

ÖZET

PROPİLEN-ETİLEN-1-BUTEN TERPOLİMERLERİ İÇEREN BİLEŞİM

5

Aşağıdakileri içeren bir poliolefin bileşimi:

A) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0 aralığında, bir etilenden türetilen birim içeriğine sahip bir propilen etilen kopolimerinin ağırlıkça %19 ila ağırlıkça %50'si;

10 B) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0 aralığında, bir etilenden türetilen birim içeriğine ve ağırlıkça %4,8 ve ağırlıkça %12,4 arasında, 1-bütenden türetilen birim içeriğine sahip bir propilen etilen 1-büten terpolimerin ağırlıkça %50 ila ağırlıkça %81'i;

A) ve B) bileşenin miktarının toplamı 100'e karşılık gelir;

15 bileşim aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir:

- ağırlıkça %C2/ağırlıkça %C4 oranı 0,22 ve 3,0 arasındadır, burada ağırlıkça %C2 etilenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesi ve ağırlıkça %C4, 1-bütenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesidir;

20 • 25°C'de ksilende çözünür fraksiyon içeriği, ağırlıkça %2 ve %15 arasındadır;

- Mw/Mn olarak ifade edilen, 4,0'dan daha büyük moleküler ağırlık dağılımı (MWD);

- 800 ve 1200 saniye arasında $65 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ 'den daha düşük bir maksimum değere sahip, 200°C'de düzeltilebilir uyum.

25

İSTEMLER

1. Aşağıdakileri içeren bir poliolefin bileşimi:

5 A) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0 aralığında, bir etilenden türetilmiş birim içeriğine sahip bir propilen etilen kopolimerinin ağırlıkça %19 ila ağırlıkça %50'si;

10 B) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0 aralığında, bir etilenden türetilen birim içeriğine ve ağırlıkça %4,8 ve ağırlıkça %12,4 arasında 1-bütenden türetilen birim içeriğine sahip bir propilen etilen 1-büten terpolimerin ağırlıkça %50 ila ağırlıkça %81'i;

A) ve B) bileşenin miktarının toplamı 100'e karşılık gelir; bileşim aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir:

15 - ağırlıkça %C₂/ağırlıkça %C₄ oranı 0,22 ve 3,0 arasındadır, burada ağırlıkça %C₂ etilenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesi ve ağırlıkça %C₄, 1-bütenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesidir;

- 25°C'de ksilende çözünür fraksiyonun içeriği, ağırlıkça %2 ve %15 arasında bulunur;

- Mw/Mn olarak ifade edilen, 4,0'dan daha büyük moleküler ağırlık dağılımı (MWD);

20 - 800 ve 1200 saniye arasında $65 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ 'den daha düşük bir maksimum değere sahip, 200°C'de düzeltilebilir uyum.

25 2. İstem 1'e göre poliolefin bileşimi olup, burada A) bileşeni ağırlıkça %25 ila ağırlıkça %42 aralığında ve B) bileşeni ağırlıkça %58 ila ağırlıkça %75 aralığındadır.

3. İstem 1'e veya 2'ye göre poliolefin bileşimi olup, burada A) bileşeninde etilenden türetilen birim içeriği ağırlıkça %2,6 ila ağırlıkça %5,2 aralığındadır.
- 5 4. İstem 1-3'ün herhangi birine göre poliolefin bileşimi olup, burada B) bileşeninde etilenden türetilen birim içeriği ağırlıkça %1,9 ila ağırlıkça %4,8 ve 1-bütenden türetilen birim içeriği ağırlıkça %5,1 ila ağırlıkça %10,5 aralığındadır.
- 10 5. İstem 1-4'ün herhangi birine göre poliolefin bileşimi olup, burada 200°C'de düzeltilebilir uyum, 800 ve 1200 saniye arasında $60 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ 'den daha düşük bir maksimum değere sahiptir.
- 15 6. İstem 1-5'in herhangi birine göre poliolefin bileşimi olup, burada etilenden türetilen birim içeriği ağırlıkça %2,5 ila ağırlıkça %3,9 aralığındadır.
- 20 7. İstem 1-6'nın herhangi birine göre poliolefin bileşimi olup, burada 1-bütenden türetilen birim içeriği ağırlıkça %5,3 ila ağırlıkça %6,9 aralığındadır.
8. İstem 1-7'nin herhangi birine göre poliolefin bileşimi olup, burada erime sıcaklığı 136,8°C'den daha düşüktür.
- 25 9. İstem 1-8'in herhangi birine göre poliolefin bileşimi olup, burada sızdırmazlık başlama sıcaklığı (SIT) 90 ve 109°C arasındadır.

10. İstem 1-9'dan herhangi birine göre poliolefin bileşimini içeren bir film.

11. İstem 1-9'dan herhangi birine göre poliolefin bileşimini içeren bir
5 bieksenel odaklı (BOPP) film.

10

15

20

25

25540

TARİFNAME**PROPİLEN-ETİLEN-1-BUTEN TERPOLİMERLERİ İÇEREN**

5

BİLEŞİM**BULUŞUN ALANI**

10 Mevcut buluş, filmlere, özellikle bieksenel odaklı filmlere korona işleminden sonra yüzey gerilimi bakımından gelişmiş özellikler kazandırmaya uygun bir propilen etilen kopolimer ve bir propilen etilen 1-büten terpolimeri içeren bir poliolefin bileşimiyle ilgilidir.

BULUŞUN ARKA PLANI

15

Propilen kopolimerler ve terpolimerlerden üretilen filmler teknikte bilinmektedir.

20 Propilen kopolimerler ve terpolimerler, propilen homopolimerler bakımından daha iyi bir darbe, düşük rijidite ve daha iyi şeffaflıkla karakterize edilmeleri nedeniyle kullanılırlar. Ancak bazı durumlarda, özellikle birbirlerine zıt olan özellikler istendiğinde, bu özellikler arasında kabul edilebilir dengeyi bulmak zordur. Örneğin belirli bir yumuşaklık istendiğinde, onları gıda ile temas eden uygulamalar için uygun olmayan hale getiren yüksek miktarlarda ksilende çözünebilir

25 fraksiyonların varlığında elde edilir.

