

OZET

Çekirdekli polipropilen bileşigi

5

Mevcut buluş, maksimum yükseklikte sertlik-darbe gerekliliklerini ve tercihen aynı zamanda yasal, sağlık ve çevre gereksinimlerini karşılayan bir çekirdekli polipropilen bileşimi ve bundan üretilen mamullerle ilgilidir.

10 Ayrıca, mevcut buluşun tercih edilen özel bir uygulaması çekirdekli polipropilen bileşiminin üretimi için uygun olan polimerizasyon yöntemiyle de ilgilidir.

Mevcut buluşun tercih edilen özel bir uygulaması, çekirdekli polipropilen bileşiginden imal edilmiş enjeksiyonla kalıplanmış ürünler ile ilgilidir.

15

Bu buluşun tercih edilen özel bir uygulamasında, çekirdekli polipropilen bileşiginden yapılmış ambalaj eşyaları, örneğin ince et kalınlığına sahip kaplar gibi ürünlerle ilgilidir.

Mevcut buluşun tercih edilen özel bir uygulaması, çekirdekli polipropilen bileşiginden imal edilmiş tıp ve tanı uygulamalarında kullanılan ürünler ile ilgilidir.

25

30

35

İSTEMLER

1. Söz konusu buluş bir çekirdekli polipropilen bileşimi olup özelliği;

a) en az bir propilen homopolimer ve

b) bir polimerik çekirdeklendirme maddesi

burada adı geçen çekirdekli polipropilen bileşiği, her biri MPa cinsinden ifade edilen, en az 2040 MPa'lık [G' Depolama Modülünün (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülmüş) + Eğilme Modülünün (ISO178'e göre belirlenmiş)] toplamına sahip olacak şekilde karakterize edilmiş ve burada çekirdekli polipropilen bileşiği ve/veya propilen homopolimeri, bunlarla ilgili ayrışma ürünlerinin yanı sıra fitalik asit esterleri içermez.

2. İstem 1'e göre çekirdekli polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada çekirdekli polipropilen bileşiminin en az bir propilen-kopolimer-kauçuk fazı içermesi veya kopolimerin etilen veya bir C4-C10 alfa-olefin olmasıdır.

3. İstem 1'e göre çekirdekli polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada çekirdekli polipropilen bileşiminin;

a) en az bir propilen homopolimer ve isteğe bağlı olarak

b) ikinci bir propilen homopolimer ihtiva etmesi veya

burada adı geçen çekirdekli polipropilen bileşiminin

(I) her biri 2970 MPa'da ifade edilen toplamına [G' Depolama Modülü (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülmüş) + Eğilme Modülü (ISO178'e göre belirlenmiş)]

(II) ve en az 1,8 kJ/m²'lik Charpy ISO 179/1eA'ya göre +23 ° C çentik darbe dayanımına sahip olmasıdır.

4. İstem 2'ye göre çekirdekli polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada çekirdekli polipropilen bileşiminin, en az bir propilen-kopolimer-kauçuk fazını ve isteğe bağlı olarak ikinci bir propilen-kopolimer-kauçuk fazı içermesi veya burada adı geçen çekirdekli polipropilen bileşiğinin

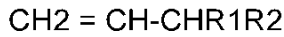
(I) en az 2060 MPa'lık bir MPa'nın toplamına [G' Depolama Modülü (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülmüş) + Eğilme Modülü (ISO178'e göre belirlenmiş)] sahip olması ve

(II) ve en az 5 kJ/m²'lik Charpy ISO 179/1eA'ya göre +23 ° C çentik darbe dayanımına sahip olmasıdır

5

5. Önceki istemlerden herhangi birine göre çekirdeklenmiş polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada polimerik çekirdeklendirme maddesi aşağıdaki formülüne göre bileşik olup

10



burada, R1 ve R2'nin bağlı oldukları karbon atomuyla birbirlerine bağlı olması veya isteğe göre ikame edilmiş doymuş veya doymamış veya aromatik bir halka veya bir kaynaşmış halka sistemi olup burada halka veya kaynaşık halkanın 4 ila 20 karbon atomu, tercihen 5 ila 12 üyeli doymuş veya doymamış veya aromatik halka veya bir kaynaşmış halka sistemi veya bağımsız temsil edilen bir doğrusal veya dallı C4-C30 alkan, C4-C20 sikloalkan veya C4-C20 aromatik halkayı ihtiva etmesidir.

15

6. Önceki istemlerden herhangi birine göre çekirdekli polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada bileşiğin

20

a) IUPAC Grup 4 ila 6'ya ait bir geçiş metalinin bileşiklerini (TC) ihtiva eden bir Ziegler-Natta katalizörünün (ZN-C), bir Grup 2 metal bileşiğinin (MC) ve bir flatık olmayan tercihen filatik olmayan asit ester olan bir dahili donörün (ID), bir yardımcı katalizörün ve bir isteğe bağlı harici donörün (ED)

b) mevcudiyetinde

25

c) polimerize olmasıdır.

7. İstem 6'ya göre çekirdekli polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada;

a) dahili donörün (ID), isteğe göre ikame edilmiş malonatlar, maleatlar, süksinatlar, glutaratlar, sikloheksen-1,2-dikarboksilatlar, benzoatlar ve türevleri ve/veya bunların karışımları arasından seçilmesi ve tercihen dahili donörün (ID) bir sitrakonat olması ve

30

b) yardımcı katalizörün (Co) harici donör (ED) [Co/ED] molar oranının 5 ila 45

arasında olmasıdır.

- 5 8. Önceki istemlerden herhangi birine göre çekirdeklenmiş polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada bileşiğin, en az iki reaktör (R1) ve (R2) içeren ardışık polimerizasyon işlem sürecinde üretilmiş olması ve akabinde ikinci reaktöre (R2) iletilmesi ve ikinci reaktörde birinizi propilen homopolimer fraksiyonunun (H-PP1) mevcudiyetinde bir ikinci homopolimer fraksiyonu (H-PP2) veya bir birinci propilen-etilen kauçuk fraksiyonu (R-PP1) üretilmesidir.
- 10 9. İstem 8'e göre çekirdekli polipropilen bileşimi olup, özelliği; burada propilen bileşiğini imal etme işlem sürecinin, bir Ziegler-Natta polimerizasyon katalizörünün $CH_2 = CH$ formülüne sahip bir vinil bileşiği ile polimerleştirilmesiyle elde edilebilen bir polimerizasyon katalizörü kullanılarak bir propilen polimerinin hazırlanması aşamasını içermesi veya burada, R1 ve R2'nin bağlı oldukları karbon atomuyla birlikte, isteğe göre ikame edilmiş doymuş veya doymamış veya aromatik bir halka veya bir 15 kaynaşmış halka sistemi oluşturması veya burada halka veya kaynaşık halka parçasının 4 ila 20 karbon atomu içermesi veya tercihan 5 ila 12 üyeli doymuş veya doymamış veya aromatik halka veya bir kaynaşmış halka sistemi veya bağımsız olarak H veya bir doğrusal veya dallı C4-C30 alkan, C4-C20 sikloalkan veya C4-C20 aromatik halkayı temsil etmesi ve bu sayede vinil bileşiği kalıntısının ağırlıkça yaklaşık % 0.5'den daha az olan kadar, vinil bileşiğinin polimerizasyon katalizör 20 miktarına ağırlıkça oranın ağırlıkça 3 veya daha fazla olmasında R1 ve R2'den en az birinin H olmamasıdır.
- 25 10. Önceki istemlerden herhangi birine göre çekirdekli propilen bileşiği olup özelliği; çekirdekli propilen bileşiğinin kalıplanmış ürünlerin hazırlanması için kullanılmasıdır.
11. Önceki istemlerden herhangi birinin çekirdekli polipropilen bileşiğini içeren kalıplanmış ürün olup özelliği; çekirdekli polipropilen bileşiği ile kalıplanmış olmasıdır.

TARİFNAME

Çekirdekli polipropilen bileşiği

- 5 Bu buluş, ambalajlama, ev malzemeleri veya tıbbi uygulamalar alanlarındaki çeşitli uygulamalarda kullanılmak için yeni bir çekirdekli polipropilen bileşiğine ve çekirdekli polipropilen bileşiğinden yapılmış ürünleri üretmek için bir yöntemeye yöneliktir.

Tekniğin Bilinen Durumu

10

Polipropilen bileşikleri bu teknik alanda bilinmektedir. Örneğin Avrupa Patent Başvurusu EP 1 514 893 A1, vinilsikloalkan polimerleri ve vinilalkan polimerlerinden oluşan gruptan seçilen bir veya daha fazla fosfat bazlı α -çekirdeklendirici maddeler ve/veya polimerik çekirdeklendirici maddeler arasından seçilen bir arıtıcıyı içeren polipropilen bileşiklerini açıklar. Benzer çekirdeklendirici maddeler WO 99/24478 ve WO 99/24479 uluslararası başvurularında da açıklanmaktadır. Avrupa Patent Başvurusu EP 0316187A2, bir vinil sikloalkan polimerinin içine dahil edilmiş bir kristalize polipropilen homopolimerini açıklamaktadır. Uluslararası WO 2004/055101 başvurusu, talk gibi polivinil sikloheksan veya inorganik çekirdeklendirici maddeler gibi çekirdeklendirici maddeler, polimerik çekirdeklendirici maddeler olarak fosfat türevli çekirdeklendirici maddeler, sorbitol türevli çekirdeklendirici maddeler, aromatik veya alifatik karboksilik asitlerin metal tuzları arasından seçilen çekirdeklendirici maddeler ihtiva eden bir heterofazik propilen kopolimeri açıklar.

20

25 Yukarıda zikredilen bütün polipropilen bileşikleri, Ziegler-Natta katalizörü, özellikle de bir katalizör bileşiği, bir yardımcı katalizör bileşiği ve fitalat bileşiklerine dayalı dahili bir donör ihtiva eden yüksek verimli Ziegler-Natta katalizörü (düşük verimli olandan ayırt etmek için dördüncü ve beşinci nesil tipi olarak adlandırılan, ikinci nesil Ziegler-Natta katalizörleri) kullanılarak üretilir.

30

Bu tür katalizörler için örnekler özellikle referans ile bu buluşa katılan, US 5 234 879, WO92/19653, WO92/19658 ve WO99/33843'de açıklanmaktadır.

EP 1801155 A1 sayılı belge, A) en az bir propilen homopolimer bileşeni ve B) bir polimerik çekirdeklendirme maddesi ihtiva eden bir polipropilen bileşimini açıklamakta olup burada A) ve B)'nin karışımı 1 ila 50 g/10 dakika arasında bir MFR2'ye ve belirli bir relasyonu sağlayan bir bulanıklık sahiptir.

5

WO 00/68315 A1 sayılı belge, propilenin, bir katalizör bileşeni, bir yardımcı katalizör bileşeni ve bir harici donör, bir magnezyum, titanyum, halojen ve elektron donör ihtiva eden ön katalizör bileşeni içeren bir katalizör sisteminin mevcudiyetinde, adı geçen katalizörün bir yardımcı katalizör ve güçlü bir düzenleyici harici donörünün mevcudiyetinde vinil bileşiği ile polimerize etmesi vasıtasıyla modifiye olduğu homopolimerizasyon ya da kopolimerizasyonu vasıtasıyla elde edilebilen bir yüksek dayanıklılığa sahip çekirdekli propilen polimer bileşimini tarif eder.

10

Bununla birlikte, bu tür fitalat bileşiklerinin bazıları negatif sağlık ve çevresel etkiler üretme şüphesi altındadır. Dahası, piyasada, örneğin ambalajlama ve tıbbi uygulamalar ile kişisel bakım veya kişisel hijyen alanlarındaki çeşitli ürünlerde fitalat içermeyen polipropilen kullanımı için artan bir talep bulunmaktadır.

15

Burada referans olarak zikredilen WO 2012007430 sayılı belge, sınırlı sayıda patent başvurusunun bir örneği olup, dahili donör olarak sitrakonata dayanan fitalat içermeyen katalizörleri tarif etmektedir. Bununla birlikte, şimdiye kadar, dahili donörler olarak sitrkonat bileşiklerine sahip olan katalizör ile üretilen polipropilenlerin mekanik özellikleri, özellikle sertlik/darbe dengesi açısından istenen tüm gereklilikleri yerine getirmemiştir.

20

25 Buluşun Amaçları

Bu nedenlerle, mevcut buluş, maksimum yükseklikte sertlik-darbe gerekliliklerini ve tercihen aynı zamanda yasal, sağlık ve çevre gereksinimlerini karşılayan bir çekirdekli polipropilen bileşimi ve bundan üretilen mamullerle ilgilidir.

30

Ayrıca, mevcut buluşun tercih edilen özel bir uygulaması çekirdekli polipropilen bileşiminin üretimi için uygun olan polimerizasyon yöntemiyle de ilgilidir.

Mevcut buluşun tercih edilen özel bir uygulaması, çekirdekli polipropilen bileşiğinden imal edilmiş enjeksiyonla kalıplanmış ürünler ile ilgilidir.

5 Bu buluşun tercih edilen özel bir uygulamasında, çekirdekli polipropilen bileşiğinden yapılmış ambalaj eşyaları, örneğin ince et kalınlığına sahip kaplar gibi ürünlerle ilgilidir.

Mevcut buluşun tercih edilen özel bir uygulaması, çekirdekli polipropilen bileşiğinden imal edilmiş tıp ve tanı uygulamalarında kullanılan ürünler ile ilgilidir.

10 Şaşırtıcı bir şekilde, buluş sahipleri, şu anda aşağıdakileri içeren bir çekirdekli polipropilen bileşimi tanımlamışlardır.

- a. en az bir propilen homopolimer ve
- b. bir polimerik çekirdeklendirme maddesi

15 burada adı geçen çekirdekli polipropilen bileşiği, her biri MPa cinsinden ifade edilen, en az 2040 MPa'lık [G' Depolama Modülünün (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülmüş) + Eğilme Modülünün (ISO178'e göre belirlenmiş)] toplamına sahip olacak şekilde karakterize edilmiş ve burada çekirdekli polipropilen bileşiği ve/veya propilen homopolimeri, bunlarla ilgili ayrışma ürünlerinin yanı sıra fitalik asit esterleri içermez.

