teplota topenia (DSC) (°C)	163	163,5	163	148
modul v ohybe (MPa)	350	320	270	300
vrubová húževnatosť Izod (c.i.) - -40 (J/m)	N.B.	N.B.	950	N.B.
odolnosť proti zblzeniu (výška) (cm)	>76	>76	>76	>76
odolnosť proti zblzeniu (plocha) (cm ²)	0	0	0	0
teplota mäknutia podľa Vicata (1 kg) (°C)	84	86	73	97
tvrdosť Shore A	97	94	91	95
tvrdosť Shore D	45	42	36	46
trvalá deformácia v ťahu pri 75 % (%)	48	40	37	40
napätie v ťahu (MPa)	8,1	12,1	11,7	15,6
sypná hmotnosť po natlačení (g/cm ³)	0,47	0,46	0,48	0,47
sypkosť pri 70 °C (s)	11	11	12	14
stredný priemer granúl (μm)	1400	2000	1400	2000

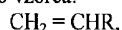
N.B. = nerozloží sa

Ďalšie znaky, výhody a možné vyhotovenia vynálezu sú odborníkom jasné na základe tohto opisu. V tejto súvislosti je potrebné zdôrazniť, že v opise sú uvedené značne podrobne určité špecifické vyhotovenia vynálezu, na ktoré sa však vynález neobmedzuje. Do jeho rozsahu patria i všetky variácie a modifikácie vykonané v jeho duchu, pokiaľ sú pokryté nasledujúcou definíciou predmetu vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polypropylénová kompozícia, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že sa skladá z

a) 10 až 60 dielov hmotnostných homopolyméru polypropylénu s indexom izotakticity vyšším ako 90 alebo kryštalického kopolyméru propylénu s etylénom a/alebo alfa-olefínom všeobecného vzorca:



kde R predstavuje alkylový zvyšok obsahujúci 2 až 6 atómov uhlíka, ktorý obsahuje viac ako 85 % hmotnostných propylénu a ktorého index izotakticity je vyšší ako 85,

b) 10 až 40 dielov hmotnostných kryštalickej polymérnej frakcie obsahujúcej etylén, ktorá je nerozpustná v xyléne pri teplote miestnosti,

c) 30 až 60 dielov hmotnostných amorfnej kopolymérnej frakcie skladajúcej sa z etylénu a propylénu a prípadne malého podielu diénu, ktorá je rozpustná v xyléne pri teplote miestnosti a obsahuje 40 až 70 % hmotnostných etylénu, pričom táto kompozícia má modul v ohybe nižší ako 700 MPa, trvalú deformáciu v ťahu pri 75 % nižšiu ako 60 %, napätie v ťahu vyššie ako 6 MPa a vrubovú húževnatosť Izod pri -20 a -40 °C vyššiu ako 600 J/m.

2. Polypropylénová kompozícia podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že jej celkový obsah spolymerizovaného etylénu je v rozmedzí od 20 do 60 % hmotnostných.

3. Polypropylénová kompozícia podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že jej modul v ohybe je v rozmedzí od 200 do 500 MPa a trvalá deformácia v ťahu medzi 20 až 50 % a napätie v ťahu medzi 8 a 20 MPa.

4. Polypropylénová kompozícia podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že má podobu guľovitých častíc so stredným priemerom v rozmedzí od 500 do 7000 μm, sypkosťou zodpovedajúcou hodnote nižšej ako 30 sekúnd a sypnou hmotnosťou po natlačení vyššou ako 0,4 g/cm³.

5. Spôsob výroby polypropylénovej kompozície podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa polymerizuje propylén alebo jeho zmes s etylénom a/alebo alfa-olefínom za vzniku polymerizačnej fázy (a), potom nasleduje jeden alebo viacero stupňov polymerizácie zmesou etylénu a propylénu obsahujúcich prípadne dién za vzniku polymérnych fáz (b) a (c), pričom sa používajú katalyzátory získané z trialkylhlinitých zlúčenín a pevnej zložky obsahujúcej halogenid alebo halogénalkoholát titánu a elektrón-donorovú zlúčeninu nanosené na bezvodom chloride horečnatom, pričom pevná zložka má špecifický povrch nižší ako 100 m²/gram, porozitu 0,2 až 0,4 cm³/gram, distribúciu objemu pórov zodpovedajúcu skutočnosti, že viac ako 50 % pórov má polomer väčší ako 10 nm a röntgenové spektrum obsahujúce halogén s maximom intenzity v rozmedzí uhla 2 v 33,5 až 35° a neobsahujúce žiadne odrazy pri 2 v = 14,95°.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že stupeň polymerizácie propylénu sa vykonáva v kvapalnom monoméri a stupeň alebo stupne kopolymerizácie etylénu s propylénom sa vykonávajú v plynnej fáze.

7. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že postup sa vykonáva v plynnej fáze.

Koniec dokumentu