- ABD Patent No. 6.221.984 random propilen kopolimerleri ile etilen, en az bir C₄-C₁₀ alfa olefin ve filmlerde, fiberlerde veya kalıplarda kullanılabilen bu türdeki rastgele kopolimerlerin hazırlanmasına ilişkin bir prosesi açıklamaktadır. Özellikle bu şartnamede açıklanan
- 5 proseste elde edilen terpolimerler bilhassa düşük oranlardaki ksilende çözünebilir polimer parçacıkları nedeniyle gıda ambalaj filmleri için uygundur (Örnekler 1-3). Diğer yanda, ksilende çözünebilir fraksiyon arttığında, sızdırmazlık başlama sıcaklık ve optik özellikler kabul edilemez hale gelmektedir.
- 10 W02009/019169 iki bağlantılı polimerizasyon bölgelerini oluşturan bir gaz fazı reaktöründe hazırlanan bir propilen/etilen/1-büten terpolymer ile ilgilidir. Bahse konu terpolimer, diğer özelliklerin yanında etilen miktarı (ağırlıkça %) ve 1-büten miktarı (ağırlıkça %) arasında 0,1 ila 0,8 aralığında orana ve ağırlıkça %9'dan daha fazla
- 15 25°C'de ksilende çözünebilir fraksiyona sahiptir.
- WO2013/174778 etilenden türetilen birimlerin ağırlıkça %0,5 ila ağırlıkça %2,2'sini ve 1-bütenden türetilen birimlerin ağırlıkça %6,0 ila ağırlıkça %20,0'sini içeren bir propilen, etilen, 1-büten terpolimer ile ilgilidir. Burada, özellikle 25°C'de ksilende çözünebilir fraksiyon,
- 20 minimum değer 5,0 olmak üzere ağırlıkça %15,0'dan daha düşüktür. Ayrıca bu durumda ksilende çözünebilir fraksiyon ve SIT arasındaki denge daha da iyileştirilebilir.
- Bu, poliolefin filmlerin kötü ıslatılabilirlik, kötü yazdırılabilirlik ve diğer materyallere kötü yapışma ile karakterize edildiği teknikte de
- 25 bilinir. Bu özellikle poliolefin tabanlı polimerlerin düşük yüzey gerilimi ve pek çok kimyasala ve solventlere karşı yüksek direnci ile

ilişkilidir. Tipik olarak, propilen filmlerin yüzey gerilimi 27 ila 30 mN/m aralığında yer alır.

Filmi metalleşmeye, kaplamalara, baskı mürekkeplerine, laminasyona ve benzerlerine veya bunların kombinasyonlarına karşı alıcı bir duruma getirmek üzere yüzey gerilimi artırmak amacıyla, teknikte korona deşarjı, alev, plazma, kimyasal işlem veya polarize bir alev yoluyla işlem dahil olmak üzere yüzeye dair çok sayıda işlem bulunur. Bu prosedürlerin tümünün ortak olarak sahip olduğu özellik, oluşturulan reaktif türlere maruz bırakılarak, polimer yüzeyi kısmen ve geçici olarak polar grupları ile değiştirilir, bu sayede yüzeyi daha kolay baskı yapılabilir hale getirir.

BULUŞUN ÖZETİ

Şimdi, bir propilen etilen kopolimerini ve bir propilen etilen 1-büten terpolimeri içeren bir poliolefin bileşiminin özellikle korona işleminden sonra daha yüksek gerilime sahip bieksenel olarak odaklı filmler (BOPP) olmak üzere, filmleri elde etmek için avantajlı biçimde kullanılabilir.

Bu nedenle, mevcut buluş aşağıdakileri içeren bir poliolefin bileşimi ile ilgilidir:

- A) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0 aralığında, bir etilenden türetilen birim içeriğine sahip bir propilen etilen kopolimerinin ağırlıkça %19 ila ağırlıkça %50'si;
- B) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0 aralığında, bir etilenden türetilen birim içeriğine ve ağırlıkça %4,8 ve ağırlıkça %12,4 arasında 1-bütenden türetilen birim içeriğine sahip bir propilen etilen 1-büten terpolimerin ağırlıkça %50 ila ağırlıkça %81'i;

A) ve B) bileşenin miktarının toplamı 100'e karşılık gelir;

bileşim aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir:

- ağırlıkça %C2/ağırlıkça %C4 oranı 0,22 ve 3,0 arasındadır, burada ağırlıkça %C2 etilenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesi ve
- 5 ağırlıkça %C4, 1-bütenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesidir;
- 25°C'de ağırlıkça %2 ve ağırlıkça %15 arasında bulunan, ksilende çözünür fraksiyon;
- Mw/Mn olarak ifade edilen, 4,0'dan daha büyük moleküler ağırlık dağılımı (MWD);
- 10 - karakterize edici bölümde bildirilen prosedüre göre 200°C'de ölçülen, 800 ila 1200 saniye arasında 65×10^{-5} Pa⁻¹'dan daha düşük bir maksimum değere sahip düzeltilebilir uyum.

ÇİZİMLERİN KISA AÇIKLAMASI

15

Şekil 1'de, Örnek 1 ve Karşılaştırılabilir Örnek 2'ye ait karakterize edici bölümde bildirilen prosedüre göre zamana karşı 200°C'de ölçülen düzeltilebilir uyum bildirilmiştir.