20

Polimer Bağlamaları

25 Mevcut buluşa göre olan polipropilen bileşiği en az bir propilen homopolimer bileşeni içerir. Yöntem molekül ağırlık dağılımı ile ilişkilidir ve dolayısıyla yöntem eriyik akış oranı ilişkisi kritik değildir.

Böylece, bu buluşa göre olan polipropilen bileşiği, moleküler ağırlık dağılımına göre bimodal dahil unimodal veya multimodal olabilir.

30 Mevcut buluşa göre "propilen homopolimer" ifadesi, esas olarak, ağırlıkça, en az %99,0 oranında, daha tercihen en az %99,5 oranında, daha da tercihen en az %99,8 oranında, en tercihen %99,9 oranında propilen birim içeren bir polipropilen ile ilgilidir. Buluşun bir

başka uygulamasında, sadece propilen birimleri tespit edilebilir, yani sadece propilen polimerize edilmektedir.

Mevcut buluşun bir uygulamasında, en az iki propilen homopolimer bileşeni mevcuttur.

5

Yöntem molekül ağırlık dağılımı ile ilişkilidir ve dolayısıyla yöntem eriyik akış oranı ilişkisi kritik değildir. Dolayısıyla, mevcut buluşa göre olan polipropilen bileşiği, moleküler ağırlık dağılımına göre bimodal dahil unimodal veya multimodal olabilir. Mevcut buluşa uygun polipropilen bileşiği, propilen homopolimer bileşikler ile ilgili moleküler ağırlık dağılımına göre multimodal, en azından bimodaldır. Bu buluşa uygun olarak, bu düzenleme, MFR2'ye göre farklı iki farklı propilen homopolimer bileşeni dahil edilerek gerçekleştirilebilir.

10

Başka bir uygulamada, en az bir propilen homopolimer ve bir propilen-komonomer-kauçuk fazı mevcuttur.

15

Bu durumda, propilen homopolimeri ve propilen-komonomer-kauçuk fazının her biri MFR'ler ile ilişkili olarak unimodal veya bimodal olabilir.

20

Propilen homopolimeri ve propilen-etilen-kauçuk fazları MFR'de farklı olduğunda, propilen-komonomer-kauçuğunun propilen homopolimerden daha düşük MFR'ye sahip olması tercih edilir.

Başka bir uygulamada, en az bir propilen homopolimer ve iki propilen-komonomer-kauçuk fazı mevcuttur.

25

Başka bir uygulamada, en az iki propilen homopolimer ve bir propilen-komonomer-kauçuk fazı mevcuttur.

30

Bir başka uygulamada, en az iki propilen homopolimer ve iki propilen-komonomer-kauçuk fazı mevcuttur.

Yine bir başka düzenlemede en az bir propilen homopolimer ve üç propilen-komonomer-kauçuk fazı mevcuttur.

5 İki propilen homopolimer veya iki veya üç propilen-komonomer-kauçuk faz fraksiyonu mevcut olduğunda, ilgili homo veya kauçuk fraksiyonuna kıyasla MFR'de farklılık göstermeleri tercih edilir.

10 İki veya üç propilen-komonomer-kauçuk fazı fraksiyonları mevcut olduğunda, bunlar, diğer propilen-komonomer ile karşılaştırıldığında, komonomer içeriğine, komonomer tipine ve / veya ksilenin soğuk çözünür fraksiyonunun kendi içsel viskozitesine göre farklılık gösterebilir.

İki veya üç propilen-komonomer-kauçuk fazı fraksiyonları da aynı zamanda birden fazla yönden daha farklı olabilir.

15 İki propilen-komonomer-kauçuk faz fraksiyonu mevcut olduğunda, hem komonomer muhtevasında hem de içsel viskozitede farklılık göstermesi özellikle tercih edilir.

20 En az bir propilen-komonomer-kauçuk fazlı tüm uygulamalar için, mevcut tüm propilen homopolimer fraksiyonları toplamının PH, tüm propilen-komonomer-kauçuk faz fraksiyonları toplamına PR ağırlıkça oranı, PH/ PR, 9/1 ila 1/1, tercihen 8/1 ila 3/2, 8/1 ila 3/2, 7/1 ila 7/3 benzeri aralıkta olabilir.

25 Eğer iki propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1 ve H-PP2) mevcut ise, bunların ağırlık oranları tercihen 3/7 ila 7/3 aralığında, tercihen 4/6 ila 6/4 aralığında olabilir.

30 Mevcut buluşa göre olan polipropilen bileşiği, 230° C'de ISO 1133'a uygun olarak ölçülen ve 2,16 kg yükte 0.1 ila 500 g/10 dak aralığında, tercihen 0.3 ila 250 g/10 dak aralığında, benzer olarak 0.4 ila 100 g/ dak arasında bir eriyik akış oranına (MFR2) sahiptir. Daha da tercihen, MFR2, 1 - 50 g / 10 dk. arasındadır.

Polipropilen bileşiminin tüm mevcut propilen homopolimer fraksiyonlarının toplamının MFR2'si, 0,5 ila 1000 g/dak aralığında, tercihen 0,7 ila 500 g/dak aralığında, en iyisi 0,8 ila 250 g/10 dak aralığındadır.

- 5 Mevcut buluşa göre olan polipropilen bileşiminin propilen homopolimer fraksiyonları, ağırlıklı olarak izotaktiktir. Özellikle, ¹³C-NMR spektroskopisi ile belirlenen pentad düzenliliği, en az %95,0 mol, tercihen en az %96,0 mol, daha tercihen en az %97,0 moldur.
- 10 Polipropilen bileşiminin tüm propilen-komonomer-kauçuk faz fraksiyonları toplamının 135°C'de dekalin içinde DIN ISO 1628/1'e göre ölçülen içsel viskozitesi, 1.0 ila 8.0 dl/g aralığında, daha tercihen 1,5 ila 4,5 dl/g aralığında, en iyisi 1.3 ila 6.0 dl/g aralığındadır.

Komonomerler

15

Çekirdekli propilen bileşiminin propilen-komonomer-kauçuk fazı, propilenden ayrıca bir komonomer de içerir. Buna göre, bu buluşa uygun olarak "propilen kopolimer" terimi, tercihen propilen ve

- a) bütün ve hekzan gibi etilen ve
- 20 b) C4 ila C10 α -olefinlerden seçilmiş olan bir komonomerden elde edilebilen parçalar ihtiva eden polipropilen olarak anlaşılır.

Tercihen, komonomer etilendir.

- 25 Çekirdekli propilen bileşiminin toplam komonomer içeriği, ağırlıkça%3 ila%35, tercihen ağırlıkça%5 ila%30, en iyi %7 ila 25 aralığında olabilir. Çekirdekli propilen bileşiminin propilen-etilen-kauçuk faz komonomer muhtevası, ağırlıkça %25 ila 65, tercihen %30 ila 60 aralığında, daha tercihen %30 ila 55 aralığında, en iyi %32 ila 53 aralığında olabilir.

Polimerik Çekirdeklendirme Maddesi

Mevcut buluşa göre olan polipropilen bileşiği ayrıca, bir polimerik çekirdeklendirme maddesi içermesiyle de karakterize edilir. Vinil alkan ve vinil sikloalkanlar dahil bilinen herhangi bir polimerik çekirdeklendirici madde kullanılabilir.

Bu tür bir polimerik çekirdeklendirme maddesinin tercih edilen bir örneği, aşağıdaki formülün monomerlerinden türetilen bir vinil polimer gibi bir vinil polimerdir.



R1 ve R2, birlikte bağlı oldukları karbon atomuyla birbirlerine bağlı olup, burada, isteğe göre ikame edilmiş doymuş veya doymamış veya aromatik bir halka veya bir kaynaşmış halka sistemidir, burada halka veya kaynaşık halka parçası 4 ila 20 karbon atomu, tercihen 5 ila 12 üyeli doymuş veya doymamış veya aromatik halka veya bir kaynaşmış halka sistemi veya bağımsız temsil edilen bir doğrusal veya dallı C4-C30 alkan, C4-C20 sikloalkan veya C4-C20 aromatik halkayı ihtiva eder. R1 ve R2 tercihan, birlikte bağlı oldukları C atomu ile birbirlerine bağlı olup burada beş veya altı üyeli doymuş veya doymamış veya aromatik bir halka veya bağımsız olarak temsil edilen 1 ila 4 karbon atomu içeren bir düşük alkil grubu formundadırlar. Mevcut buluşa uygun olarak kullanılmakta olan bir polimerik çekirdeklendirme maddesinin hazırlanması için tercih edilen vinil bileşikleri, özellikle, vinil sikloalkan, vinil sikloheksan (VCH), vinil siklopentan ve vinil-2-metil sikloheksan, 3-metil-1-buten, 3-etil-1-heksen, 3-metil-1-penten, 4-metil-1-penten veya bunların karışımlarıdır. VCH özellikle tercih edilen bir monomerdir.

25 Bu tür polimerik çekirdeklendirme maddesi, örneğin aşağıda BNT-teknolojisi olarak adlandırılan teknoloji birleştirilebilir.

30 Polimer çekirdeklendirme maddesi genellikle nihai üründe 10 ppm'den fazla, tipik olarak 15 ppm'den fazla (polipropilen bileşiğinin ağırlığına dayalı olarak) miktarda mevcuttur. Tercihen bu madde polipropilen bileşiğinde 10 ila 1000 ppm, daha tercihen 15 ila 500 ppm arasında, en iyisi 20 ila 100 ppm aralığında bulunur.

Mevcut buluşa uygun olan polimerik çekirdeklendirme maddesinin kullanımı, yüksek düzeyde tatmin edici optik ve mekanik özelliklere sahip olan polipropilen bileşiklerinin hazırlanmasını mümkün kılar, böylece mevcut buluşa uygun bileşiklerin düşük molekül ağırlıklı çekirdeklendirme maddesi, özellikle de organo-fosfatlar veya sorbitol veya nonitol türevli çekirdeklendirme maddeleri gibi çözünür çekirdekli yüksek maliyetli partikül çekirdeklendirici maddeleri içermesi gerekmez.

Buna göre, bu buluş, tatmin edici bir bulanıklık seviyesini muhafaza ederken, dayanıklılık/darbe dengesini geliştirmek için alternatif bir araç sunmaktadır.

10

Nihai Polipropilen Bileşiği

Mevcut buluşa göre olan polipropilen bileşiği geliştirilmiş bir dayanıklılık / darbe dengesine sahiptir.

15

Buluşa göre olan polipropilen bileşiğinin bükülme katsayısı (ISO178'e göre), bir komonomerin mevcut olmasını sağlaması koşuluyla en az 1410 MPa ila 3000 MPa arasındadır.

20 Buluşa göre olan polipropilen homopolimer bileşiğinin bükülme katsayısı (ISO178'e göre) en az 1900 MPa'dır. Bu 3500 MPa'ya kadar çıkabilir. Buluşa göre olan polipropilen homopolimer bileşiğinin bükülme katsayısının (ISO178'e göre) 1930 - 3000 MPa aralığında, daha tercihen 1950 - 2800 MPa aralığında olması tercih edilir.

25 Buluşa göre olan polipropilen bileşiğinin Dinamik Mekanik Analizi yoluyla ölçülen G'si, en az 635 MPa, tercihen 645 MPa'dan daha büyüktür.

Bir komonomerin yokluğunda, buluşa uygun polipropilen bileşiğinin Dinamik Mekanik Analizi ile ölçülen G'si, en az 1040 MPa, tercihen 645 MPa'dır.

30

[G' (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülen) + Eğilme Modülü (ISO178'e göre belirlenmiş)] toplamı en az 2040 MPa, tercihen 2060 MPa veya daha tercihan 2070

MPa'dır. Bir komonomerin yokluğunda [G' (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülen) + Eğilme Modülü (ISO178'e göre belirlenmiş)] toplamı en az 2975 ila 5000 MPa, tercihen 2995 MPa'dan 4950 MPa'ya kadar olabilir.

5 + 23° C'de (NIS +23° C) ISO 179/1 eA'ya göre Charpy Çentik Darbe Dayanımı en az 1,8 kJ/m², tercihen 2 kJ/m²'den daha fazladır.

10 Buluşa uygun polipropilen bileşimi en az bir propilen-komonomer kauçuğu içeriyorsa, NIS 23° C en az 5kJ /m², tercihen 5,7 kJ / m² veya 6,4 kJ / m², daha da tercihen 7 kJ / m²den fazla olabilir.

15 Buluşa göre olan polipropilen bileşiği sadece iki propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1 ve H-PP2) içeriyorsa, bileşik tercihen [G' (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülmüş)+ Eğilme Modülü (ISO178'e göre belirlenmiş)] en az 2970, tercihen 2995 MPa ve 23° C'de en az 1,8 kJ / m², tercihen en az 2 kJ / m² NIS'in toplamına sahiptir.

20 Buluşa uygun polipropilen bileşiği en az bir propilen-kopolimer-kauçuk fazı içeriyorsa, bileşik tercihen en az 2060, tercihen 2070'den fazla bir (G' + Flex Modülü) toplamına ve 23 C 'de, 5 kJ / m², tercihen 5,7 kJ / m² veya 6,4 kJ / m²'den fazla, daha da tercihen 7 kJ / m²'den daha fazla bir NIS'a sahiptir.

25 Mevcut buluşun amacı için "çekirdekli propilen polimer" ; artmış ve kontrol edilmiş bir kristalleşme derecesine ve en az 7° C, tercihen en az 10° ve özellikle 13° C'den daha yüksek olan ve 120 C'den ve tercihan 124 C'den ve özellikle 126 C'den daha yüksek olan, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile belirlenmiş, çekirdeklenmemiş polimere karşılık gelen kristallendirme sıcaklığı anlamına gelir. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile ölçülmüş buluşa ait polimerin kristalliği tercihen %50'nin üzerindedir.

İşlem Hazırlama Süreci:

30

Mevcut buluşa göre olan polipropilen bileşiği, özellikle, harmanlama ve eriyik karıştırma ve bunların kombinasyonunu içeren mekanik harmanlama gibi harmanlama işlem süreçlerinin yanı sıra propilen polimer bileşen/bileşenlerinin polimerizasyon işlem süreçleri

sırasında yerinde harmanlama gibi karıştırma işlemlerini içeren herhangi uygun bir işlemle hazırlanabilir. Bunlar, parti işlemleri ve kesintisiz işlem süreçleri de dahil olmak üzere uzman kişilerce bilinen yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

- 5 Mevcut buluşa uygun polipropilen bileşiğinin, tek aşamalı bir polimerizasyon işlem süreci ile veya ardışık bir polimerizasyon işlem süreci ile hazırlanabilmesi de mümkündür, burada polipropilen bileşiğinin tekli bileşenleri, önceden hazırlanmış bileşenlerin mevcudiyetinde birbirinin ardından hazırlanır. Polipropilen bileşiğinin hazırlanmasında böyle bir ardışık işlem süreci tercih edilir ve bir reaktör harmanı (yerinde harman) veya
- 10 reaktör yapımı polimer bileşiğini verir; bu, burada, örneğin, propilen bileşenlerinin (yani, Propilen homopolimeri(ler) ve/veya propilen-kopolimer kauçuk fazı veya fazları) polimerik çekirdeklendirme maddesinin mevcudiyetinde polimerize edilir.

- Yukarıda bahsedilen yerinde harmandan farklı bir başka uygulama, bir polimerin bir
- 15 çekirdeklenme maddesi ile mekanik bir harmanıdır, burada polimer önce bir polimerik çekirdeklendirme maddesinin yokluğunda üretilir ve daha sonra polimerik çekirdeklendirme maddesi ile veya küçük miktardaki çekirdeklendirme maddesi ile veya polimerik çekirdeklendirme maddesini polimer karışımına sokmak için daha önceden polimerik çekirdeklendirme maddesini (ana seri teknolojisi olarak adlandırılır) ihtiva eden
- 20 polimerler ile mekanik olarak harmanlanır. Polimer bileşikten imal edilmiş bir reaktörün hazırlanması, bileşenlerin homojen bir karışımının hazırlanmasını sağlar, örneğin polimer çekirdeklendirme maddelerinin yüksek konsantrasyonlarında bile polipropilen bileşiklerinde polimerik maddesinin homojen şekilde dağıtılması gibi.

- 25 Yukarıda belirtildiği gibi, polimer bileşiği yapan reaktör, mevcut buluşun tercih edilen bir düzenlemesi olmasına rağmen, örneğin, ana seri teknolojisini kullanarak hazırlanan mekanik karışımlar da bu buluş tarafından tasarlanmıştır.

- Benzer hususlar, bimodal polipropilen bileşiklerini içeren multimodal preparasyonlarda da
- 30 uygulanır. Bu tür multimodal veya bimodal bileşenler de, mekanik harmanlama işlemleriyle hazırlanabilirken, bu buluşa uygun olarak, bileşikleri üreten reaktörde bu tür multimodal veya bimodal bileşiklerin sağlanması tercih edilir, yani ikinci bileşen (veya herhangi bir başka) birinci bileşenin (veya herhangi bir önceki bileşen) varlığında hazırlanır.

Mevcut buluşun tercih edilen bir başka düzenlemesinde, polimerik çekirdeklendirme maddesi, uygun bir şekilde modifiye edilmiş bir katalizör vasıtasıyla polipropilen bileşimine sokulur, yani propilen polimerin polimerizasyonunu katalize etmek için kullanılan katalizör, bahsi geçen polimerik çekirdeklendirme maddesini (aşağıda BNT teknolojisi olarak adlandırılmıştır) birincil olarak üretmek için uygun bir monomerin polimerizasyonuna konu olur. Daha sonra, Katalizör elde edilen polimerik çekirdeklendirme maddesi ile birlikte propilen polimer bileşen veya bileşenlerinin asıl polimerizasyon aşamasına sokulur.

Mevcut buluşun özellikle tercih edilen bir düzenlemesinde, propilen polimer, polipropilen bileşimini yapan sözü edilen reaktörün elde edilmesi için böyle bir modifiye edilmiş katalizörün varlığında hazırlanır. Bu modifiye edilmiş katalizör ile, aynı zamanda, bimodal, polipropilenler de dahil olmak üzere, yerinde harmanlanmış multimodalın hazırlanması için yukarıda tanımlanan tercih edilen polimerizasyon dizisinin gerçekleştirilmesi de mümkündür.

Buluşa göre olan polipropilen bileşiği, tercihen, Ziegler-Natta Katalizörü (ZN-C), yardımcı katalizör (Co) ve isteğe bağlı olarak aşağıda tarif edilen şekilde harici bir donör (ED) içeren katalizör sisteminin varlığında, aşağıda tarif edildiği gibi bir ardışık polimerizasyon işlem süreci yoluyla hazırlanır.

Ardışık polimerizasyon

“Ardışık polimerizasyon sistemi” terimi, ardışık seriye bağlanmış en az iki reaktörde üretilen çekirdekli polipropilen bileşimini belirtir. Buna göre, mevcut polimerizasyon sistemi, en az, bir ön polimerizasyon reaktörünü (PR), bir birinci polimerizasyon reaktörünü (R1) ve bir ikinci polimerizasyon reaktörünü (R2) ve isteğe bağlı olarak bir üçüncü polimerizasyon reaktörünü (R3) veya bir dördüncü polimerizasyon reaktörünü (R4) içerir. “Polimerizasyon reaktörü” terimi, ana polimerizasyonun meydana geldiğini gösterir.

Tercihen, iki polimerizasyon reaktörünün (R1) ve (R2) en az biri bir gaz fazlı reaktördür (GPR). Daha da tercihen, ikinci polimerizasyon reaktörü (R2) ve isteğe bağlı olan üçüncü polimerizasyon reaktörü (R3) veya dördüncü polimerizasyon reaktörü (R4) gaz fazlı reaktörlerdir (GPR), yani bir birinci gaz fazlı reaktör (GPR1) ve bir ikinci gaz fazlı reaktör (GPR2) ve bir üçüncü gaz fazlı reaktördür (GPR3). Bu buluşa göre olan bir gaz fazlı

reaktör (GPR), tercihen, bir akışkan yataklı reaktör, hızlı akışkan yataklı bir reaktör veya bir yerleşik yataklı reaktör veya bunların herhangi bir kombinasyonudur.

5 Buna göre, birinci polimerizasyon reaktörü (R1) tercihen bir bulamaç reaktördür (SR) ve dökme veya bulamaç içinde çalışan herhangi bir sürekli veya basit karıştırılmış yığın tank reaktörü veya döngü reaktörü olabilir. Yığın, en az %60 (w/w) monomer içeren bir reaksiyon ortamındaki polimerizasyon anlamına gelir. Bu buluşa göre, bulamaç reaktör (SR) tercihen bir (yığın) döngü reaktörüdür (LR). Buna göre, döngü reaktöründeki (LR) polimerpropilen homopolimerinin (yani birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1))
10 birinci fraksiyonunun (1. F) ortalama konsantrasyonu, tipik olarak, döngü reaktöründeki (LR) polimer bulamacının toplam ağırlığına göre ağırlıkça %15 ila %55 arasındadır. Mevcut buluşun tercih edilen bir düzenlemesinde, döngü reaktörü (LR) içinde bulunan polimer bulamacındaki birinci propilen homopolimer fraksiyonunun (H-PP1) ortalama konsantrasyonu, döngü reaktöründeki (LR) polimer bulamacının toplam ağırlığına göre
15 ağırlıkça %20 ila %55 ve daha tercihen %25 ila %52 arasındadır.

Tercihen, birinci polimerizasyon reaktörünün (R1) propilen homopolimeri, yani birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1), daha tercihen birinci propilen homopolimer fraksiyonunu (H-PP1) içeren döngü reaktörünün (LR) polimer bulamacı, doğrudan ikinci
20 polimerizasyon reaktörünün (R2) içine, yani (birinci) gaz fazlı reaktörün (GPR1) içine, aşamalar arasında bir flaş adımı olmaksızın konulur. Bu tür doğrudan besleme EP 887379A, EP 887380A, EP 887381A ve EP 991684A sayılı dosyalarda açıklanmaktadır. “Doğrudan besleme” ile, birinci polimerizasyon reaktörünün (R1) yani döngü reaktörünün (LR) içindeki işlem süreci, birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) içeren polimer
25 bulamacı ve bir sonraki gaz fazlı reaktöre direk yönlendirilmesi kastedilmektedir.

Alternatif olarak, birinci polimerizasyon reaktörünün (R1) propilen homopolimeri, yani birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1), daha tercihen birinci propilen homopolimer fraksiyonunu (H-PP1) içeren döngü reaktörünün (LR) polimer bulamacı aynı
30 zamanda ikinci polimerizasyon reaktörüne (R2), yani gaz fazlı reaktöre (GPR) beslenmeden önce bir flaş aşamasına veya bir başka konsantrasyon aşamasına yönlendirilebilir. Buna göre, bu “dolaylı besleme” terimi, birinci polimerizasyon reaktörünün (R1), döngü reaktörü (LR), yani polimer bulamacının içeriğindeki işlem sürecini ifade eden bu “dolaylı besleme” terimi, (birinci) gaz fazlı reaktöre (GPR1), bir reaksiyon ortamı ayırma

birimi ve ayırma ünitesinden çıkan bir gaz olarak reaksiyon ortamı yoluyla, ikinci polimerizasyon reaktörünün (R2) içine beslenir.

5 Daha spesifik olarak, ikinci polimerizasyon reaktörü (R2) ve herhangi bir müteakip reaktör, örneğin üçüncü polimerizasyon reaktörü (R3) veya dördüncü polimerizasyon reaktörü (R4) tercihen gaz fazlı reaktörlerdir. Bu tür gaz fazlı reaktörler (GPR), mekanik olarak karıştırılmış veya sıvı yataklı reaktörler olabilir. Tercihen, gaz fazlı reaktörler (GPR), en az 0,2 m / sn'lik gaz hızına sahip, mekanik olarak sallanan bir akışkan yataklı reaktör içerirler. Dolayısıyla, gaz fazı reaktörünün tercihen mekanik bir karıştırıcı ile akışkan 10 yataklı bir reaktör olduğu anlaşılmalıdır.

Bu nedenle, tercih edilen bir düzenlemede, birinci polimerizasyon reaktörü (R1), döngü reaktörü (LR) gibi bir bulamaç reaktörü (SR) iken, burada ikinci polimerizasyon reaktörü (R2) ve isteğe bağlı ikame üçüncü polimerizasyon reaktörü (R3) veya dördüncü 15 polimerizasyon reaktörü (R4) gaz fazlı reaktörlerdir (GPR). Buna göre, anlık işlem süreci için, en az iki, tercihen iki polimerizasyon reaktörü (R1) ve (R2) veya üç polimerizasyon reaktörü (R1), (R2) ve (R3) veya dört polimerizasyon reaktörü (R1), (R2) (R3) ve (R4), yani bir döngü reaktörü (LR) ve bir (birinci) gaz fazlı reaktör (GPR1) ve isteğe bağlı olarak bir ikinci gaz fazlı reaktör (GPR2) veya bir üçüncü gaz fazlı reaktör (GPR3) gibi bir 20 bulamaç reaktörü (SR) seri bağlı olarak kullanılır. Bulamaç reaktöründen (SR) önce, bir ön polimerizasyon reaktörü yerleştirilir.

İşlem süreci, aynı zamanda, bir ön polimerizasyon aşamasını da kapsadığından, tüm Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C) ön polimerizasyon reaktöründe beslenir. Daha sonra, 25 Ziegler-Natta katalizörünü (ZN-C) içeren ön polimerizasyon ürünü, birinci polimerizasyon reaktörüne (R1) aktarılır.

Tercih edilen bir çok aşamalı işlem süreci, Borealis A/S, Danimarka (BORSTAR® teknolojisini olarak bilinir) tarafından geliştirilen, örneğin EP 0887379, WO 92/12182, WO 30 2004/000899, WO2004/111095, WO99/24478, WO99/24479 veya WO 00/68315 nolu patentlerde tarif edildiği gibi bir "döngü-gaz fazı" işlem sürecidir.

Başka bir uygun bulamaç gazı fazı işlem süreci, Basell'in Spheripol® işlem sürecidir.

Ozellikle, reaktörlerdeki sıcaklığın dikkatlice seçilmesi durumunda iyi sonuçlar elde edilir. Buna göre, birinci polimerizasyon reaktöründeki (R1) çalışma sıcaklığının 62 ila 85 ° C aralığında, daha tercihen 65 ila 82 ° C aralığında, daha da tercihen 67 ila 80 C aralığında olması tercih edilir.

5

Alternatif veya ek olarak bir önceki paragrafa göre, ikinci polimerizasyon reaktöründe (R2) ve isteğe bağlı olarak üçüncü reaktörde (R3) veya dördüncü reaktörde (R4) çalışma sıcaklığının 75 ila 95 ° C arasında, daha tercihen 78 ila 92 ° C aralığında olması tercih edilir.

10

Tercihen, ikinci polimerizasyon reaktöründeki (R2) çalışma sıcaklığı, birinci polimerizasyon reaktöründeki (R1) çalışma sıcaklığına eşit veya daha yüksektir. Buna göre, birinci polimerizasyon reaktöründeki (R1) çalışma sıcaklığının,

15 a) 62 ila 85 ° C aralığında, daha tercihen 65 ila 82 ° C aralığında, daha da tercihen 67 ila 80° C aralığında, 70 ila 80° C aralığında gibi olması,

b) ikinci polimerizasyon reaktöründeki (R2) çalışma sıcaklığının, ikinci polimerizasyon reaktöründeki (R2) çalışma sıcaklığının birinci polimerizasyon reaktöründeki (R1) çalışma sıcaklığına eşit veya daha yüksek olması şartıyla 75 ila 95 ° C aralığında, daha tercihen 78 ila 92 ° C aralığında, daha da tercihen 78 ila 88 ° C aralığında olması, tercih edilir.