20 BULUŞUN AYRINTILI AÇIKLAMASI

Aşağıdakileri içeren bir poliolefin bileşimi:

- A) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0, tercihen ağırlıkça %2,6 ila ağırlıkça %5,2, daha tercihen ağırlıkça %3,1 ila ağırlıkça %4,3
- 25 aralığında, etilenden türetilen birim içeriğine sahip bir propilen etilen

- kopolimerin ağırlıkça %19 ila ağırlıkça %50'si, tercihen ağırlıkça %25 ila ağırlıkça %42'si, daha tercihen ağırlıkça %31 ila ağırlıkça %38'si;
- B) ağırlıkça %1,5 ila ağırlıkça %6,0, tercihen ağırlıkça %1,9 ila ağırlıkça %4,8, daha tercihen ağırlıkça %2,1 ila ağırlıkça %3,7
- 5 aralığında, bir etilenden türetilen birim içeriğine sahip bir propilen etilen 1-büten terpolimerin ağırlıkça %50 ila ağırlıkça %81'i, tercihen ağırlıkça %58 ila ağırlıkça %75'i, daha tercihen ağırlıkça %62 ila ağırlıkça %69'u ve 1-bütenden türetilen birimlerin ağırlıkça %4,8 ila ağırlıkça %12,4'ü, tercihen ağırlıkça %5,1 ila ağırlıkça %10,5'i, daha
- 10 tercihen ağırlıkça %6,8 ila ağırlıkça %10,0'ı;
- A) ve B) bileşenin miktarının toplamı 100'e karşılık gelir; bileşim aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir:
- ağırlıkça %C2/ağırlıkça %C4 oranı 0,22 ve 3,0 arasında, tercihen 0,30 ve 2,3 arasında, daha tercihen 0,35 ve 1,3 arasındadır, burada
 - 15 ağırlıkça %C2 etilenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesi ve ağırlıkça %C4, 1-bütenden türetilen birimlerin ağırlıkça yüzdesidir;
 - ağırlıkça %2 ve ağırlıkça %15 arasında, tercihen ağırlıkça %5 ve ağırlıkça %13 arasında, daha tercihen ağırlıkça %7 ve ağırlıkça %11,5 arasında bulunan, 25°C'deki ksilende çözünebilir fraksiyon;
 - 20 - Mw/Mn olarak ifade edilen, 4,0'dan daha büyük, tercihen 10,0'un altında moleküler ağırlık dağılımı (MWD);
- karakterize edici bölümde bildirilen prosedüre göre 200°C'de ölçülen, 800 ila 1200 saniye arasında 65×10^{-5} Pa⁻¹'dan daha düşük bir maksimum değere sahip düzeltilebilir uyum. Tercihen reaktör sınıfı
- 25 olarak (diğer deyişle, kimyasal veya fiziksel visbreaking işlemine maruz bırakılmamış kopolimerler) poliolefin bileşimine yönlendirilen

Eriyik Akış Oranı (MFR 230°C 2,16kg) 0,5 ila 75 g/10 dk, tercihen 1,0 ila 25,0 g/10 dk, daha tercihen 3,0 ila 20,0 g/10 dk ve daha tercihen 4,0 ila 18,0 g/10 dk aralığındadır.

Ozellikle, poliolefin bileşimi tercihen 140 °C'den daha düşük, daha tercihen 136,8°C'den daha düşük bir erime sıcaklığına sahiptir.

Tercihen, poliolefin bileşimi 90°C ve 109°C arasında bulunan bir sızdırmazlık başlama sıcaklığına (SIT) sahiptir.

Propilen etilen kopolimer yalnızca propilen ve etilen komonomerleri içerdiği şeklinde tanımlanır ve propilen etilen 1-büten terpolimer yalnızca propilen, etilen ve 1-büten komonomerleri içerdiği şeklinde tanımlanır.

Poliolefin bileşimi özellikle filmlerin, bilhassa bieksenel odaklı (BOPP) filmlerin üretimine uygundur. Poliolefin bileşimi ile elde edilen BOPP filmi korona işleminden sonra daha yüksek yüzey gerilimine sahiptir.

Burada açıklanan poliolefin bileşimi, aşağıdakiler arasındaki reaksiyonun ürününü oluşturan bir katalizör varlığında etilenli polimerize edici propilenden, etilen ve 1-bütenli propilenden oluşan bir prosesle hazırlanabilir:

- (i) Ti, Mg, Cl ve bir elektron donör bileşiğinden (iç donör) oluşan katı bir katalizör;
- (ii) bir alkilalüminyum bileşiği ve
- (iii) bir elektron donör bileşiği (dış donör).

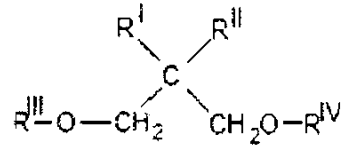
Katı bileşiğin parçacıkları önemli ölçüde sferik morfolojiye sahiptir ve 5 µm ila 150 µm, tercih 20 µm ila 100 µm ve daha tercihen 30 µm ila 90 µm aralığında değişen ortalama çaptadır. Önemli ölçüde sferik

morfolojiye sahip parçacıklar gibi, bunlar daha büyük eksen ve daha küçük eksen arasındaki oranın 1,5'a eşit veya daha düşük, tercihen 1,3'ten daha küçük olduğu durum için amaçlanmıştır.

Genelde, Mg'nin miktarı tercihen %8 ila 30, daha tercihen ağırlıkça 5 %10 ila ağırlıkça %25 arasındadır.

Genellikle, Ti miktarı, ağırlıkça %0,5 ila ağırlıkça %5 ve daha tercihen ağırlıkça %0,7 ila ağırlıkça %3 aralığındadır.

iç elektron donör bileşikler formülün 1,3-dieterleridir:



- 10 burada R^I ve R^{II} aynı veya farklıdır ve C_1-C_{18} alkil, C_3-C_{18} sikloalkil veya C_7-C_{18} aril radikallerdir; R^{III} ve R^{IV} aynı veya farklıdır ve C_1-C_4 alkil radikallerdir veya pozisyon 2'deki karbon atomunun 5, 6 veya 7 karbon atomunda veya 5-n veya 6-n' karbon atomundan oluştuğu bir siklik veya polisiklik yapıya ait olduğu 1,3- dieterlerdir ve N, O, S ve
- 15 Si'den oluşan gruptan seçilen sırasıyla n nitrojen atomları ve n' heteroatomlarıdır. Burada n 1 veya 2 ve n' 1,2 veya 3'tür, bahse konu yapı iki ve üç doymamışlık (siklopolienik yapı) içerir ve isteğe bağlı olarak diğer siklik yapılarla yoğunlaştırılır veya sikloalkil, aril, aralkil, alkil radikaller ve halojenler olmak üzere lineer veya branşlı alkil
- 20 radikallerden oluşan gruptan seçilen bir veya daha fazla süstitüentler ile ikame edilir veya diğer siklik yapılarla yoğunlaştırılır ve yoğunlaştırılmış siklik yapılara da bağlanabilen yukarıda bahsedilen süstitüentlerin bir veya daha fazlasıyla ikame edilir; yukarıda

bahsedilen alkil, sikloalkil, aril, arakil veya alkaril radikaller ve yoğunlaştırılmış siklik yapılar isteğe bağlı olarak karbon veya hidrojen atomları veya her ikisi için ikameler olarak bir veya daha fazla heteroatom(lar)ı içerir.

- 5 Bu türdeki etherler, yayımlanan Avrupa patent uygulamaları 361493 ve 728769'da açıklanmaktadır.

Bahse konu temsili örnekler 2-metil-2-izopropil-1,3- dimetoksipropan, 2,2-diizobütil-1,3-dimetoksipropan, 2-izopropil-2-siklopentil-1,3-dimetoksipropan, 2-izopropil-2-izoamil-1,3-dimetoksipropan, 9,9-bis (metoksimetil) florendir.

Mg/Ti molar oranı tercihen 13'e eşit veya daha yüksek, tercihen 14-40 aralığında ve daha tercihen 15 ila 40 aralığındadır. Karşılık gelen şekilde, Mg/donör oranı tercihen 16'dan daha yüksektir, tercihen 17'den daha yüksektir ve genellikle 18 ila 50 aralığındadır.

- 15 Katı katalizör bileşenin hazırlığı, çok sayıda yöntemle yürütülebilir.

Bir yöntemle göre, katı katalizör bileşeni $Ti(OR)_{q-y}X_y$ formülünün titanyum bileşimini reaksiyona sokarak hazırlanabilir; burada, q titanyum valansıdır ve y 1 ve q arasında bir sayı, tercihen

- 20 $MgCl_2.pROH$ formülünün bir eklentisinden türetilen bir magnezyum klorür ile $TiCl_4$ 'tür. Formülde p 0,1 ve 6 arasında, tercihen 2 ila 3,5 arasında bir sayıdır ve R, 1-18 karbon atomuna sahip bir hidrokarbon radikaldir. Eklenti ürün, eklentinin eriyik sıcaklığında (100-130°C) karıştırma koşulları altında alkol ve magnezyum klorür karıştırılarak
- 25 sferik formda uygun biçimde hazırlanabilir. Ardından eklenti ürün, eklenti ürünle hiçbir şekilde karışmayan bir soygaz hidrokarbon ile

- karıştırılır, bu sayede eklentinin sferik parçacıklar şeklinde katılaşmasına yol açan çabucak su verilen bir emülsiyon oluşturur. Bu prosedüre göre hazırlanan sferik eklentilerin örnekleri, USP 4.399.054 ve USP 4.469.648'de açıklanmaktadır. Bu şekilde elde edilen eklenti
- 5 doğrudan Ti bileşiği ile reaksiyona sokulabilir veya alkol mollerinin sayısının genellikle 3'ten daha düşük, tercihen 0,1 ve 2,5 arasında olduğu bir eklenti ürün elde etmek amacıyla önceden termal kontrollü dealkolasyon (80-130°C) işlemine maruz bırakılmış olabilir. Ti bileşiği ile reaksiyon, eklenti ürünü (dealkolize veya aynı şekilde)
- 10 soğuk $TiCl_4$ (genellikle 0°C) içinde bekleterek yürütülebilir; karışım 80-130°C'ye kadar ısıtılır ve 0,5-2 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulur. $TiCl_4$ ile işlem, bir veya birkaç kez yürütülebilir. İç elektron donör bileşiği, $TiCl_4$ ile işlem esnasında istenen oranlarda eklenebilir.
- Alkilalüminyum bileşiği (ii) tercihen trialkil alüminyum bileşikleri
- 15 arasında seçilebilir, örneğin trietilalüminyum, triizobütilalüminyum, tri-n-bütilalüminyum, tri-n-hekzilalüminyum, tri-n-oktilalüminyum. Ayrıca alkilalüminyum halidleri, alkilalüminyum hidritleri veya alkilalüminyum or alkylaluminum seskiklorürleri kullanmak da mümkündür, örneğin yukarda belirtilen trialkilalüminyumlarla
- 20 muhtemel olarak karışım halinde $AlEt_2Cl$ ve $Al_2Et_3Cl_3$. Al/Ti oranı 1'den daha yüksektir ve genellikle 50 ve 2000 arasında oluşur.
- Uygun dış elektron donör bileşikler, Silikon bileşiklerini, eterleri, esterleri, aminleri, heterosiklik bileşikler ve özellikle 2,2,6,6-tetrametilpiperidin ve ketonları içerir.
- 25 Tercih edilen bir dış donör bileşikler sınıfı, $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$ formülünün silikon bileşikleridir, burada a ve b 0 ila 2 arasında tam

sayı, c 1 to 4 arasında bir tam sayı ve toplam (a+b+c) 4'tür; R₆, R₇ ve R₈ isteğe bağlı olarak heteroatomları içeren 1-18 karbon atomuna sahip alkil, sikloalkil veya aril radikallerdir. a'nın 1, b'nin 1, c'nin 2, R₆ ve R₇'nin en az birinin isteğe bağlı olarak heteroatomları içeren 3-10

5 karbon atomuna sahip branşlı alkil, sikloalkil veya aril gruplardan seçildiği ve R₈'in özel metil içinde bir C₁-C₁₀ alkil grup olduğu Silikon bileşikler özellikle tercih edilir. Bu türde tercih edilen bileşiklere dair örnekler metilsiklohekzildimetoksilan (C donör), difenildimetoksilan, fenildimetoksilan, metil-t- bütildimetoksilan,

10 disiklopentildimetoksilan (D donör), diizopropildimetoksilan, (2- etilpiperidinil)t-bütildimetoksilan, (2- etilpiperidinil)tekzildimetoksilan, (3,3,3- trifloro-n-propil)-(2- etilpiperidinil)-dimetoksilan, metil(3,3,3-trifloro-n-propil)dimetoksilandır. Ustelik, a'nın 0, c'nin 3, R₇'nin isteğe bağlı

15 olarak heteroatomları içeren branşlı alkil veya sikloalkil grubu olduğu ve R₈'in metil olduğu silikon bileşikler tercih edilir. Bu türde tercih edilen Silikon bileşiklere dair örnekler siklohekziltrimetoksilan, t- bütiltrimetoksilan ve tekziltrimetoksilandır.