20

Tipik olarak, birinci polimerizasyon reaktöründe (R1) ve tercihen döngü reaktöründe (LR) olan basınç, 20 ila 80 bar, tercihen 30 ila 70 bar, en iyisi 35 ila 65 bar arasındadır, burada ikinci polimerizasyon reaktöründeki (R2) basınç, örneğin (birinci) gaz fazlı reaktörde (GPR1) ve isteğe bağlı olan üçüncü polimerizasyon reaktöründe (R3) olduğu gibi herhangi bir müteakip reaktörde, örneğin ikinci gaz fazlı reaktörde (GPR2) veya bir dördüncü polimerizasyon reaktörü (R4), örneğin üçüncü gaz fazlı reaktörde (GPR3) basınç 5 ila 50 bar, tercihen 15 ila 40 bar aralığındadır.

25

Tercihen moleküler ağırlığını, yani eriyik akış hızını MFR2 kontrol etmek için her polimerizasyon reaktörüne hidrojen eklenir.

30

Tercihen polimerizasyon reaktörlerindeki (R1) ve (R2) ortalama işlem bekleme süreleri oldukça uzundur. Genel olarak, ortalama işlem bekleme süresi, reaksiyon hacmi (VR)

oranından, reaktörden (Q_0) hacimsel çıkış hızına oranı (yani VR / Q_0), yani $L = VR / Q_0$ [$\tau = VR / Q_0$] olarak tanımlanır. Bir döngü reaktörünün bulunması halinde, reaksiyon hacmi (VR), reaktör hacmine eşittir.

5 Buna göre, birinci polimerizasyon reaktöründeki (R_1) ortalama işlem bekleme süresi tercihen en az 15 dakikadır, daha tercihen 15 ila 80 dakika arasındadır, daha da tercihen 20 ila 60 dakika aralığında, en iyisi 24 ila 50 dakika gibi bir aralıkta ve/veya ikinci polimerizasyon reaktöründeki (R_2) ortalama işlem bekleme süresi tercihen en az 70 dakika, daha tercihen 70 ila 220 dakika arasında, daha da tercihen 80 ila 210 dakika aralığında, daha da tercihen 90 ila 200 dakika aralığında, en iyisi 90 ila 190 dakika gibi bir aralıktadır. Tercihen, üçüncü polimerizasyon reaktöründe (R_3) veya dördüncü polimerizasyon reaktöründeki (R_4) - varsa, ortalama işlem bekleme süresi, tercihen en az 30 dakika aralığında, daha tercihen 30 ila 120 dakika aralığında, daha tercihen 40 ila 100 dakika aralığında, en iyisi 40 ila 100 dakika gibi bir aralıktadır. Yukarıda belirtildiği gibi, 10 propilen polimerinin preparasyonu, ek olarak en az iki polimerizasyon reaktörü (R_1 , R_2 ve isteğe bağlı R_3 veya R_4) propilen polimerinin (ana) polimerizasyonuna ek olarak, bir 15 birinci polimerizasyon reaktörüne (R_1) ön-polimerizasyon reaktörü (PR) ihtiva eder.

On polimerizasyon reaktöründe (PR) bir polipropilen ($Pre-PP$) üretilir. On polimerizasyon, 20 Ziegler-Natta katalizörü ($ZN-C$) varlığında gerçekleştirilir. Bu düzenlemeye göre, Ziegler-Natta katalizörü ($ZN-C$), yardımcı katalizör (Co) ve harici donör (ED), ön polimerizasyon aşamasına dahil edilir. Bununla birlikte, bu, daha sonraki bir aşamada, örneğin, ilave yardımcı katalizör (Co) ve / veya harici donör (ED), polimerizasyon işlem sürecinde örneğin birinci reaktörde (R_1) eklenmesi seçeneğini içermez. Bir düzenlemeye göre, 25 Ziegler-Natta katalizörü ($ZN-C$), yardımcı katalizör (Co) ve harici donör (ED), sadece ön polimerizasyon reaktöründe dahil edilir.

On polimerizasyon reaksiyonu tipik olarak 0 ila 60 ° C, tercihen 15 ila 50 ° C ve daha tercihen 20 ila 45 ° C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Ön polimerizasyon 30 reaktöründeki basınç çok önemli değildir, ancak reaksiyon karışımını sıvı fazda tutmak için yeterince yüksek olmalıdır. Bundan dolayı, basınç 20 ila 100 bar, örneğin 30 ila 70 bar arasında olabilir.

Tercih edilen bir düzenlemede, ön-polimerizasyon, sıvı propilen içinde yığın bulamaç polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir, yani sıvı faz, esas olarak, içinde çözülmüş olan isteğe bağlı olarak inert bileşenlerle, propilen içerir. Ayrıca, mevcut buluşa uygun olarak, yukarıda bahsedildiği gibi ön-polimerizasyon sırasında bir etilen besleme kullanılabilir.

5

Ön polimerizasyon aşamasına başka bileşenler de eklemek mümkündür. Bu nedenle, teknikte bilindiği gibi polipropilenin (Pre-PP) moleküler ağırlığını kontrol etmek için ön-polimerizasyon aşamasına hidrojen eklenebilir. Ayrıca, parçacıkların birbirine ya da reaktörün duvarlarına yapışmasını önlemek için antistatik katkı maddesi kullanılabilir.

10

Polimerizasyon koşullarının ve reaksiyon parametrelerinin tam ve kesin kontrolü, tekniğin bilinen durumunda bulunmaktadır. Ön polimerizasyonda yukarıda tanımlanan işlem süreç koşulları nedeniyle, Ziegler-Natta katalizör (ZN-C) karışımı (MI) ve ön polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen polipropilen (Pre-PP) elde edilir. Tercihen Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), polipropilenden (Pre-PP) dağıtılır. Başka bir deyişle, ön polimerizasyon reaktöründe (PR) yer alan Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C) parçacıkları, büyüyen polipropilen (Pre-PP) içinde eşit olarak dağıtılmış daha küçük parçalara bölünmüştür. Ziegler-Natta katalizörünün (ZN-C) parçacıklarının ve ayrıca elde edilen parçaların boyutları, bu buluş için ve teknolojide bilinen durum için temel bir önem taşımamaktadır. Buna göre, propilen polimer tercihen, yukarıda belirtilen koşullar altında aşağıdaki aşamaları içeren bir işlem sürecinde üretilir:

20

a) Ön polimerizasyonda, Ziegler-Natta katalizörünün (ZN-C) bir karışımı (MI) ve ön polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen polipropilen (Pre-PP) elde edilir. Tercihen Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), polipropilenden (Pre-PP) dağıtılır. Ön polimerizasyonda sonra, ön polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen Ziegler-Natta katalizörünün (ZN-C) ve polipropilenden (Pre-PP) oluşan karışım (MI) birinci reaktöre (R1) aktarılır. Tipik olarak, son propilen kopolimerindeki (R-PP) polipropilenin (Pre-PP) toplam miktarı oldukça düşüktür ve tipik olarak ağırlıkça %5,0' dan fazla değildir, daha tercihen ağırlıkça %4,0'dan fazla değildir, yine de daha tercihen ağırlıkça %0,5 ila %4,0, ağırlıkça %1,0 ila 3.0 gibi bir aralıktadır.

25

30

b) Birinci polimerizasyon reaktöründe (R1), yani bir döngü reaktöründe (LR), propilen, propilen homopolimerinin (H-PP) birinci propilen homopolimer fraksiyonunu (H-PP1) elde ederek polimerize edilir ve bahsedilen birinci propilen homopolimer fraksiyonunu (H-PP1) ikinci polimerizasyon reaktörüne transfer eder.

35

- c) ikinci polimerizasyon reaktöründe (R2) propilen, propilen homopolimerinin ikinci bir propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP2) veya bir birinci propilen-kaçuk fraksiyonu (R-PP1) elde eden birinci propilen homopolimer fraksiyonunun (H-PP1) varlığında polimerize edilir.

5

Bahsedilen fraksiyonlar [H-PP1 + H-PP2] ya da [H-PP1 + R-PP1] önceki adımlarda üretilen tüm fraksiyonların varlığında bir birinci ya da bir ikinci propilen kaçuk fraksiyonundan (R-PP1 ya da R-PP2) elde eden bir üçüncü polimerizasyon reaktörüne (R3) aktarılabilir.

10

İsteğe bağlı olarak, üretilen tüm polimerin daha sonra bir dördüncü polimerizasyon reaktörüne (R4) aktarılması, daha önceki aşamalarda üretilen tüm fraksiyonların varlığında ikinci veya üçüncü bir propilen-kaçuk fraksiyonunun (R-PP2 veya R-PP3) elde edilmesi mümkündür.

15

Dolayısıyla üretilen çekirdekli polimer aşağıdaki fraksiyonları içerebilir:

- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + ikinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP2) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + birinci propilen kaçuk fraksiyonu (R-PP1) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + ikinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP2) + birinci propilen kaçuk fraksiyonu (R-PP1) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + bir birinci propilen kaçuk fraksiyonu (R-PP1) + bir ikinci propilen kaçuk fraksiyonu (R-PP2) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + bir birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + bir birinci propilen kaçuk fraksiyonu (R-PP1) + bir ikinci propilen kaçuk fraksiyonu (R-PP2) + bir üçüncü bir propilen kaçuk fraksiyonu (R-PP3) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + bir birinci

30

propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + bir ikinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP2) + bir ikinci propilenin bir birinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP1) + bir propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP2).

5 Çekirdekli polimer bileşiğinin tercih edilen seçenekleri;

- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + ikinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP2) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + birinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP1) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + ikinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP2) + birinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP1) veya
- Ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + birinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP1) + ikinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP2).

20 Çekirdekli polimer bileşiğinin özellikle tercih edilen seçenekler aşağıdakileri ihtiva etmektedir;

- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + ikinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP2) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + birinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP1) veya
- ön-polimerizasyon reaktöründe (PR) üretilen bir polipropilen (Pre-PP) + bir birinci propilen homopolimer fraksiyonu (H-PP1) + bir birinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP1) + bir ikinci propilen kauçuk fraksiyonu (R-PP2).

30 Çekirdekli polimer bileşiği, yukarıda bahsedilen fraksiyonlardan oluştuğunda, bileşiğin, pigmentler (örn., TiO2 veya karbon siyahı), stabilizatörler, asit temizleyicileri ve / veya UV-stabilizatörleri, yağlayıcılar, antistatik maddeler ve kullanım maddeleri (işlem sürecine

yardım eden maddeler gibi) poliolefinler ile kullanım sağlayan olağan katkı maddelerini içerebileceği anlaşılmalıdır.

5 Bu gibi katkı maddelerinin miktarı genellikle ağırlıkça %10 veya daha az, tercihen ağırlıkça %5 veya daha azdır.

Katalizör sistemi

10 Yukarıda tarif edildiği gibi polipropilen çekirdekli propilen bileşiğinin hazırlanması için spesifik işlem sürecinde yukarıda belirtildiği gibi bir Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C) kullanılır.

Buna göre, Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C) şimdi daha detaylı olarak açıklanacaktır.

15 Bu buluşta kullanılan katalizör, katı bir Ziegler-Natta katalizörüdür (ZN-C); bu katalizör IUPAC'ın Grup 4 ila 6'sında bulunan titanyum gibi bir geçiş bileşikler (TC), Grup 2'deki magnezyum gibi bir metal bileşiği (MC), fitalat veya tercihen fitalik olmayan bir bileşik, tercihen bir fitalik olmayan asit esteri, aşağıda daha detaylı olarak tarif edildiği gibi fitalik olmayan dikarboksilik asitlerin bir diesterini ihtiva eder. Bu nedenle, katalizör istenmeyen fitalik bileşiklerden tamamen arınmış bir tercih edilen düzenlemede bulunmaktadır. Bundan başka, katı katalizör silika veya $MgCl_2$ gibi bir dış destek malzemesi içermez, ancak bu katalizör kendi kendini idame ettirir.

20 Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), elde edildiği şekle göre daha değişik şekilde de tanımlanabilir. Buna göre, Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C) tercihen, aşağıdaki basamakları içeren bir işlemle elde edilir.

a)

25 a1) en az bir Grup 2 metal alkoksi bileşiğinin (Ax), bir Grup 2 metal bileşiğinin (MC) ve monohidrik alkolün (A) reaksiyon ürünü olduğu bir en az bir eter parçasının, isteğe bağlı olarak, bir organik sıvı reaksiyon ortamında en az bir eter parçasına ilave edilmesini içeren bir çözeltinin temin edilmesini, veya

30 a2) bir Grup 2 metal bileşiğinin (MC) ve ROH formüllü monohidrik alkolün (A) ve monohidrik alkolün (B) bir alkol karışımının reaksiyon ürünü olduğu en az bir Grup 2 metal alkoksi bileşiğinin (Ax') bir çözeltisinin, isteğe bağlı olarak bir organik sıvı reaksiyon ortamı içinde; veya

a3) Grup 2 metal alkoksi bileşiğinin (Ax) ve Grup 2 metal alkoksi bileşiği (Bx) karışımının çözeltisini, isteğe bağlı olarak bir Grup 2 metal bileşiğinin (MC) ve monohidrik alkolün (B) reaksiyon ürünü olduğu bir şekilde temin etmek üzere bir organik sıvı reaksiyon ortamında; veya

5 a4) $M(OR1)_n(OR2)_mX_{2-n-m}$ formülüne sahip bir Grup 2 metal alkoksi bileşiğinin veya Grup 2 alkoksitlerin $M(OR1)_{n'}X_{2-n}$ ve $M(OR2)_{m'}X_{2-m'}$ nin bir karışımının sağlanması olup burada M, Grup 2 metali, X halojen, R1 ve R2 C2 ile C16 karbon atomlarının farklı alkil grupları ve $0 \leq n \leq 2$, $0 \leq m < 2$ ve $n+m+(2-n-m) = 2$, hem n hem de $m \geq 0$, $0 < n' \leq 2$ ve $0 < m' \leq 2$; ve

10 b) söz konusu çözeltinin a) adımından Grup 4 ile 6'ya ait bir geçiş metali en az bir bileşiğine (TC) eklenmesi ve

c) katı katalizör bileşeni parçacıklarının elde edilmesi,

d) ve (c) adımından önce herhangi bir adımda bir dahili elektron donörü (ID), tercihen fitalik olmayan bir dahili donör (ID) eklenmesi.

15

Bundan dolayı, dahili donör (ID) veya bunun öncülü tercihen adım a)'nın çözeltisine veya a) adımının çözeltisi eklemeyen önce geçiş metali bileşiğine eklenir.

20 Yukarıdaki prosedür uyarınca, Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), özellikle sıcaklığın kullanıldığı (b) ve (c) adımlarında, fiziksel şartlara bağlı olarak, çökeltme yöntemi veya emülsiyon katılma yöntemi yoluyla elde edilebilir. Emülsiyon bu uygulama sıvı / sıvı iki fazlı sistemde de denir.

Her iki yöntemde (çökeltme veya emülsiyon katılaştırma) katalizör kimyası aynıdır.

25

Çökeltme yönteminde, b) adımındaki en az bir geçiş metal bileşiğinin (TC) a) adım çözeltisinin kombinasyonu gerçekleştirilir ve bütün reaksiyon karışımı, katı parçacıklar adımı c) halindeki katalizör bileşiminin tam çökeltmesini sağlamak için en az 50° C'de, daha tercihen 55 ile 110 ° C aralığında, daha tercihen 70 ile 100 ° C aralığında tutulur.

30

Adım b)'deki emülsiyon - katılaştırma usulünde, a) adımının çözeltisi, tipik olarak, en az bir geçiş metali bileşiğine, (TC) -10 ile 50 ° C, tercihen -5 ile 30 ° C gibi düşük bir sıcaklıkta eklenir. Emülsiyonun çalkalanması sürecinde sıcaklık, tipik olarak, -10 ile 40 °

C'nin altında, tercihen -5 ila 30 ° C arasında tutulur. Emülsiyonun dağılmış fazının damlacıkları aktif katalizör bileşimini oluşturur. Damlacıkların katılması (aşama c), emülsiyonun 70 ila 150 ° C, tercihen 80 ila 110 ° C'lik bir sıcaklığa ısıtılmasıyla uygun bir şekilde gerçekleştirilir.

5

Emülsiyon - katılaştırma yöntemi ile hazırlanan bu katalizör tercihen bu buluşta kullanılır.

a) adımı tercih edilen bir düzenlemede, a2 veya a3 çözeltisi kullanılır, yani (Ax') çözeltisi veya (Ax) ve (Bx) karışımının, özellikle a2 çözeltisi kullanılır. Tercihen Grup 2 metali (MC) magnezyumdur.

10

Yukarıda tanımlandığı şekilde magnezyum alkoksi bileşikleri, katalizör hazırlama işlem sürecinin ilk aşamasında, adım a)'da, yukarıda tarife göre şekilde magnezyum bileşiğinin alkol(ler) ile reaksiyona girmesi yoluyla yerinde hazırlanabilir veya adı geçen magnezyum alkoksi bileşikleri ayrı ayrı da hazırlanabilir, hatta magnezyum alkoksi bileşikleri hazır magnezyum alkoksi bileşikleri olarak ticari olarak temin edilebilirler ve bu buluşun katalizör hazırlama işleminde olduğu gibi kullanılabilirler.

15

Alkollerin (A) şekillendirilmiş örnekleri glikol mono eterlerdir. Tercih edilen alkoller (A) C2 ila C4 glikol mono eterlerdir, burada eter grupları 2 ila 18 karbon atomu, tercihen 4 ila 12 karbon atomu içerir. Tercih edilen örnekler 2- (2-etilheksiloksi) etanol, 2-bütüloksi etanol, 2-heksiloksi etanol ve 1,3-propilen-glikol-monobütil eter, 3-bütoksi-2-propanol, 2- (2-etilheksiloksi) etanol ile ve 1,3-propilen-glikol-monobütil eter, 3-bütoksi-2-propanol özellikle tercih edilir.

20

Örnek monohidrik alkoller (B), düz zincirli R veya dallanmış C2-C16 alkil kalıntısı, tercihen C4 ila C10, daha tercihen C6 ila C8 alkil kalıntısının formül ROH'dir. En çok tercih edilen monohidrik alkol, 2-etil-1-hekzanol veya oktanoldür.

25

Tercihen sırasıyla, Mg alkoksi bileşikleri (Ax) ve (Bx) karışımları veya alkollerin (A) ve (B) karışımı kullanılır ve Bx'in mol oranında işlem görür: A veya B: A, 10:1 ila 1:10, daha tercihen 6:1 ila 1:6, en çok tercihen 4:1 ila 1:4'tür.

30

Magnezyum alkoksi bileşigi, yukarıda tanımlandığı gibi, alkol (ler)'in bir reaksiyon ürünü olabilir ve magnezyum bileşigi dialkil magnezyum, alkil magnezyum alkoksitler, magnezyum dialkoksitler, alkoksi magnezyum halidler ve alkil magnezyum halidler arasından seçilen bir magnezyum bileşigi olabilirler. Ayrıca, magnezyum dialkoksitler, 5 magnezyum diariloksitler, magnezyum ariloksi-halidler, magnezyum ariloksitler ve magnezyum alkil ariloksitler de kullanılabilir. Alkil grupları, benzer veya farklı bir C1-C20 alkil, tercihen C2-C10 alkil olabilir. Kullanıldığında, tipik alkil-alkoksi magnezyum bileşikleri, etil magnezyum butoksit, bütil magnezyum pentoksit, oktil magnezyum butoksit ve oktil magnezyum oktoksiddir. Tercihen dialkil magnezyum kullanılır. En çok tercih 10 edilen dialkil magnezyum, bütil oktil magnezyum veya butil etil magnezyumdur.

Ayrıca, magnezyum bileşigi, adı geçen magnezyum alkoksit bileşiklerini elde etmek üzere alkol (A) ve alkol (B)'ye ilaveten $R''(OH)_m$ formülüne sahip bir polihidrik alkol ile reaksiyona girmesi de mümkündür. Kullanıldığı takdirde, tercih edilen polihidrik alkoller 15 alkollerdir, burada R'' düz zincirli, siklik veya dallanmış C2 ila C10 hidrokarbon tortusu ve m 2 ila 6 arasında bir tamsayıdır.

a) aşamasının magnezyum alkoksi bileşikleri, magnezyum dialkoksitler, diariloksi magnezyum, alkiloksi magnezyum halojenürler, ariloksi magnezyum halojenürler, alkil 20 magnezyum alkoksitler, aril magnezyum alkoksitler ve alkil magnezyum ariloksitlerden oluşan gruptan seçilir. Ek olarak, bir magnezyum dihalid ve bir magnezyum dialkoksit karışımı kullanılabilir.

Mevcut katalizörün hazırlanması için kullanılacak çözücüler, aromatik ve alifatik düz zincir, 25 5 ila 20 karbon atomuna daha tercihen 5 ila 12 karbon atomuna sahip dallanmış ve siklik hidrokarbonlar veya bunların karışımları arasından seçilebilir. Uygun solventler benzen, toluen, symene, ksilen, pentan, heksan, heptan, oktan ve nonan içerir. Hekzan ve pentanlar özellikle tercih edilir.

30 Magnezyum alkoksi bileşiginin hazırlanması için reaksiyon, 40 ° ila 70 ° C'lik bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. En uygun sıcaklık, kullanılan Mg bileşigine ve alkol (ler)'e bağlı olarak seçilir.

Grup 4 ila 6'nın geçiş metal bileşiği tercihen bir titanyum bileşiği, en çok tercihen de $TiCl_4$ gibi bir titanyum halojenürdür.

5 Mevcut buluşta kullanılan katalizörün hazırlanmasında kullanılan dahili donör (ID) tercihen fitalik olmayan karboksilik (di)asitlerin (di)esterlerinden, 1,3-dieterlerden ve bunların türevleri ve karışımları arasından seçilir. Özellikle tercih edilen donörler, mono-doymamış dikarboksilik asitlerin diesterleri, özellikle de malonatlar, maleatlar, süksinatlar, sitrakonatlar, glutaratlar, sikloheksen-1,2-dikarboksilatlar ve benzoatlar ve bunların 10 türevleri ve / veya karışımlarını içeren bir gruba ait esterlerdir. Tercih edilen örnekler, örneğin ikameli maleat ve sitrakonatlar, en çok tercih edilen şekilde sitrakonatlardır.

Emülsiyon yönteminde, iki fazlı sıvı-sıvı sistemi, basit karıştırma ve isteğe bağlı olarak (ilave) çözücü (ler) ekleyerek ve türbülansı minimize edici madde (TMA) ve / veya emülsifiye edici maddeler ve / veya emülsiyon gibi katkı maddeleri, emülsiyonun 15 oluşumunu kolaylaştırmak ve / veya stabilize etmek için teknikte bilinen bir tarzda kullanılan sürfaktanlar gibi stabilizatörler ile oluşabilir Tercihen, yüzey maddeleri akrilik veya metakrilik polimerlerdir. Özellikle tercih edilen, poli (heksadesil)-metakrilat ve poli(oktadesil)metakrilat ve bunların karışımları gibi dallanmamış C12 ila C20 (met)akrilatlardır. Kullanıldığı takdirde, türbülansı en aza düşüren madde (TMA), tercihen 20 poliokten, polinonen, polidesen, poliandesen veya polidodesen veya bunların karışımları gibi 6 ila 20 karbon atomlu α -olefin monomerlerinin α -olefin polimerlerinden seçilir. En çok tercih edilen, polidesendir.

Çöktürme ya da emülsiyon -katılaştırma yöntemi- ile elde edilen katı parçacık halindeki 25 ürün, en az bir kez, tercihen en az iki kez, en çok tercihen en az üç kez bir aromatik ve / veya alifatik hidrokarbon, tercihen toluen, heptan ya da pentan ile ve/veya $TiCl_4$ ile yıkanabilir. Yıkama solüsyonları, aynı zamanda, trialkil alüminyum, halojenlenmiş alki alüminyum bileşikleri veya alkoksi alüminyum bileşikleri gibi donörleri ve / veya Grup 13'ün bileşiklerini içerebilir. Katalizör sentezi sırasında alüminyum bileşikleri de eklenebilir. 30 Katalizör ayrıca, buharlaştırma veya nitrojenle yıkama yolu ile kurutulabilir veya herhangi bir kurutma aşaması olmaksızın yağlı bir sıvıya bulamaç haline getirilebilir.

Nihai olarak elde edilen Ziegler-Natta katalizörü, tercihen, 5 ila 200 mm, tercihen 10 ila 100 arasında bir ortalama parçacık boyut aralığına sahip olan parçacık biçimindedir.

Parçacıklar düşük gözenekli kompakt parçacıklardır ve yüzey alanı 20 gm²'nin altında, daha tercihen 10 g/m²'nin altındadır. Tipik olarak, katalizör bileşiminde, Ti miktarı ağırlıkça %1 ila %6, Mg ağırlıkça %10 ila %20 ve donör ağırlıkça %10 ila %40 arasındadır.

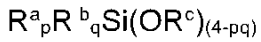
- 5 Katalizörlerin hazırlanmasının ayrıntılı açıklaması, buraya referans olarak dahil edilen WO 2012/007430, EP2610271, EP 2610270 ve EP2610272'de açıklanmaktadır.

Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), tercihen, bir alkil alüminyum ortak katalizörü ve isteğe bağlı olarak harici donörler ile birlikte kullanılır.

10

Anlık polimerizasyon işleminde farklı bileşen olarak, harici bir donör (ED) tercihen mevcuttur. Uygun harici donörler (ED) belirli silanları, eterleri, esterleri, aminleri, ketonları, heterosiklik bileşikler ve bunların karışımlarını içerir. Silanın kullanılması özellikle tercih edilir. En çok tercih edilen silanların genel formülü şöyledir;

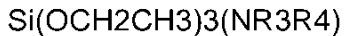
15



20

burada Ra, Rb ve Rc bir hidrokarbon radikalini, özellikle bir alkil veya sikloalkil grubu belirtir, ve burada p ve q, toplam p+q değeri 3'e eşit veya 3'ten az olan sayılarla 0 ila 3'e kadar olan sayılardır. Ra, Rb ve Rc birbirinden bağımsız olarak seçilebilir ve aynı veya farklı olabilir. Bu tür silanların spesifik örnekleri (tert-butil)₂Si(OCH₃)₂, (sikloheksil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ ve (siklopentil)₂Si(OCH₃)₂ veya genel olarak formül olarak

25



burada R₃ ve R₄ aynı veya farklı olabilen 1 ila 12 karbon atomuna sahip bir hidrokarbon grubunu temsil eder.

30

R₃ ve R₄, 1 ila 12 karbon atomuna sahip doğrusal alifatik hidrokarbon grubundan, 1 ila 12 karbon atomuna sahip dallı alifatik hidrokarbon grubundan ve 1 ila 12 karbon atomuna sahip siklik alifatik hidrokarbon grubundan oluşan gruptan bağımsız olarak seçilir. R₃ ve

R4'ün metil, etil, n-propil, n-bütil, oktil, dekanil, izo-propil, izo-butil, izo-pentil, tert-butil, tert-amil, neo-pentil, siklopentil, sikloheksil, metilsiklopentil ve sikloheptil içeren gruptan bağımsız olarak seçilmesi tercih edilir.

- 5 Daha çok tercihen hem R1 hem de R2 aynıdır, ama daha tercihen hem R3 hem de R4 bir etil grubudur.

Özellikle tercih edilen harici donörler (ED) pentil dimetoksi silan donörü (D-donor) veya sikloheksil-metil dimetoksi silan donörüdür (C-Donor).

10

Ziegler-Natta katalizörüne (ZN-C) ve isteğe bağlı harici donöre (ED) ek olarak bir yardımcı katalizör de kullanılabilir. Yardımcı katalizör tercihen, periyodik tablonun (IUPAC) grubu 13'deki bir bileşimidir, örneğin alüminyum alkil, alüminyum halid veya alüminyum alkil halid bileşiği gibi bir alüminyum bileşik olabilen organo alüminyumdur. Buna göre, bir spesifik düzenlemede, yardımcı katalizör (Co), bir trialkilalüminyum, örneğin trietilalüminyum (TEAL), dialkil alüminyum klorür veya alkil alüminyum diklorür veya bunların karışımlarıdır. Spesifik bir düzenlemede, yardımcı katalizör (Co), trietilalüminyumdur (TEAL).