Elektron donör bileşiği (iii) organoalüminyum bileşiği ve 0,1 ila

20 500'lük, tercihen 1 ila 300'lük ve daha tercihen 3 ila 100'lük bahse konu elektron donör bileşiği (iii) arasında bir molar oranı verecek bir miktarda kullanılır.

Polimerizasyon prosesi, bilinen tekniklere göre yürütülebilir, örneğin seyreltici bir soygaz hidrokarbon solventi olarak kullanılan sulu çamur

25 polimerizasyonu veya bir reaksiyon ortamı olarak sıvı monomer (örneğin, propilen) kullanan yığın polimerizasyon. Ustelik, bir veya

daha fazla akışkan veya mekanik karıştırılmalı yataklı reaktörde çalışan gaz fazında polimerizasyon prosesini yürütmek mümkündür.

- Polimerizasyon genellikle 20 ila 120°C, tercihen 40 ila 80°C'lik sıcaklıkta yürütülür. Polimerizasyon gaz fazında yürütülürken, çalışma basıncı genellikle 0,5 ve 5 MPa, tercihen 1 ve 4 MPa arasındadır. Yığın polimerizasyonunda, çalışma basıncı genellikle 1 ve 8 MPa, tercihen 1,5 ve 5 MPa arasındadır. Hidrojen tipik olarak moleküler ağırlık regülatörü olarak kullanılır.

- Mevcut buluşun poliolefin bileşimi ayrıca antioksidanlar, proses stabilizatörleri, kayma ajanları, antistatik ajanlar, antiblok ajanları gibi film üretimi için yaygın olarak kullanılan katkıları da içerebilir.

Poliolefin bileşimi iyi bilinen proseslere ve tekniklere göre mono veya çok katmanlı filmleri hatırlamak için kullanılabilir.

Ozellikle, ekstrüzyon prosesleri kullanılabilir.

- Ekstrüzyon proseslerinde, kullanılacak polimer materyali bir ekstrüderde eriyiktir ve dar bir kalıp yarığı içinde ekstrüde edilir. Kalıpta çıkıştan sonra, malzeme soğutulabilir, ısıtılabilir ve isteğe bağlı olarak çok yönde veya kombinasyon halinde yönlendirilebilir.

- Bu türdeki proseslere ait örnekler dökün, üfleme, ekstrüzyon kaplaması, tek eksenli odaklama, eş zamanlı bieksele odaklama ve sıralı bieksele odaklı film prosesleridir.

Bu türdeki proseslere ait belirli örnekler üflenmiş film ve BOPP prosesleridir.

- Aşağıdaki örnekler, buluşu daha iyi tasvir etmek amacıyla verilmektedir ve bunu herhangi bir şekilde sınırlandırması amaçlanmamaktadır.

ORNEKLER

KARAKTERİZASYONLAR

5 Ksilende Çözünür Fraksiyonun Belirlenmesi

2,5 g'lık polimer ve 250 ml'lik ksilen bir soğutucu ve manyetik karıştırıcı ile donatılan bir cam deney tüpüne alınır. Sıcaklık solventin kaynama noktasına kadar 30 dakika içinde artırılır. Bu şekilde elde edilen solüsyon ilave 30 dakika boyunca geri akış ve karıştırma işlemine tabi tutulur. Ardından kapalı cam deney tüpü bir buz ve su banyosunda 30 dakika boyunca ve yine 25°C'de termostatik su banyosunda 30 dakika boyunca tutulur. Bu şekilde elde edilen katı, hızlı filtreleme kağıdında filtrelendir ve filtrelenen sıvının 100 ml'si önceden ağırlığı ölçülen alüminyum kaba dökülür, bu kap buharlaştırma yoluyla solventi gidermek için nitrojen akışı altında bir ısıtma plakasında ısıtılır. Ardından, kap sabit ağırlık elde edilinceye kadar 80°C'de fırın içinde basınç altında tutulur. Artık, ksilende çözünür polimerin yüzdesini belirlemek için ölçülür.

20

Moleküler ağırlık dağılımı MWD (Mw/Mn)

Moleküler ağırlıklar ve moleküler ağırlık dağılımı, 13 µm'luk bir parçacık boyutuna sahip PLgel Olexis dört karışık yataklı sütun ile donatılmış Waters Alliance GPCV/2000 aleti kullanılarak 150°C'de ölçülmüştür. Sütunları boyutlar 300 x 7,8 mm olmuştur. Kullanılan

25

- mobil faz vakumla arıtılan 1,2,4-triklorobenzendi (TCB) ve akış oranı 1,0 ml/dk'da tutuldu. Numune solüsyon, bir ila iki saat boyunca TCB'de 150°C'de karıştırma altında numuneyi ısıtarak hazırlanmıştır. Konsantrasyon 1 mg/ml idi. Bozunmayı önlemek için 2,6-di-tert-bütil-p-cresol'ün 0,1 g/l'i eklenmiştir. Çözeltilinin 300 µl'si (nominal değer)
- 5 sütun setine enjekte edilmiştir. Bir kalibrasyon eğrisi, moleküler ağırlıkları 580 ila 7 500 000 Da aralığında olan 10 polistiren Standart numunesi (Agilent'in sağladığı EasiCal kiti) kullanılarak elde edilmiştir. Mark-Houwink ilişkisinin K değerlerinin aşağıdakiler
- 10 olduğu varsayılmıştır:
- $K = 1,21 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ ve $\alpha = 0,706$; polistiren standartlar için,
- $K = 1,90 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ ve $\alpha = 0,725$; deneysel numuneler için.
- 15 Üçüncü bir polinomial uyum, deneysel veriyi eklemek ve kalibrasyon eğrisini elde etmek için kullanılmıştır. Veri alımı ve işleme, GPC seçeneği ile Waters Empowers 3 Kromatografi Veri Yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

20 Eriyik akış hızı (MFR)

Polimer bileşiminin eriyik akış hızı MFR, ISO 1133'e (230°C, 2.16 Kg) göre belirlenmiştir.