15

Tercihen yardımcı katalizör (Co) ve harici verici (ED) [Co/ED] arasındaki oran ve/veya yardımcı katalizör (Co) ve geçiş metali (TM) [Co/ TM] arasındaki oran dikkatlice seçilmiş olmalıdır.

20

Bu duruma göre,

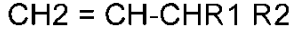
- a) yardımcı katalizörün (Co) harici donöre (ED) [Co/ED] mol oranı 5 ila 45 aralığında, tercihen 5 ila 35 aralığında, daha tercihen 5 ila 25 aralığında; ve isteğe bağlı olarak

25

b) yardımcı katalizörün (Co) titanyum bileşiğine (TC) [Co/TC] mol oranının 80 ila 500'ün üzerinde, tercihen 100 ila 350 aralığında, yine daha tercihen 120 ila 300 arasında olması tercih edilir.

- 30 Yukarıda zikredildiği gibi, Ziegler-Natta katalizörü (ZN-C), polimerik çekirdeklendirme maddesini tanıtmak için yukarıda tarif edilen ön polimerizasyon aşaması sırasında tercihen BNT teknolojisi olarak adlandırılan teknoloji ile modifiye edilir.

Böyle bir polimerik çekirdeklendirici madde, aşağıdaki formülün monomerlerinden türetilmiş bir vinil polimer olan ve yukarıda açıklanan şekildeki bir vinil polimerdir.



5

R1 ve R2, birlikte bağlı oldukları karbon atomuyla birbirlerine bağlı olup, burada, isteğe göre ikame edilmiş doymuş veya doymamış veya aromatik bir halka veya bir kaynaşmış halka sistemidir, burada halka veya kaynaşık halka parçası 4 ila 20 karbon atomu, tercihen 5 ila 12 üyeli doymuş veya doymamış veya aromatik halka veya bir kaynaşmış halka sistemi veya bağımsız temsil edilen bir doğrusal veya dallı C4-C30 alkan, C4-C20 sikloalkan veya C4-C20 aromatik halkayı ihtiva eder. R1 ve R2 tercihan, birlikte bağlı oldukları C atomu ile birbirlerine bağlı olup burada beş veya altı üyeli doymuş veya doymamış veya aromatik bir halka veya bağımsız olarak temsil edilen 1 ila 4 karbon atomu içeren bir düşük alkil grubu formundadırlar. Mevcut buluşa uygun olarak kullanılmakta olan bir polimerik çekirdeklendirme maddesinin hazırlanması için tercih edilen vinil bileşikleri, özellikle, vinil sikloalkan, vinil sikloheksan (VCH), vinil siklopentan ve vinil-2-metil sikloheksan, 3-metil-1-buten, 3-etil-1-heksen, 3-metil-1-penten, 4-metil-1-penten veya bunların karışımlarıdır. VCH özellikle tercih edilen bir monomerdur.

20 Polimerizasyon katalizörünün modifikasyon adımımda vinil bileşiğinin polimerizasyon katalizörüne ağırlık oranı, 0.4 ila 20 veya daha çok tercihen 0.5 ila 15, tercihen 0.5 ila 2.0, gibi bir aralığa tercihen 0.3 ila 40 arasında bir aralıktadır.

Vinil bileşiğin polimerizasyonu, örneğin VCH, oluşan polimeri çözmeyen herhangi bir inert akışkanda (örn. PolyVCH) yapılabilir. Nihai katalizör / polimerize vinil bileşik / inert akışkan karışımının viskozitesinin, katalizör taneciklerinin depolama ve taşıma sırasında çökmesini önlemek için yeterince yüksek olduğundan emin olunması önemlidir. Karışımın viskozitesinin ayarlanması, vinil bileşiğin polimerizasyonundan önce veya sonra yapılabilir. Polimerizasyonu düşük viskoziteli bir yağda gerçekleştirmek mümkündür ve vinil bileşiğin polimerizasyonundan sonra viskozite, yüksek viskoziteli bir maddenin eklenmesiyle ayarlanabilir. Bu tür yüksek viskoziteli madde, bir katı yağ veya katı veya yüksek derecede viskoz bir madde (yağ-gres) içeren bir yağın karışımı gibi bir "wax" olabilir. Bu tür bir viskoz ek maddesinin viskozitesi, genellikle oda sıcaklığında 1,000 ila 15,000 cP'dir. Wax kullanmanın avantajı, prosesi depolayan ve besleyen katalizörün

iyileştirilmesidir. Yıkama, kurutma, eleme ve aktarma gerekli olmadığından, katalizör etkinliği korunur.

Yağ ile katı veya yüksek viskoziteli polimer arasındaki ağırlık oranı tercihen 5'ten azdır: 1.

5

Viskoz ek maddelere ilave olarak, izobütan, propan, pentan ve heksan gibi sıvı hidrokarbonlar da modifikasyon aşamasında bir ortam olarak kullanılabilir.

10 Polimerize vinil bileşikleri ile modifiye edilmiş bir katalizör ile üretilen polipropilenler esasen serbest (reaksiyona girmemiş) vinil bileşikleri içermez. Bu, vinil bileşiklerin katalizör modifikasyon aşamasında tamamen reaksiyona girmesi gerektiği anlamına gelir. Bu amaçla, (eklenmiş) vinil bileşiğinin katalizöre ağırlık oranı 0.05 ila 10, tercihen 3'den daha az, daha tercihen yaklaşık 0.1 ila 2.0 ve özellikle yaklaşık 0.1 ila 1.5 aralığında olmalıdır. Fazla vinil bileşikleri kullanılarak hiçbir fayda elde edilmediğine dikkat
15 edilmelidir.

Ayrıca, bir vinil bileşiğin polimerizasyonu yoluyla ile katalizör modifikasyonunun reaksiyon süresi, vinil monomerin tam reaksiyonunu sağlamak için yeterli olmalıdır, yani polimerizasyon, reaksiyon karışımındaki reaksiyona girmemiş vinil bileşimlerinin miktarı
20 (polimerizasyon ortamı ve tepkime maddeleri) ağırlıkça %0,5'den az, özellikle ağırlıkça 2000 ppm'den az (analiz ile gösterilir) olana kadar polizasyon devam eder. Böylece, yeniden polimerize edilmiş katalizör maksimum ağırlıkça yaklaşık %0,1 oranında vinil bileşiği içerdiğinde, polipropilen içindeki nihai vinil bileşiği içeriği GC-MS yöntemi (ağırlıkça < 0.01 ppm) kullanılarak saptama limitinin altında olacaktır. Genel olarak, endüstriyel
25 ölçekte çalışırken, en az 30 dakikalık bir polimerizasyon süresi gereklidir, tercihen, polimerizasyon süresi en az 1 saat ve özellikle en az 5 saattir. Polimerizasyon süreleri 6 ila 50 saat arasında bile olabilir. Modifikasyon 10 ila 70 ° C, tercihen 35 ila 65 ° C arasındaki sıcaklıklarda yapılabilir.

30 Buluşa göre, çekirdekli yüksek mukavemetli propilen polimerler, katalizörün modifikasyonu, güçlü bir şekilde koordine edici dış donörlerin varlığında gerçekleştirildiğinde elde edilir.

Katalizör modifikasyonu için genel şartlar ayrıca, polimerizasyon katalizörünün modifikasyonu ile ilgili olarak buraya referans olarak dahil edilen WO 00 / 6831'de açıklanmaktadır. Vinil bileşik ile ilgili mevcut buluşun daha önce tarif edilmiş tercih edilen düzenlemeleri, bu buluşun polimerizasyon katalizörüne ve mevcut buluşa göre tercih edilen polipropilen bileşiğine de uygulanır. Modifikasyon adımı için uygun ortamlar, yağlara ek olarak, ayrıca pentan ve heptan gibi düşük viskoziteli alifatik inert organik çözücülerini içerir. Ayrıca, küçük miktarlarda hidrojen modifikasyon sırasında kullanılabilir.

Çekirdekli polipropilen bileşiklerinden yapılan nihai ürünler

10 Buluşa uygun olan polipropilen bileşiği, geliştirilmiş sertlik/ darbe dengesi nedeniyle çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir.

Bundan dolayı, buluşa uygun polipropilen bileşimi, enjeksiyonla kalıplanmış ürünlerin hazırlanmasında kullanılabilir.

15 Özellikle, ince duvarlı ambalaj malzemeleri gibi ambalaj ürünlerinin hazırlanması için uygundur.

20 Enjeksiyonla kalıplama yoluyla üretilen ince duvarlı ambalajlama ürünleri gibi ince duvarlı ambalajlama malzemeleri tercihen 2 mm'ye eşit veya 2 mm'nin altında, tercihen 0.2 ila 2.0 mm arasında bir kalınlığa sahiptir. Ayrıca, ince duvarlı ambalajlama elemanları tercihen bardak, kutu, tepsi, kova, çanak, kapak, kanat, başlık, CD kutusu, DVD kutusu ve benzerlerinden oluşan gruptan seçilir.

25 Buluşa göre olan polipropilen bileşimi, çeşitli sıvıları toplamak için şırınga hazneleri ve/veya iticileri, hazneler, şişeler, ölçü kapları, petri kapları, laboratuvar ekipmanı, pipet, pipet uçları gibi laboratuvar sarf malzemeleri gibi tıbbi ve tanısal uygulamalar için kullanılabilir.

30 Aşağıda, mevcut buluş, örneklerle daha fazla açıklanmaktadır.

Test yöntemleri

Ölçüm yöntemleri

- 5 Terimler ve saptama yöntemlerinin aşağıdaki tanımları, istemler de dahil olmak üzere, buluşun yukarıdaki genel açıklamasına ve ayrıca aksi belirtilmedikçe aşağıdaki örneklere de uygulanır.

NMR spektroskopisi yoluyla mikro yapıların tayini.

10

Nicel nükleer-manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi polipropilen homopolimerlerin izotaktiliğini ve regio-düzensizliğini ölçmek için kullanılır.

- 15 Nicel $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları, sırasıyla ^1H ve ^{13}C için 400.15 ve 100.62 için MHz'de çalışan bir Bruker Advance III 400 NMR spektrometresi kullanılarak çözelti halinde kaydedilmiştir. Tüm spektrumlar, tüm pnömatikler için azot gazı kullanılarak 125°C 'de ^{13}C optimize edilmiş 10 mm uzatılmış sıcaklık test çubuğu kullanılarak kaydedildi.

- 20 Polipropilen homopolimerler için, yaklaşık 200 mg madde 1,2- tetrakloroetan- d_2 (TCE- d_2) içinde çözüldü. Homojen bir çözelti sağlamak için, bir ısı bloğundaki ilk numune hazırlama işleminden sonra, NMR tüpü en az 1 saat daha döner bir fırında ısıtıldı. Miknatısın üzerine sokulan tüp 10 Hz'de döndürüldü. Bu kurulum, esas olarak, taktiklik dağılımı nicellemesi için gerekli olan yüksek çözünürlük için seçilmiştir (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, 25 Macromolecules 30 (1997) 6251). Standart tek-atım uyarımı NOE ve iki seviyeli WALTZ16 ayrıştırma şemasını kullanarak uygulanmıştır. (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Hızlı İletişim. 2007, 28, 11289). Spektrum başına toplam 8192 (8k) transient 30 alındı. Kantitatif $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları, özel bilgisayar programları kullanılarak integrallerden belirlenen bütünleşik ve ilgili niceliksel özelliklerden işlendi. Propilen homopolimerleri için, tüm kimyasal kaymalar, 21.85 ppm'de metil izotaktik pentad'a (mmmm) dahili olarak refere edilir.

Regio kusurlarına karşılık gelen karakteristik sinyaller (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, WJ., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, HN, Macromolecules 17 (1984), 1950) veya komonomer gözlemlendi.

- 5 Taksitite dağılımı, 23,6-19,7 ppm arasındaki metil bölgesinin entegrasyonu ile ilgili stereo dizinleri ile bağlantılı olmayan şekilde ölçüldü. (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polim. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251).

10 Spesifik olarak, regio kusurların ve komonomerin taksitite dağılımının nicelendirilmesi üzerindeki etkisi, stereo sıralardaki spesifik integral bölgelerinden temsili regio-defekt ve komonomer integrallerinin çıkarılmasıyla düzeltildi.

İzotaktiklik pentad seviyesinde belirlendi ve tüm pentad dizilerine göre izotaktik pentad (mmmm) dizilerinin yüzdesi olarak bildirildi:

15

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{tüm pentadların toplamı}).$$

20 2,1 eritro regio defekti varlığı 17,7 ve 17,2 ppm'de iki metil mevcudiyetiyle gösterildi ve diğer karakteristik bölgeler tarafından teyit edildi. Regio kusurlarının diğer türlerine karşılık gelen karakteristik sinyaller gözlemlenmedi (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

2,1 eritro regio defekti miktarı, 17.7 ve 17.2 ppm'de iki karakteristik metil alanının ortalama integrali kullanılarak nicelleştirildi:

25

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

30 1,2 primer eklenen propenin miktarı, bu bölgede birincil yerleştirme ile ilgili olmayan ve bu bölgeden çıkarılan primer ekleme yerleri için yapılan düzeltme ile metil bölgesine dayanılarak nicelendirildi:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

Toplam propen miktarı, birincil olarak eklenmiş propenin ve mevcut diğer regio-defektlerinin toplamı olarak nicelendirildi:

$$P_{\text{toplam}} = P_{12} + P_{21e}$$

5

2,1-eritro regio kusurlarının mol yüzdesi, tüm propene göre nicelendirildi:

$$[21e] \text{ mol } \cdot \% = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

10 MFR₂ (230 ° C) ISO 1133'e göre ölçülür (230 ° C, 2,16 kg yük).

Oda sıcaklığında ksilen çözünen fraksiyonu (XS, ağırlıkça %): Ksilen içinde çözünen polimerin miktarı, ISO 16152'ye göre 25 ° C'de belirlenir; 5. baskı; 2005/07/01.

15 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi, erime sıcaklığı (T_m) ve füzyon ısısı (H_f), kristallendirme sıcaklığı (T_c) ve kristalizasyon ısısı (H_c): 5 ila 7 mg örnekte bir TA Instrument Q200 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile ölçüldü. DSC, -30 ila 225 ° C sıcaklık aralığında 10 ° C / dakikalık bir tarama hızı ile bir ısı / soğutma / ısıtma döngüsünde ISO 11357 / kısım 3 / yöntem C2'ye göre yürütülür. Kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve kristalizasyon ısısı (H_c) soğutma aşamasından belirlenirken erime sıcaklığı (T_m) ve füzyon ısısı (H_f) ikinci ısıtma adımından belirlenir.

25 Cam geçiş sıcaklığı T_g, ISO 6721-7'ye göre dinamik mekanik analiz ile belirlenir. Ölçümler -100 ° C ile +150 ° C arasında sıkıştırma kalıplama örneklerde (40x10xl mm 3) torsiyon modunda, 2 ° C / dakika ısıtma hızı ve 1 Hz frekansla yapılır.

Depolama modülü G', ISO 6721-7: 1996'ya göre 23 ° C'de belirlenir. Ölçümler -100 ° C ile +150 ° C arasında sıkıştırma kalıplama örneklerde (40x10xl mm 3) torsiyon modunda, 2 ° C / dakika ısıtma hızı ve 1 Hz frekansla yapılır.

30

Gerilme testi: Çekme modülü, ISO 527-1 (1B)'ye göre 180 ° C veya 200 ° C'de kalıplanmış enjeksiyon kalıplı numuneler kullanılarak ISO 527-1'e göre (çapraz kafa hızı 1

mm / dak) 23 ° C'de ölçülmüş, EN ISO 1873-2'ye (yuvarlak 10 kemik şekli, 4 mm kalınlık) göre üretilmiştir.

5 Eğilme Modülü: Eğilme modülü, EN ISO 1873-2'li uygun olarak enjeksiyonla kalıplanmış 80x10x4 mm³ test çubuklarında ISO 178'e göre 23 ° C'de 3-nokta eğme ile belirlenmiştir.

Her biri MPa cinsinden ifade edilen toplam ((G' (Dinamik Mekanik Analiz - DMA - ISO 6721-7'ye göre ölçülen) + Eğilme Modülü (ISO178'e göre belirlenir)) , ilerde "toplam" (G' + Eğilme Modülü) olarak ifade edilir, aşağıdaki gibi anlaşılır:

10 Malzeme A) 740 MPa'lık DMTA'ya göre bir G' ye ve 710 MPa'lık ISO 178'e göre bir Eğilme Modülü'ne sahiptir, daha sonra her biri MPa olarak ifade edilen toplam [G' (ISO 6721-7'ye göre Dinamik Mekanik Analiz ile ölçülen) + Eğilme Modülü (ISO178'e göre belirlenen) 1450 MPa'dır.

15 Charpy çentikli darbe testi (NIS 23 ° C): Charpy çentikli darbe mukavemeti (NIS), ISO 294-1:1996'ya göre hazırlanmış 80x10x4 mm³ enjeksiyon kalıplı çubuk test numuneleri kullanılarak +23 ° C'de ISO 179 1 eA'ya göre ölçülmüştür.

20 Hazne, EN ISO 1873-2'ye uygun olarak 200 ° C'lik bir eriyik sıcaklığı kullanılarak kalıplanan 60x60x2 mm³ plaka enjeksiyon kalıplı tabaka üzerinde ASTM D1003-00'A göre belirlendi.

ICP Analizi (Al, Mg, Ti)

25 Bir katalizörün element analizi, bir katı kütle örneğinin M alınarak kuru buz üzerinde soğutulmasıyla gerçekleştirildi. Numuneler bilinen bir hacme (V) kadar nitrik asit (HNO₃ ,%65, %5 V) ve taze deiyonize (DI) su (%5 V) içinde çözülerek seyreltili. Çözelti, son hacme V kadar DI su ile seyreltili ve stabilize olması için beklemeye bırakıldı.

30 Analiz, bir boşluk (%5 HNO₃ çözeltisi) kullanılarak kalibre edilmiş Thermo Elemental iCAP 6300 İndüktif Eşli Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak ve %5'lik HNO₃ çözeltisi içindeki 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 300 ppm'lik Al, Mg ve Ti standartlarında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Analizden hemen önce, kalibrasyon, blank ve 100 ppm standardı kullanılarak 'yeniden şekillendirilir' ve bir kalite kontrol numunesi (DI su içindeki %5 HNO₃ çözeltisinde bulunan 20 ppm Al, Mg ve Ti), bu yeniden şekillendirmeyi doğrulamak için çalıştırılır. QC örneği ayrıca her 5. örneklemden sonra ve programlanmış bir analiz setinin sonunda tekrar çalıştırılır.

Mg içeriği, 285.213 nm çizgisi ve Ti içeriği de 336.121 nm hattı kullanılarak izlenmiştir. Alüminyum içeriği, ICP örneğindeki Al konsantrasyonu 0-10 ppm (sadece 100 ppm'ye kadar kalibre edilmiştir) olduğunda 167.079 nm hattı aracılığıyla ve 10 ppm'nin üzerindeki Al konsantrasyonları için ise 396.152 nm'lik bir çizgi aracılığıyla izlenmiştir.

Rapor edilen değerler, aynı örneklemden alınan üç ardışık alikotun ortalamasıdır ve orijinal numune kütlesi ve yazılıma giren seyreltme hacminin giriş yapması aracılığıyla orijinal katalizöre dönmesi ile ilgilidir.

Katalizör/yağ karışımındaki kalıntı VCH miktarı bir gaz kromatografisiyle analiz edildi. Toluen iç standart olarak kullanıldı.

Örneklere kullanılan kimyasallar:

2-etil-heksanol - CAS no 104-76-7 propilen glikol bütil mono eter - CAS no 5131-66-8 Sigma-Aldrich'den sağlanmıştır, bis (2-etilheksil) sitrakonat-CAS no 1354569-12-2

Necadd 447 - MI SWACO tarafından sağlanmıştır

Viscoplex 1-254 - RohMax Additives GmbH tarafından sağlanmıştır.

dietil alüminyum klorid -CAS no 96-10-6, Witco tarafından sağlanmıştır.

ORNEKLER

Ornek 1.

5 1a) Katalizör hazırlığı

3,2 litre 2-etilheksanol ve 810 ml propilen glikol bütül monoeterler (4/1 molar oranda) 20-l'ik bir reaktöre eklendi. Daha sonra, Crompton GmbH tarafından sağlanan BEM (butil etil magnezyum) tolüenindeki %20'lik çözeltinin 7.8 litresi iyice karıştırılmış alkol karışımına yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme sırasında sıcaklık 10 ° C'de tutuldu. Eklemekten sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı 60 ° C'ye yükseltildi ve bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırmaya devam edildi. Son olarak, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, elde edilen Mg-alkoksit depolama kabına aktarıldı.

15 Yukarıda hazırlanan 21,2 g Mg alkoksit, 5 dakika boyunca 4,0 ml bis (2-etilheksil) sitrakonat ile karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra, elde edilen Mg kompleksi hemen katalizör bileşeninin hazırlanmasında kullanıldı.

19,5 ml titanyum tetraklorür, 25 ° C'de mekanik bir karıştırıcı ile donatılmış 300 ml'lik bir reaktöre yerleştirildi. Karıştırma hızı 170 rpm'ye ayarlandı. Yukarıda hazırlanan 26,0 Mg-kompleksi 30 dakika boyunca 25 ° C'de sabit tutulan sıcaklıkta eklendi. 3,0 ml Viskopleks 1-254 ve 2 mg Necadd 447 içeren 1.0 ml tolüen çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bir emülsiyon oluşturmak için 24,0 ml heptan eklendi. Karıştırma 30 dakika 25 ° C'de sürdürüldü. Daha sonra reaktör sıcaklığı 30 dakika içinde 90 ° C'ye yükseltildi. Reaksiyon karışımı, 30 dakika daha 90 ° C'de karıştırıldı. Daha sonra karıştırma işlemi durduruldu ve reaksiyon karışımı 15 dakika 90 ° C'de çökelmeye bırakıldı.

Katı malzeme 5 kez yıkandı: Yıkamalar 80 ° C'de 170 rpm ile 30 dakika karıştırılarak yapılmıştır. Karıştırma işlemi durdurulduktan sonra reaksiyon karışımı 20-30 dakikaya kadar çökmeye bırakıldı ve ardından sifonlama yapıldı.

30

Yıkama 1: Yıkama, 100 ml tolüen ve 1 ml donörün bir karışımı ile yapıldı.

Yıkama 2: Yıkama, 30 ml TiCl₄ ve 1 ml donörün bir karışımı ile yapıldı.

Yıkama 3: Yıkama, 100 ml tolüen ile yapıldı.

Yıkama 4: Yıkama, 60 ml heptan ile yapıldı.

Yıkama 5: Yıkama, 10 dakika karıştırılarak 60 ml heptan ile yapıldı.

5 Daha sonra karıştırma işlemi durduruldu ve reaksiyon karışımının 10 dakika boyunca, müteakip sifonlama ile sıcaklığı 70 ° C'ye düşürülerek çökelmeye bırakıldı ve ardından havaya duyarlı bir toz elde etmek için 20 dakika boyunca N2 serpmeye işlemi yapıldı.

1b) Katalizörün VCH modifikasyonu

10 - 125 ml'lik bir paslanmaz çelik reaktöre 35 ml mineral yağ (Paraffinum Liquidum PL68), ardından oda sıcaklığında inert koşullar altında 0,82 g trietil alüminyum (TEAL) ve 0,33 g disiklopentil dimetoksi silan (verici D) ilave edildi. 10 dakika sonra 1a'da (ağırlıkça %1,4 Ti içeriği) hazırlanan 5.0 g katalizör eklendi ve ilave 20 dakika sonra 5,0 g vinilsikloheksan (VCH) eklendi. Sıcaklık 30 dakika boyunca 60 ° C'ye yükseltildi ve 20 saat bu derecede
15 tutuldu. Son olarak, sıcaklık 20 ° C'ye düşürüldü ve yağ / katalizör karışımındaki reaksiyona girmemiş VCH konsantrasyonu analiz edildi ve 120 ppm ağırlık olarak bulundu.

1c) Polimerizasyon - Buluş Örneği 1

20 41 mg donör D (TEAL / Donör oranı 10 mol / mol) ve 206 mg TEAL (TEAL / Ti oranı 250 mol / mol), 30 ml pentan ile karıştırıldı. Titanyum donör 25 mol / mol idi. Bu karışımın yarısı 5 litrelik karıştırılmış reaktöre ilave edildi ve diğer yarısı 209 mg yağ / katalizör karışımına eklendi (= 124,7 mg kuru katalizör). 10 dakika sonra, reaktöre pentan /
25 katalizör / TEAL / donörD karışımı ilave edildi, ardından oda sıcaklığında 300 mmol H2 ve 1,4 kg propilen eklendi. Sıcaklık 16 dakika boyunca 80 ° C'ye yükseltildi ve sıcaklık 1 saat bu değerinde tutuldu. Egzost valfi açılarak reaksiyona girmemiş propilen yanarak çıktı. Reaktör açıldı ve polimer tozu toplandı ve tartıldı.

30 MFR, izotaktiklik, termal özellikler ve polimerin sertliği tablo 1'de gösterilmiştir.

Karşılaştırmalı örnek 1

Bu örnekte, örnek 1'deki ile aynı katalizör, fakat katalizör, katalizörün VCH modifikasyonu olmaksızın kullanıldı. 43 mg katalizör kullanıldı ve hidrojen miktarı 170 mmol idi, fakat polimerizasyon koşulları örnek 1 ile aynıydı. Sonuçlar tablo 1'de gösterilmiştir. Tablodan, VCH modifiye edilmiş katalizörün (Örnek 1) VCH modifikasyonu olmayan katalizörden yaklaşık 10 ° C daha yüksek kristalleşme sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür.

Karşılaştırmalı örnek 2

C2a) Karşılaştırmalı katalizör hazırlanması

- 10 İlk olarak, 0.1 mol $MgCl_2 \times 3 EtOH$, atmosferik basınçtaki bir reaktörde 250 ml dekane içindeki inert koşullar altında süspanse edildi. Çözelti $-15 \text{ }^\circ C$ 'ye kadar soğutuldu ve sıcaklık söz konusu seviyede tutulurken 300 ml soğuk $TiCl_4$ ilave edildi. Daha sonra, bulamacın sıcaklığı yavaşça $20 \text{ }^\circ C$ 'ye yükseltildi. Bu sıcaklıkta, bulamaca 0.02 mol dioktilfitalat (DOP) eklenmiştir. Fitalat ilavesinden sonra, sıcaklık 90 dakika boyunca $135 \text{ }^\circ C$ 'ye yükseltildi ve bulamaç 60 dakika beklemeye bırakıldı. Daha sonra, 300 ml $TiCl_4$ eklendi ve sıcaklık 120 dakika $135 \text{ }^\circ C$ 'de tutuldu. Bundan sonra, katalizör sıvıdan süzüldü ve altı kez 300 ml heptanla $80 \text{ }^\circ C$ 'de yıkandı. Daha sonra katı katalizör bileşeni süzüldü ve kurutuldu.
- 15
- 20 Katalizör ve bunun hazırlama kavramı genel olarak EP491566, EP591224 ve EP586390 patent yayınlarında açıklanmaktadır.