Komonomer içeriğın belirlenmesi

Komonomerlerin içeriğı, bir Fourier Transform kızılötesi spektrometresine (FTIR) sahip bir hava arkaplanına karşı numunenin
5 kızılötesi spektrumunu (IR) toplayarak kızılötesi spektroskopi ile belirlenmiştir; alet veri alım parametreleri şunlardır:

- arındırma süresi: 30 saniye minimum
- toplama süresi: 3 dakika minimum
- apodizasyon: Happ-Genzel
- 10 - çözüm: 2 cm^{-1} .

Numune Hazırlığı:

Bir hidrolik pres kullanarak, kalın bir tabaka, iki alüminyum folyo arasında yaklaşık olarak 1 g'lık numuneye basılarak elde edilir. Homojenlik söz konusu olduğunda, minimum iki baskı işlemi önerilir.

15 Küçük bir miktar bir filmi kalıplamak için bu tabakadan kesilir. Önerilen film kalınlığı 0,02 ila 0,05 cm (8 - 20 mils) aralığındadır.

Baskı sıcaklığı $180 \pm 10^\circ\text{C}$ 'dir (356°F) ve yaklaşık olarak 10 kg/cm^2 ($142,2 \text{ PSI}$) basınçtır.

20 Yaklaşık olarak 1 dakika sonra, basınç serbest bırakılır ve numune baskıdan çıkarılır ve oda sıcaklığında soğutulur.

Polimere ait baskılı bir filmin spektrami dalga sayılarına karşı emilim (cm^{-1}) biriminden kaydedilir. Aşağıdaki ölçümler etilen ve 1-büten içeriğini hesaplamak için kullanılır:

- 4482 ve 3950 cm^{-1} arasındaki kombinasyon absorpsiyon
- 25 bantları alanı (At) film kalınlığının spektrometrik normalizasyonu için kullanılır.

- AC2, bir izotaktik katkı olmayan polipropilen spektrumuna ve ardından $800-690\text{cm}^{-1}$ aralığında 1-büten propilen rastgele kopolimerine ait iki uygun ardışık spektroskopik eksiltmeden sonra $750-700\text{cm}^{-1}$ arasındaki absorpsiyon bandı alanıdır.
 - 5 - DC4, bir izotaktik katkı olmayan polipropilen spektrumuna ve ardından $800-690\text{cm}^{-1}$ aralığında bir etilen-propilen rastgele kopolimerinin referans spektrumuna ait iki uygun ardışık spektroskopik eksiltmeden sonra 769cm^{-1} 'de (maksimum değer) absorpsiyon bandı yüksekliğidir.
 - 10 Hesaplamak amacıyla, bilinen miktarda etilen ve 1-büten numuneleri kullanılarak elde edilen etilen ve 1-büten için etilen ve 1-büten içerik kalibrasyonu düz çizgileri gerekir.
- Etilenin kalibrasyonu:
- GC2 kalibrasyon düz çizgisi, etilen molar yüzdesine (%C2m) karşı
- 15 AC2 /At grafikte gösterilerek elde edilir. GC2'nin eğimi, lineer regresyondan hesaplanır.
- 1-bütenin kalibrasyonu:
- GC4 kalibrasyon düz çizgisi, 1-büten molar yüzdesine (%C4m) karşı
- DC4 /At grafikte gösterilerek elde edilir. GC4'ün eğimi, lineer
- 20 regresyondan hesaplanır.
- Bilinmeyen numunenin spektrumu kaydedilir, ardından bilinmeyen numunenin (At), (AC2) ve (DC4) değerleri hesaplanır. Numunenin etilen içeriği (% molar fraksiyon C2m) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\%C2m = \frac{1}{G_{C2}} \cdot \frac{Ac2}{A_t}$$

Numunenin 1-büten içeriği (% molar fraksiyon C4m) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\%C4m = \frac{1}{G_{C4}} \cdot \left(\frac{A_{C4}}{A_t} - I_{C4} \right)$$

5

Propilen içerik (molar fraksiyon C3m) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$C3m = 100 - \%C4m - \%C2m$$

10

Ağırlığa göre etilen, 1-büten içerikleri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\%C2wt = 100 \cdot \frac{28 \cdot C2m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

$$\%C4wt = 100 \cdot \frac{56 \cdot C4m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

15

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi yoluyla erime sıcaklığı (DSC)

Polimerlerin (T_m) erime sıcaklığı, önceden indiyum erime noktasıyla kalibre edilen ve ISO 11357-1, 2009 ve 11357-3, 2011 standartlarına göre 20°C/dk'da bir Perkin Elmer DSC-1 kalorimetresinde Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (D.S.C.) tarafından ölçülmüştür. Her DSC krozesinde numunelerin ağırlığı $6,0 \pm 0.5$ mg'da tutulmuştur. Erime noktasına ulaşmak amacıyla, ölçülen numune alüminyum kaplara kapatılmış ve 20°C/dk'da 200°C'ye ısıtılmıştır. Numune tüm kristalitlerin tamamen erimesini sağlamak için 2 dakika boyunca 200°C'de tutulmuş ve ardından 20°C/dakika 5°C'ye soğutulmuştur. 5°C'de 2 dakika bekledikten sonra, numune ikinci kez 20°C/dk'da 200°C'ye ısıtılmıştır. Bu ikinci ısıtma işleminde, pik sıcaklık ($T_{p,m}$) erime sıcaklığı olarak alınmıştır.

15

Bulanıklığın Tespiti

7 m/dk'lık bir film çekme hızında ve 210-250°C'lik bir erime sıcaklığında tek vidalı Collin ekstrüderinde (vidanın uzunluk/çap oranı 1:25) her bir test bileşimini ekstrüde ederek hazırlanan yaklaşık olarak 5x5 cm'lik 50 µm kalınlığında film örneği kullanılmıştır. Bulanıklık değeri, bir UX-10 bulanıklık ölçer tipine veya "C" filtreli G.E. 1209 ışık kaynağına sahip eşdeğer bir alete bağlı bir Gardner fotometrik birim kullanılarak ölçülür. Bilinen bulanıklığın referans numuneleri, aletin kalibre edilmesi için kullanılır.

25

Yüzey geriliminin tespiti

Yüzey geriliminin tespiti ASTM D2578-09'a göre ölçülür.

5 Sızdırmazlık Başlama Sıcaklığı (SIT)

Film örneklerinin hazırlanması:

Buluşun poliolefin bileşimi bir A/B/C çok katmanlı film üretmek için kullanılmıştır. Burada A katmanı, 1. Örneğin polimeridir, B katmanı

- 10 Lyondellbasell tarafından satılan bir MOPLen HP522H polipropilen homopolimeridir ve C katmanı, Karşılaştırmalı Örnek 2'nin polimeridir. İşleme parametreleri Tablo 1'de bildirilmektedir.

Tablo 1				
		Katman kalınlığı	Eriyik sıcaklığı	Hat
		µm	°C	m/dk
Katman	İç sızdırmazlık	1	244	36
Katman	Temel	28	263	
Katman	Dış katman	1	259	

- 15 Çok katmanlı film bir 5.1:1 oranı ile uzatılmıştır.

Karşılaştırma için, ayrıca bir C/B/C çok katmanlı film üretilmiştir. C katmanı Karşılaştırma Örneği 2'nin polimeri ve B katmanı Lyondellbasell tarafından satılan bir MOPLen HP522H propilen homopolimeridir. İşleme parametreleri Tablo 2'de bildirilmektedir.

Tablo 2				
		Katman kalınlığı	Eriyik sıcaklığı	Hat hızı
		μm	$^{\circ}\text{C}$	m/dk
Katman	İç sızdırmazlık	1	259	36
Katman	Temel	28	263	
Katman	Dış katman	1	259	

SIT'ın Tespiti:

- Her bir test için, yukarıdaki örneklerin ikisi bitişik katmanlar belirli test bileşimi olmak üzere hizalı olarak üst üste bindirilmektedir. Üst
- 5 üste bindirilen örnekler, Brugger Feinmechanik Sealer, model HSG-ETK 745 ile 2 cm'lik kenarlardan biri boyunca kapatılır. Sızdırmazlık süresi, 0,1 N/mm'lik bir basınçta 5 saniyedir. Sızdırmazlık sıcaklığı, her bir sızdırmaz için test bileşiminin erime sıcaklığından yaklaşık 30°C daha düşük değerinden başlayarak 1°C artmaktadır.
- 10 Sızdırmazlığı yapılan numuneler soğumaya bırakılır ve ardından kendi kapatılmamış uçları, bir Instron makinesine bağlanır. Burada 50 mm/dk'lık bir çekme hızında test edilirler.
- SIT, bahse konu test koşullarında en az 2 Newton'luk bir yük uygulandığında sızdırmazlığın bozulmadığı minimum sızdırmazlık
- 15 sıcaklığıdır.

Düzeltilbilir uyumun tespiti

- Düzeltilbilir uyum, 25 mm yarıçaplı bir koni plakası geometrisine ve
- 20 üstte koni plakasına sahip 1.992° kademeli ölçüm konisi açısına sahip bir Physica MCR301 akış ölçeri kullanarak sünme ve düzeltme ölçümleri ile tespit edilmiştir. Testlerin sıcaklığı, 200°C 'dir.

Sünme süresinin tespiti

- Kompleks viskozite, %5'lik sabit gerginlikte 100 rad/s ila 0,01 rad/s arasında bir sünme frekansında tespit edilmiştir ve 0,01 rad/s'lik bir sıklıktaki değer sünme süresini hesaplamak için seçilmiştir (profilde zaman ayarı yoktur). Ardından sünme süresi, formül kullanılarak hesaplanmıştır:

Sünme süresi=kompleks viskozite@0.01 rad/s /100; [1]

burada 100, Paskal biriminde uygulanan gerginliktir.

Düzeltilme süresinin tespiti

- 10 Düzeltilme süresi, aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

Düzeltilme süresi=Sünme süresi*7 [2]

Sünme ve düzeltilme testi

a) sünme

- 15 Sünme, [1]'de hesaplanan sünme süresine göre saniyelerin maksimum değeri boyunca saniyede bir kez ölçülmüştür. Uygulanan kesme gerilimi 100 Pa'dır;

b) düzeltilme

- 20 Düzeltilme, [2]'de hesaplanan düzeltilme süresine göre saniyelerin maksimum değeri boyunca saniyede bir kez ölçülmüştür. Uygulanan kesme gerilimi 0 Pa'dır.

Testin sonunda yazılım, zamana karşı Pa^{-1} olarak ölçülen, saniyeler biriminden ölçülen düzeltilebilir uyumu hesaplar.

ORNEK 1

Sferik eklenti ürünün hazırlanmasına ilişkin hazırlık

Mikrosferoidal $MgCl_2 \cdot 2.1 C_2H_5OH$ eklenti ürünü, Avrupa patent başvurusu 728769'un 1. Örneğine göre hazırlanmıştır.

5

Katı katalizör bileşeninin hazırlanmasına ilişkin prosedür

Katı katalizör bileşeni, Avrupa patent başvurusu 728769'un 1. Örneğine göre hazırlanmıştır.