C2b) Katalizörün VCH modifikasyonu

- 25 Bu örnek, örnek 1b'ye göre yapıldı, fakat katalizör olarak, örnek C2a'ya göre hazırlanmış bir fitalat içeren katalizör kullanıldı. (Ti içeriği ağırlıkça %1,8) 52 ml yağ, 1,17 g TEAL, 0,73 g donör D kullanıldı. Bu katalizör ile reaksiyon sıcaklığı $65 \text{ }^\circ C$ olmuştur. Nihai katalizördeki reaksiyona girmemiş VCH konsantrasyonu ağırlıkça 200 ppm'dir. Reaksiyona girmemiş VCH konsantrasyonu, örnek 1b'de tarif edilen fitalat içermeyen
- 30 katalizörde olduğu gibi, daha yüksek reaksiyon sıcaklığına rağmen, bu fitalat ihtiva eden katalizör ile neredeyse iki kat yüksektir.

C2c) Polimerizasyon

Polimerizasyon örnek l'e göre, ancak bu karşılaştırmalı örnekte hazırlanan katalizör kullanılarak yapıldı. 22 mg donör D, 176 mg TEAL ve 84,4 mg yağ / katalizör karışımı, 25 mol/mol titanyum oranına donör vererek 620 mmol hidrojen kullanıldı.

MFR, izotaktiklik, termal özellikler ve polimerin sertliği tablo 1'de gösterilmiştir.

C3. Karşılaştırmalı örnek 3

10

Bu örnek, aynı katalizöre sahip karşılaştırmalı örnek C2c'ye göre yapıldı, ancak katalizör olarak VCH modifikasyonu olmadan kullanıldı. 12,6 mg katalizör kullanıldı ve hidrojen miktarı 320 mmol idi, fakat karşılaştırmalı örnek 2'deki gibi aynı polimerizasyon koşulları kullanıldı. Sonuçlar tablo 1'de gösterilmiştir.

15

Tablo 1 - Bank ölçekli polimerler ve özellikleri

		Inv.Ex.1	Comp.Ex.1	Comp.Ex.2	Comp.Ex.3
Artık VCH	ppm	120	-	200	-
Aktivite	kgPP / gcath	31	18	69	61
MFR	gr / 10 dak	16	7,5	20	6,8
mmmm	%	97,5	97,8	97,9	97,1
T _c	° C	128.2	117.4	128.5	117.5
T _m	° C	167,3	164.5	167.6	165.9
Kristallik	%	52,2	51,9	54,6	52,1
Eğilme Modülü:	MPa	1990	1680	2040	1700

Tablo l'den, örnek l'de kullanılan reaktör çekirdekli fitalat içermeyen katalizörde, özellikle düşük miktarda kalıntı VCH'de görülen çok yüksek dönüşüm oranı sağladığı görülebilir.

5 Çekirdeklenme etkisi, özellikle kristalleşme sıcaklığında görülürken ve sertlik, fitalat içeren bir katalizör kullanılan mukayeseli örnek 2'deki ile aynı seviyede kalır.

Buluş Niteliğindeki Örnek 2 (IE2) + Buluş Niteliğindeki Örnek 3 (IE3)

10 Örnek la'nın usulüne göre hazırlanan katalizör, örnek lb'de tarif edildiği gibi, sadece daha büyük bir ölçekte VCH ile modifiye edilmiştir. (Ağırlıkça %3,0 Ti içeriği). 41 litre yağ, 1,79 kg TEAL, 0,79 kg donör D, 5,5 kg katalizör ve 5,55 kg VCH kullanıldı. Reaksiyondan sonra yağ/katalizör karışımı içinde reaksiyona girmemiş VCH konsantrasyonu 150 ppm ağırlığında idi. Buluş niteliğindeki örnekler IE2 ve IE3 ve karşılaştırmalı örnekler CE4 ve CE5, bir ön-polimerizasyon reaktörü, bir bulamaç döngüsü reaktörü ve iki gaz fazı reaktörü olan bir Borstar® pilot tesisinde üretildi. Buluşa niteliğindeki örnekler IE2 ve IE3 için örnek l'in ön-polimerize edilmiş katalizörü uygulanmışken, karşılaştırmalı örnekler CE4 ve CE5 için karşılaştırmalı örnek l'in modifiye edilmemiş katalizörü uygulandı.

20 Katı katalizör bileşeni, tüm durumlarda yardımcı katalizör olarak trietil-alüminyum (TEAL) ve donör olarak disiklo pentil dimetoksi silan (D-verici) ile birlikte kullanılmıştır. Alüminyum donör oranı, alüminyum titanyum oranı ve polimerizasyon koşulları Tablo 2'de gösterilmiştir. Tüm ürünler 200-230 ° C'de bir ortak dönen çift vidalı eriyik karıştırma ekstrüderi vasıtasıyla ağırlıkça %0,2 oranında Irganox B225 (1:1 Irganox 1010 (Pentaerythryl-tetrakis(3-(3',5'-di-tert.butyl-4-hidroksitoluil)-propionat ve tris (2,4-di-t-butylfenil) fosfat) fosfat) BASF AG, Almanya) ve ağırlıkça %0,1 oranında kalsiyum stearat ile stabilize edildi.

Pilot Ölçek Örnekleri

30 Tüm Pilot ölçekli polimerler IE2, IE3 ve CE4 ve CE5, bir ön polimerizasyon reaktörü, bir bulamaçlı döngü reaktörü ve bir veya iki gaz fazlı reaktör ile Borstar pilot tesisinde üretildi.

Şekillendirilmiş Örnek, IE2 Katalizör Besleme

Katalizör, piston pompası vasıtasıyla yağ pompasında sürekli olarak polimerizasyona beslendi.

5

Yardımcı katalizör ve Donör

Trietilalüminyum (TEAL), 150 g TEAL / ton propilenin sabit besleme oranına sahip bir yardımcı katalizör olarak kullanıldı. Dicyclopentylidimethoxysilane (Donor D), 5 mol/mol TEAL/Donör oranı ile harici bir verici olarak kullanıldı. Fiili donör beslemesi 23 g / ton propilen idi.

10

Ön polimerizasyon reaktörü

Katalizör, propilen ile birlikte TEAL ve D-vericinin beslendiği ön polimerizasyon reaktörüne akıtıldı. Ön polimerizasyon reaktörü, CSTR 30 ° C'de ve 55 bar basınçta çalıştırıldı. Parçacıkların propilen bulamacında bekleme süresi yaklaşık 0,38 saatti.

15

Döngü Reaktörü

Ön polimerize katalizör bileşeni, seri olarak bağlanmış döngü reaktörü ve gaz fazı reaktöründe (GPR) kullanılmıştır. Döngü reaktörü 80 ° C'de ve 55 bar basınçta çalıştırıldı. Ön polimerizasyona ve döngü reaktörüne propilen beslemesi toplam 175 kg/saat idi. Döngü reaktöründeki polimer bekleme süresi yaklaşık 0,6 saat ve üretim hızı 30 kg/saat idi.

20

Gaz Fazlı Reaktör

Polimer bulamacı, flaşsız doğrudan besleme olarak döngüden gaz fazlı reaktörle (GPR) beslendi. GPR 80 ° C sıcaklıkta çalıştırıldı ve basınç 30 bardı. Propilen konsantrasyonu % -75 mol idi. GPR'de polimer bekleme süresi yaklaşık 2 saatti.

30

Ürün Kontrolü

Döngü ve GPR arasındaki üretim bölünmesi %50 / 50'ye yakın olarak kontrol edildi. MFR (2,16 kg / 230 ° C), döngüde yaklaşık 0,6 olarak ve hidrojen beslemesi yoluyla GPR'den sonra 7-8 arasında kontrol edildi.

Sonuçlar

Hiçbir işlem sorunu görülmedi. Son pelet malzemesinin kristalleşme sıcaklığı yüksek, yani 128 ° C idi. Stabil koşullarda yaklaşık 400 kg malzeme üretildi. Polimerizasyon koşulları ve ürün özellikleri Tablo 2 ve 3'te gösterilmiştir.

Şekillendirilmiş örnek, IE3

Prosedür IE1 ile aynıydı, ancak polimer derecesi farklıydı. MFR seviyesi daha yüksekti ve GPR yani kauçuk GPR operasyona alındı. Polimerizasyon, 75° C sıcaklıkta ve 24 bar basınçta çalıştırılan kauçuk GPR'de devam ettirildi.

Sonuçlar

Kirlenme gözlenmedi. Polimerin yapışkanlığı bulunamadı. Kauçuk GPR'de statik elektrik gözlenmedi. Sonuç olarak, operasyon stabildi ve yaklaşık 400 kg malzeme toplandı. Son pelet malzemesinin kristalleşme sıcaklığı yüksek, yani 131 ° C idi. Polimerizasyon koşulları ve ürün özellikleri Tablo 2 ve 4'te gösterilmiştir.

Karşılaştırmalı Örnek, CE4

Prosedür, IE2'deki ile aynıydı, ancak katalizör, Vinilisikloheksan ile modifiye edilmedi. Ürün ayrıca unimodaldır.

Sonuçlar

Kristalizasyon sıcaklığı, IE1'ye göre, yani 122 ° C'ye kıyasla çok daha düşüktü. Polimerizasyon koşulları ve ürün özellikleri Tablo 2 ve 3'te gösterilmiştir.

5

Karşılaştırmalı Örnek, CE5

Prosedür IE3 ile aynıydı, ancak katalizör Vinilcyclohexane ile modifiye edilmedi.

10 Sonuçlar

Kararlı referans malzeme üretimi. Kristalizasyon sıcaklığı, IE3 yani 124 ° C'ye kıyasla çok daha düşüktü.

15 Polimerizasyon koşulları ve ürün özellikleri Tablo 2 ve 4'te gösterilmiştir.

Tablo 2 - Pilot ölçekli polimerizasyon örnekleri

	IE 2	IE 3	CE 4	CE 5
TEAL / Ti [mol / mol]	90	90	90	90
TEAL / Donör [mol / mol]	5	5	5	5
On polimerizasyon				
B1 Sıcaklığı [° C]	30	31	29	30
B1 Etilen besleme [kg / h]	0,08	0,08	0,32	0,2
B1 İşlem bekleme süresi [h]	0,38	0,38	0,36	0,38
Döngü				
B2 Sıcaklığı [° C]	80	80	75	80,01
B2 H2 / C3 oranı [mol / kmol]	0,18	6,63	1,5	5,99
B2 C2 / C3 oranı [mol / kmol]	0,4	0,37	1,4	0,82

B2 Bölünmüş [%]	50	40	50	40
B2 MFR2 [g / 10 dak]	0,6	40,6	7,8	42,9
GPR1				
B3 Sıcaklık [° C]	80,0	80,0	80	80,0
B2 C2 / C3 oranı [mol / kmol]	0	0	0,7	0,08
B2 H2 / C3 oranı [mol / kmol]	79,8	73,2	17,3	62,5
B3 bölünmüş [%]	50	40	50	41
B2 MFR2 [g / 10 dak]	7,4	45,4	8,2	39,7
B3 XS [ağırlıkça %]	1,7	1,9	2,3	2,0
B3 Eten içeriği [wt. %]	0	0	0	0
GPR2				
B4 Sıcaklık (° C)	-	75	-	75
B4 Basıncı (kPa)	-	2400	-	2400
			-	
	IE 2	IE 3	CE 4	CE 5
B2 C2 / C3 oranı [mol / kmol]	-	626,58	-	594,53
B2 H2 / C3 oranı [mol / kmol]	-	127,66	-	124,41
B4 bölünmüş [%]	0	20	0	19
Son ürün				
MFR2 [g / 10 dak]	7,7	21,0	7,5	17,2
Ethen içeriği [wt. %]	0,0	9,3	0,0	10,3
XS [wt. %]	2,1	16,9	2,2	20
XS'nin eteni [ağırlıkça %]	0	47,2	0	53,4
XS'in içsel viskozitesi [l / g]	-	2,3	-	2,4

Karşılaştırmalı CE6, Borealis AG'nin (Avusturya) Tablo 3'ün polimer özellikleri ile karakterize edilen ticari ürünü Bormod HD905CF'sidir.

5 Tablo 3 - Pilot ölçekli polimer özellikleri (homopolimerler)

	IE2	CE6	CE4
MFR2 [g / 10 dk]	7,7	8	7,5
<mmmm> (NMR) [mol. %]	97,2	97,6	95,8
XCS [wt. %]	2,1	2,2	1,95
DSC			
Tc [° C]	128	127	122
Tm [° C]	167	166	163
Hm [J / g]	105	105	105
DMA			
Tg (PP) [° C]	0,1	-0,5	0,0
G'(23 ° C) [MPa]	1045	1063	972
Mekanik			
Eğilme modülü [MPa]	1960	1891	1677
NIS 23 ° C [kJ / m2]	2	1,9	2,5
Optik			
Bulanıklık (2mm) [%]	80	79	93

Karşılaştırmalı CE7, Tablo 4'ün polimer özellikleri ile karakterize edilen Borealis AG'nin (Avusturya) ticari ürünü Borpact BF970MO'dur.

10

Tablo 4 - Pilot ölçekli polimer özellikleri (kopolimerler)

	IE3 CE7	CE5
MFR2 [g / 10 dk]	21,5 19	18,7
NMR sonuçları		

C2 toplamı [% wt]	10,4 8,8		10,9
C2 (XCS) [ağ%]	45,6 38,7		45,3
NMR sonuçları			
EEE [% mol]	22,54	14,8	22,15
EEP [% mol]	22,86	21,32	23,1
PEP [% mol]	10,11	12,12	10,07
(PEP) normu [%]	18,2	25,1	18,2
XCS			
XCS [l / g] ağ.%]	16,5	18	21,1
IV (XCS) [dl / g]	3,03	3,53	3,12
DSC			
Tc [° C]	131	130	124
Tm (PP) [° C]	168	166	164
Tm (PP) [° C]	118	117	118
Hm [J / g]	91,6	102	83,5
Hm (PE) [J / g]	0,4	0,1	0,2
DMA			
Tg (EPR) [° C]	-52.9	-59	-54.8
Tg (PP) [° C]	-0,1	-1,3	-0,3
G'(23 ° C) [MPa]	657	627	616
Mekanik			
Eğilme modülü [MPa]	1422	1403	1166
NIS 23 ° C [kJ / m2]	7,4	9,3	9,1
NIS -20 ° C [kJ / m2]	3,8	4,4	4,9
Toplam (G' + Flex Mod)	2079	2030	1782