10

Polimerizasyon öncesi işlem

Yukarıda açıklanan katı katalizör bileşeninin polimerizasyon reaktörlerine verilmesinden önce, Tablo 2'de bildirilen bir oranda trietilalüminyum (TEAL) ve disiklopentildimetoksilan (DCPMS, D donörü) ile temas etmiştir.

15

Ardından sonuç karışım, bunu ilk önce polimerizasyon reaktörüne vermeden önce yaklaşık olarak 5 dakika boyunca $20^\circ C$ 'de sıvı propilende süspansiyon halinde tutarak prepolimerizasyona maruz bırakılır.

20

Polimerizasyon

Birinci gaz fazı polimerizasyon reaktörüne bir propilen etilen kopolimer, prepolimerize katalizör sistemine sürekli ve sabit akışla

25

gaz halinde hidrojen (moleküler ağırlık regülatörü olarak kullanıldığında), propilen ve etilen beslenerek üretilir.

- Birinci reaktörde üretilen polimer, reaksiyona sokulmamış monomerlerin temizlenmesinden sonra birinci reaktörde üretilen
- 5 polimer sürekli akışla deşarj edilir, sürekli akışla ikinci gaz fazı polimerizasyon reaktörüne, kantitatif olarak sabit akışlardaki (kullanıldığında) gaz halinde hidrojen, 1-büten, etilen ve propilen ile birlikte verilir.

- İkinci reaktörden çıkan polimer parçacıklar, reaktif monomerleri ve
- 10 uçucu maddeleri gidermek için bir buhar işlemine maruz tutulur ve ardından kurutulur.

Ana polimerizasyon koşulları Tablo 3'te bildirilmektedir. Polimer özellikleri Tablo 4'te bildirilmiştir.

Tablo 3		
		Örnek 1
katalizör beslemesi	g/sa	10
TEAL/katı katalizör bileşeni ağırlık oranı	g/g	4.0
TEAL/DCPMS ağırlık oranı	g/g	4.0
birinci gaz fazı reaktörü		
Polimerizasyon sıcaklığı	°C	70
Basınç	barg	18.0
Kalış süresi	dk	53
C2	ağ.%	3.2
H2/C3	mol/mol	0.007
C2/(C2+C3)	mol/mol	0.032
ayrık birinci reaktör (miktar A)	ağ.%	35
ikinci gaz fazı reaktörü		
Polimerizasyon sıcaklığı	°C	75

Basınç	barg	16.0
Kalış süresi	dk	52
H2/C3	mol/mol	0.022
C2/C2+C3	mol/mol	0.041
C4/C4+C3	mol/mol	0.18
ayrık ikinci reaktör (miktar B)	ağ.%	65

C2=etilen; C3=propilen; C4=1-büten; H2=hidrojen

Karşılaştırma Örnek 2, Tablo 4'te bildirilen özelliklere sahip Lyondellbasell tarafından satılan ve iç donör olarak 9,9-5 bis(metoksimetil)floren yerine diizobütilfitalatlı bir katalizörle üretilen bir ticari üründür.

Hem Örnek 1 hem de Karşılaştırma Orneği 2'nin düzeltme uyum eğrileri Şekil 1'de bildirilmektedir. 800 ve 1200 saniye arasındaki iki 10 eğrinin maksimum değeri, Tablo 4'te bildirilmektedir.

Tablo 4				
		Örnek 1	Karşılaştırma Orneği 2	
MFR	g/10 dk	5.9	5.3	
A'da C2 içerik (IR)	ağ.%	3.2	3.3	
Ayrık birinci reaktör (miktar A)	ağ.%	35	35	
C2 içerik (IR) toplamı	ağ.%	3.2	3.3	
C4 içerik (IR) toplamı	ağ.%	6.6	5.9	
C2/C4		0.48	0.56	
Ksilende Çözünür 0725°	ağ.%	9.5	8.7	
Tm	°C	132.4	130.5	
Mw/Mn		>4	>4	
SIT	°C	105	105	
Bulanıklık	%	0.17	0.20	

800 ve 1200 sn arasında maksimum düzeltilebilir uyum	1/Pa	56×10^{-5}	7.8×10^{-5}
--	------	---------------------	----------------------

Elde edilen filmlerin numunesi bir korona işlemine maruz bırakılmıştır ve ardından yüzey gerilimi farklı zamanda ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4'te bildirilir.

5

Tablo 4				
			Ornek 1	Karşılaştırma Orneği 2
	Korona işleminden sonra yüzey gerilimi	mN/m		
	9 gün sonra		45	44
	14 gün sonra		45	44
	21 gün sonra		45	42
	27 gün sonra		44	42
	56 gün sonra		43	40

Tablo 4'ten buluşun poliolefin bileşimin Karşılaştırma Orneği 2 bağlamında daha yüksek yüzey gerilimini gösterdiği açıkça görülmektedir.

TARİFNAME İÇERİSİNDE ATIF YAPILAN REFERANSLAR

Başvuru sahibi tarafından atıf yapılan referanslara ilişkin bu liste, yalnızca okuyucunun yardımı içindir ve Avrupa Patent Belgesinin bir kısmını oluşturmaz. Her ne kadar referansların derlenmesine büyük önem verilmiş olsa da, hatalar veya eksiklikler engellenememektedir ve EPO bu bağlamda hiçbir sorumluluk kabul etmemektedir.

Tarifname içerisinde atıfta bulunulan patent dökümanları:

- US 6221984 B [0004]
- WO 2009019169 A [0005]
- WO 2013174778 A [0006]
- EP 361493 A [0024]
- EP 728769 A [0024] [0072] [0073]
- US 4399054 A [0028]
- US 4469648 A [0028]

10

15

20

ŞEKİLLERDEKİ YAZILARIN ANLAMLARI**ŞEKİL 1**

A = Düzeltilebilir uyum

5 B = Karşılaştırma Örneği 2

C = Örnek 1

D = Zaman (s)

10

15

20

25

ŞEKİL 1

